

Н. Н. СТЕФАНОВИЧ, В. А. РАДЦИГ, А. И. ВИЛЕНСКИЙ,
Т. Н. ВЛАДЫКИНА, Н. А. КРОВОТА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДОМ Э.П.Р.

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 I 1971)

Обработка политетрафторэтилена (ПТФЭ) в тлеющем разряде является одним из способов модифицирования его поверхности. После обработки поверхность становится гидрофильной, адгезионно-активной и приобретает способность инициировать привитую полимеризацию виниловых мономеров⁽¹⁾. Известна прививка мономеров на γ -облученный ПТФЭ под влиянием перекисных радикалов⁽²⁾. В литературе описан способ получения привитых сополимеров ПТФЭ с метилметакрилатом (ММА) после активирования его поверхности в тихом электрическом разряде⁽³⁾. Однако свободные радикалы в этом случае не обнаружены. Свободные радикалы были зарегистрированы при обработке различных веществ и полимеров высокочастотным разрядом от генератора «Тесла»⁽⁴⁻⁶⁾, а также в результате обработки поверхности ПТФЭ и полиэтилена инертными газами, активированными в разряде⁽⁷⁾. После обработки в тлеющем разряде нами были обнаружены свободные радикалы, стабильные при комнатной температуре в течение длительного времени⁽⁸⁾. В работе⁽⁹⁾ высказано предположение, что именно с наличием свободных радикалов связан рост адгезионной активности пленки ПТФЭ.

