

УДК 541(64+14):547.391.1

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ

© 2011 г. О. Н. Третинников, В. В. Пилипенко, С. П. Фирсов

*Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси
220072 Минск, просп. Независимости, 68*

Поступила в редакцию 06.07.2010 г.
Принята в печать 17.11.2010 г.

Исследована фотоиндуцированная прививочная полимеризация на поверхности пленок ПЭ под действием наносекундных импульсов лазерного излучения. Прививку проводили из жидкой фазы, состоящей из акриловой кислоты с растворенным в ней фотоинициатором (бензофенон). Использовали импульсное лазерное излучение с длиной волны 355 нм, длительностью импульса 11 нс и частотой следования 10 Гц. Образование поверхностно-привитого полимера анализировали методами ИК-спектроскопии МНПВО и краевого угла смачивания. Установлено, что продолжительность облучения лазером, достаточная для эффективной модификации поверхности ПЭ привитой полиакриловой кислотой, составляет 0.5–1.0 с при плотности энергии лазерного импульса 200–500 мДж/см². При изменении плотности энергии за пределы этого диапазона эффективность реакции быстро понижается. Результаты по лазерной прививке сопоставлены с результатами прививки при экспонировании УФ-излучением с длиной волны 365 нм от лампы.

Метод фотоиндуцированной прививочной полимеризации на поверхности полимерных материалов основан на способности некоторых молекул (фотоинициаторов) при УФ-облучении отщеплять от полимера атомы водорода, создавая тем самым макрорадикалы, с которых в присутствии молекул мономера развивается рост привитых полимерных цепей. Основы метода были заложены в 1957–1959 гг. G. Oster [1, 2] и получили свое дальнейшее развитие в работах [3–8]. В настоящее время фотоиндуцированную прививочную полимеризацию на поверхности широко используют для модификации таких свойств полимерных материалов, как адгезия, трение, износостойкость, смачивание, окрашиваемость, проницаемость для жидкостей и газов, биоактивность и биосовместимость [9–13]. Новая, быстро развивающаяся область применений данного метода – химическое микроструктурирование поверхности для создания микрожидкостных и сенсорных устройств [14–16]. В этом случае путем УФ-экспонирования через фотомаску получают прививку, локализованную на микроразмерных участках поверхности. Все представленные в литературе работы по фотоиндуцированной прививочной полимеризации на поверхности выполнены с применением УФ-излучения лампы. Между тем известно, что применение лазеров для фотополимеризации в

объеме позволяет существенно ускорять процессы полимеризации [17], создавать структуры 3-D субмикронных размеров [18, 19]. Поэтому нельзя исключить, что прививочная фотополимеризация на поверхности при экспонировании лазерным излучением может иметь важные особенности и преимущества по отношению к экспонированию излучением лампы. Цель настоящей работы заключалась в исследовании фотоиндуцированной прививочной полимеризации акриловой кислоты на поверхности ПЭ под действием импульсного лазерного излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Промышленную пленку ПЭ высокого давления (ГОСТ 10354-82) толщиной 100 мкм очищали экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета в течение 8 ч. Акриловая кислота и бензофенон (“Sigma-Aldrich”, Германия) имели чистоту не менее 99%; их использовали без дополнительной очистки. Каплю акриловой кислоты с растворенным в ней фотоинициатором (бензофенон) наносили на пленку ПЭ и накрывали второй пленкой так, чтобы капля равномерно растеклась по всей поверхности пленок. Полученный “сэндвич” помещали между кварцевыми окнами и экспонировали УФ-излучением лазером или лампой. После этого пленки разъединяли, отмывали от остаточного мономера и гомополимера, который мог образоваться в процессе прививочной полимеризации.

E-mail: o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by (Третинников Олег Николаевич).

ции, дистиллированной водой при 60°C в течение 8 ч при интенсивном перемешивании с трехкратной заменой воды и сушили не менее 24 ч при комнатной температуре. При рассматриваемых в работе временах полимеризации (0.5–2.0 и 60–300 с для облучения лазером и лампой соответственно) реакционная среда после полимеризации сохраняла свою жидкую консистенцию, поэтому пленки не слипались и легко отделялись друг от друга. По мере увеличения времени полимеризации за пределы указанных максимальных значений реакционной среда постепенно превращалась в гель в результате развития процессов гомополимеризации. Хотя пленки при этом можно было разделить погружением в горячую воду, удаление с их поверхности гомополимера становилось проблематичным. В экспериментах с лазером использовали излучение с длиной волны 355 нм третьей гармоники импульсного Nd:YAG-лазера LQ929 (“SOLAR Laser Systems”, Беларусь). Единичный лазерный импульс имел энергию 320 мДж и длительность 11 нс. Частота следования импульсов составляла 10 Гц. Плотность энергии лазерного излучения варьировали путем изменения площади засветки образца с помощью собирающей линзы. В экспериментах с лампой использовали две спаренные ртутные лампы ДРТ-400 общей мощностью 800 Вт. Излучение на линии 365 нм выделяли с помощью полосового фильтра УФС-6, имеющего пропускание 53% на длине волны 365 нм. Концентрация фотоинициатора во всех случаях составляла 5%. Прививочную полимеризацию проводили при комнатной температуре.

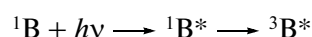
ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре “Nexus 670” (“Thermo Nicolet”, США) при спектральном разрешении 2 см⁻¹ и усреднении 256 сканирований в интервале 600–4000 см⁻¹. Для измерения ИК-спектров МНПВО использовали горизонтальную приставку МНПВО “Smart ARK” (“Thermo Spectra-Tech”, США) и серийный элемент МНПВО из кристалла ZnSe с углом отражения 45° к данной приставке. Статические углы смачивания для воды на поверхности исследуемых полимерных пленок измеряли проекционным методом. Каплю дистиллированной воды наносили на поверхность полимера шприцем и спустя 20–30 с измеряли краевой угол, среднее значение которого определяли по результатам обмера 7–10 капель на разных участках образца. Стандартное отклонение от среднего значения во всех случаях не превышало ±3 градуса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

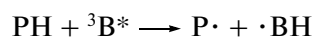
Процесс фотоиндуцированной прививочной полимеризации на поверхности полимерных ма-

териалов схематически представлен ниже. Облучение в полосе УФ-поглощения фотоинициатора вызывает переход фотоинициатора в возбужденное синглетное состояние с последующей интеркомбинационной конверсией в триплетное состояние. Фотоинициатор, находящийся в триплетном состоянии, при взаимодействии с субстратным полимером отрывает от него атом водорода, в результате чего на поверхности субстратного полимера образуется макрорадикал, с которого в присутствии молекул мономера развивается рост привитой цепи по механизму радикальной полимеризации. В данной работе субстратным и прививаемым полимером являются соответственно ПЭ и ПАК, а в качестве фотоинициатора используется бензофенон. Структура исходных компонентов и конечных продуктов реакции прививки также показана на схеме

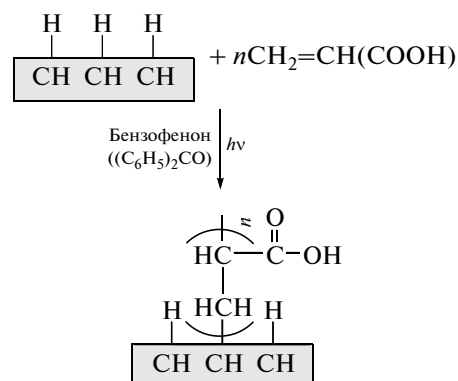
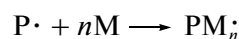
1. Активация фотоинициатора



2. Отрыв водорода от субстратного полимера



3. Прививочная полимеризация



Прививка на поверхности ПЭ из жидкой фазы акриловая кислота–бензофенон под действием УФ-излучения ртутной лампы была подробно изучена нами ранее [20]. Установлено, что процесс прививки наиболее эффективен при концентрации фотоинициатора 5 мас. % и температуре 25°C. При этом образцы экспонировались всем спектром излучения УФ-лампы. В настоящей работе с помощью фильтра выделяли линию испускания при 365 нм, чтобы проводить экспонирование лампой на длине волны, близкой к длине волны используемого лазерного излучения (355 нм). Прививочную полимеризацию исследовали на образцах в виде “сэндвича” из двух пленок ПЭ с тонким слоем реакционной смеси между ними. Соответственно при экспонировании УФ-излучением первая пленка была обращена

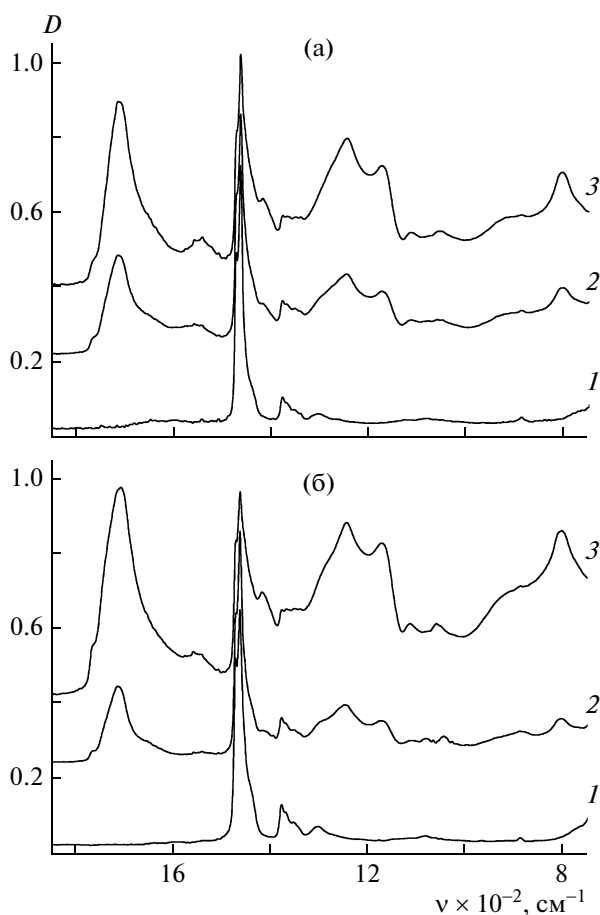


Рис. 1. ИК-спектры МНПВО исходных пленок ПЭ (1) и пленок ПЭ, модифицированных фотоиндуцированной прививочной полимеризацией акриловой кислоты (2, 3) при облучении лазером (а) в течение 0.5 (2) и 2 с (3) и облучении лампой (б) в течение 60 (2) и 180 с (3). Здесь и на рис. 2 плотность энергии лазерного импульса при лазерном облучении составляла 410 мДж/см².

непосредственно к УФ-источнику (верхняя), а вторая пленка экранировалась первой пленкой и слоем реакционной смеси (нижняя). Установлено, что из-за эффекта экранирования выход привитого полимера для нижней пленки на 10–15% ниже, а угол смачивания на 5–10% выше, чем для верхней пленки. При этом зависимости данных характеристик от условий полимеризации для обеих пленок совпадают. Поскольку анализ нижних и верхних пленок дал качественно идентичные результаты, то мы ограничимся рассмотрением результатов для верхних пленок.

На рис. 1а показаны ИК-спектры МНПВО в спектральном диапазоне 750–1850 см⁻¹ исходной пленки ПЭ и пленок ПЭ, модифицированных лазерно-индуцированной прививочной полимеризацией акриловой кислоты. Продолжительность лазерного облучения 0.5 и 2 с (т.е. на реакцион-

ную среду воздействовали 5 и 20 лазерными импульсами с длительностью 11 нс и частотой следования 10 Гц) и плотность энергии импульса 410 мДж/см². Спектр исходной пленки содержит характерную для ПЭ дуплетную полосу поглощения с максимумами при 1464 и 1475 см⁻¹, обусловленную деформационными колебаниями метиленовых групп [21]. Модификация пленки прививочной полимеризацией приводит к появлению в спектре полос поглощения при 1712, 1248, 1174, 910 и 806 см⁻¹. По своему положению, форме и соотношению интенсивностей эти полосы идентичны полосам поглощения полиакриловой кислоты (ПАК) [22], что свидетельствует об образовании поверхностно-привитого полимера. Перечисленные выше полосы поглощения в ИК-спектрах ПАК обусловлены валентными колебаниями групп С=О (1712 см⁻¹), С–О (1248 см⁻¹), С–С (1174 см⁻¹) и деформационными колебаниями групп О–Н и С–Н (910 и 806 см⁻¹) [22]. При увеличении продолжительности лазерного экспонирования от 0.5 до 2 с интенсивность полос ПАК по отношению к интенсивности полос ПЭ возрастает в результате роста количества привитого полимера. На рис. 1б представлены аналогичные спектральные данные для прививки под действием излучения УФ-лампы. Видно, что прививочная полимеризация имеет место и в этом случае. Однако время экспонирования, необходимое для образования привитого полимера, почти в 100 раз больше, чем в случае применения импульсного лазерного излучения. Отметим, что облучение пленок лазерным или ламповым УФ-излучением в отсутствие реакционной смеси в пределах использованных в работе времен экспонирования не вызывало изменений в их спектрах МНПВО.

На рис. 2 показаны зависимости количества привитого полимера G и краевого угла смачивания для воды θ на поверхности пленок ПЭ от времени экспонирования УФ-излучением лазера и лампы. Плотность энергии импульса при облучении лазером составляла 410 мДж/см². Количество привитого полимера определяли в относительных единицах из ИК-спектров МНПВО по формуле $G = A_{1712}/(A_{1712} + A_{1464})$, где A_{1712} и A_{1464} – интенсивность полосы ПАК при 1712 см⁻¹ и полосы ПЭ при 1464 см⁻¹ соответственно. На рис. 2а видно, что при лазерной полимеризации основное количество привитого полимера образуется в течение первой секунды УФ-облучения. При этом угол смачивания понижается с 93° до 46°, что обусловлено образованием на гидрофобной поверхности ПЭ привитых цепей гидрофильной ПАК. Увеличение длительности лазерного экспонирования от 1 до 2 с приводит к росту количества прививки лишь на 15% и относительно неболь-

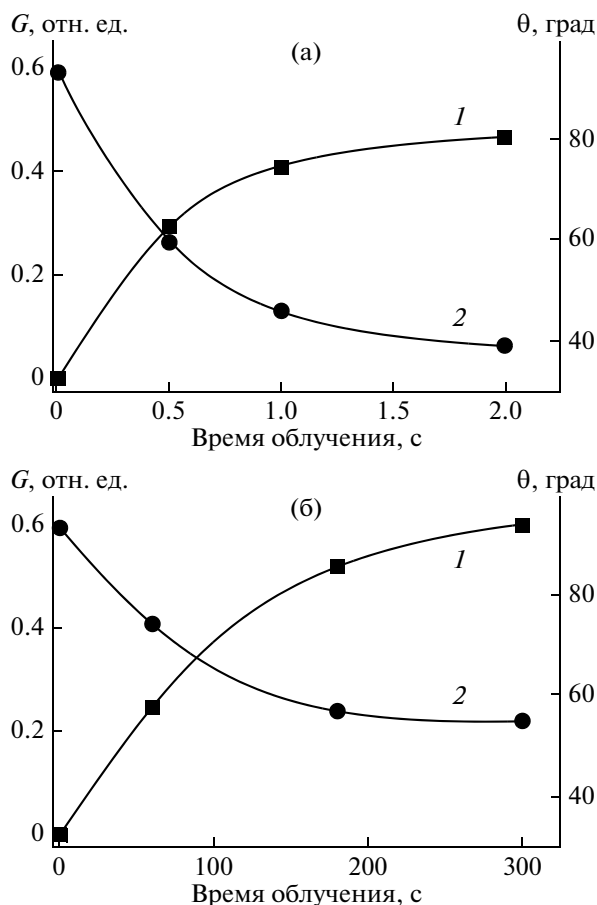


Рис. 2. Зависимость количества привитого полимера G (1) и краевого угла смачивания для воды θ на поверхности пленок ПЭ, модифицированных фотоиндуцированной прививочной полимеризацией акриловой кислоты (2), от времени экспонирования УФ-излучением лазера (а) и лампы (б).

шому уменьшению угла смачивания (с 46° до 39°). Аналогичные данные для прививки при облучении лампой представлены на рис. 2б. Видно, что образование привитого полимера протекает в этом случае в 100 раз медленнее, чем при облучении лазером. Интересно, что максимальный выход привитого полимера, достигаемый за счет увеличения времени УФ-экспонирования, при облучении лампой существенно больше, чем при облучении лазером ($G \approx 0.60$ и 0.46 соответственно). При этом улучшение смачивания поверхности водой (понижение θ) для прививки лампой существенно меньше, чем для прививки лазером ($\theta = 55^\circ$ и 39° соответственно). При облучении лазером поверхность при меньшем количестве привитого полимера смачивается лучше, чем при облучении лампой. Это означает, что при лазерном воздействии привитой полимер образуется в большей степени непосредственно на поверхности и покрывает ее равномерно, а при облучении

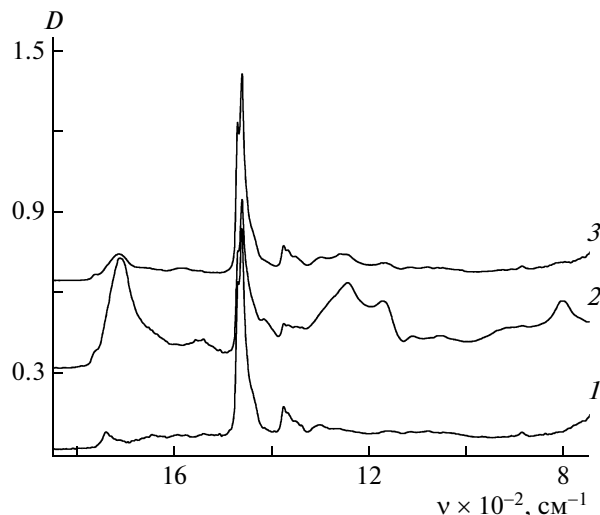


Рис. 3. ИК-спектры МНПВО пленок ПЭ, модифицированных фотоиндуцированной прививочной полимеризацией акриловой кислоты при облучении лазером с плотностью энергии лазерного импульса 50 (1), 410 (2) и 1630 мДж/см² (3) в течение 1 с.

лампой, наоборот, прививка в большей степени затрагивает приповерхностные области и имеет неоднородный характер. Можно предположить, что при длительности контакта пленки ПЭ с реакционной смесью при ламповой прививке $\sim 10^2$ с происходит сильное диффузионное проникновение мономера и инициатора вглубь пленки, смещая тем самым локализацию процесса прививки от поверхности в объем. Время контакта образца с реакционной смесью при лазерной прививке на два-три порядка меньше ($\sim 0.1-1.0$ с), вследствие чего заметной диффузии реагентов в полимер не наблюдается.

Кроме того, благодаря высокой энергии лазерного импульса в реакционной среде в течение наносекунд создается большая концентрация возбужденных молекул фотоинициатора. Это приводит к высокой поверхностной плотности образующихся центров роста полимерных цепей и соответственно к более равномерному покрытию поверхности привитым полимером.

Для выяснения влияния интенсивности лазерного излучения на эффективность фотополимеризации нами была исследована зависимость количества привитого полимера от плотности энергии лазерного импульса (E) в диапазоне $E \approx 10-10^3$ мДж/см² при длительности облучения 1 с (т.е. при экспонировании образца 10 импульсами с длительностью 11 нс и частотой следования 10 Гц). Количество привитого полимера, как и ранее, определяли из ИК-спектров МНПВО. На рис. 3 показаны ИК-спектры МНПВО пленок ПЭ, модифицированных прививочной полиме-

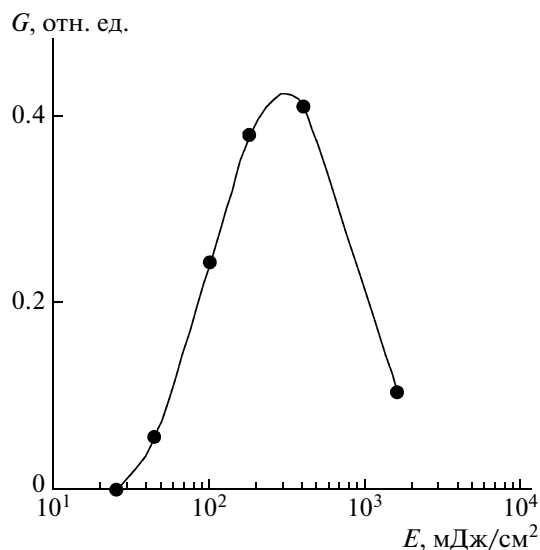


Рис. 4. Зависимость количества привитого полимера G , образующегося при длительности облучения лазером 1 с, от плотности энергии лазерного импульса E .

ризацией ПАК при облучении лазером с плотностью энергии лазерного импульса 50, 410 и 1630 мДж/см² в течение 1 с. Из сравнения интенсивностей полос поглощения привитого полимера следует, что в ряду трех различающихся по порядку величины значений E существенная прививка имеет место только в случае промежуточного значения (410 мДж/см²), а в случае крайних значений (50 и 1630 мДж/см²) она настолько мала, что едва обнаруживает себя в спектрах МНПВО.

Количественная зависимость G от E показана на рис. 4. Видно, что при $E < 30$ мДж/см² привитой полимер не образуется. При увеличении E за пределы данного порогового значения выход привитого полимера сначала быстро возрастает (достигая максимума при $E \approx 300$ – 400 мДж/см²), а затем быстро уменьшается, стремясь к нулю в области $E \approx 1000$ – 2000 мДж/см². Прививочная полимеризация инициируется за счет отрыва атомов водорода от макромолекул субстратного полимера под действием фотовозбужденных в триплетное состояние молекул бензофенона. Поэтому рост эффективности реакции при увеличении плотности энергии лазерного импульса в диапазоне 30–300 мДж/см² обусловлен повышением концентрации возбужденных молекул фотоинициатора вследствие роста интенсивности излучения. Резкое понижение эффективности реакции при увеличении E в интервале 400–2000 мДж/см² следует объяснить быстрым нарастанием процессов распада триплетных состояний фотоинициатора

в результате триплет-триплетной аннигиляции и/или двухфотонной ионизации [23].

Таким образом, по отношению к излучению лампы, применение импульсного лазерного излучения позволяет на два порядка уменьшить продолжительность фотоиндуцированной прививочной полимеризации, снизить распространение процесса прививки от поверхности вглубь субстратного полимера и получить более равномерное покрытие поверхности привитым полимером. Сильная нелинейная зависимость выхода привитого полимера от плотности энергии лазерного излучения открывает возможности для преодоления дифракционного предела при решении задач получения прививки на участках поверхности субмикронных размеров. В последующем представляет интерес изучить лазерную прививку при частотах следования импульсов лазерного излучения, существенно превышающих частоту 10 Гц, использованную в настоящей работе. Не исключено, что это позволит получить эффективную модификацию поверхности привитым полимером за время лазерного экспонирования ≤ 0.1 с.

Авторы выражают благодарность С.А. Загорской за помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Oster G., Shibata O. // J. Polym. Sci. 1957. V. 26. № 113. P. 233.
- Oster G., Oster G.K., Moroson H. // J. Polym. Sci. 1959. V. 34. № 127. P. 671.
- Качан А.А., Шрубович В.А. Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров. Киев: Наукова думка, 1973.
- Tazuke S., Kimura H. // Makromol. Chem. 1978. V. 179. № 11. P. 2603.
- Ogiwara Y., Kanda M., Takumi M., Kubota H. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1981. V. 19. № 9. P. 457.
- Allmer K., Hult A., Rånby B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 11. P. 2099.
- Rånby B. // Polym. Eng. Sci. 1998. V. 38. № 8. P. 1229.
- Rånby B., Yang W.T., Tretinnikov O. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1999. № 1–4. V. 151. P. 301.
- Borchering H., Hicke H.G., Jorcke D., Ulbricht M. // Desalination. 2002. V. 149. P. 297.
- Khaldi O.E., Lecamp L., Lebaudy P., Bunel C., Alexandre S. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 92. № 5. P. 2803.
- Moro T., Kawaguchi H., Ishihara K., Kyomoto M., Karita T., Ito H., Nakamura K., Takatori Y. // Biomaterials. 2009. V. 30. № 16. P. 2995.
- Lee W., Lee T.G., Koh W.G. // J. Ind. Eng. Chem. 2007. V. 13. № 7. P. 1195.

13. Zhao Y.H., Zhu X.Y., Wee K.H., Bai R. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 7. P. 2422.
14. Peterson D.S., Rohr T., Svec F., J. Fréchet J.M. // Anal. Chem. 2003. V. 75. № 20. P. 5328.
15. Wang Y., Lai H.H., Bachman M., Sims C.E., Li G.P., Albritton N.L. // Anal. Chem. 2005. V. 77. № 23. P. 7539.
16. Lee W., Choi D., Lee Y., Kim D.N., Park J., Koh W.G. // Sensors Actuators B. 2008. V. 129. № 2. P. 841.
17. Decker C., Moussa K. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 12. P. 4455.
18. Kawata S., Sun H.B., Tanaka T., Takada K. // Nature. 2001. V. 412. P. 697.
19. Maruo S., Ikuta K. // Sensors Actuators. A. 2002. V. 100. № 1. P. 70.
20. Третьяков О.Н. // Вести НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2010. № 4. С. 66.
21. Krimm S., Liang C., Sutherland G. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. P. 549.
22. Patel M.M., Smart J.D., Nevell T.G., Ewen R.J., Eaton P.J., Tsibouklis J. // Biomacromolecules. 2003. V. 4. № 5. P. 1184.
23. Elisei F., Favaro G., Gorner H. // J. Photochem. Photobiol. A. 1991. V. 59. № 2. P. 243.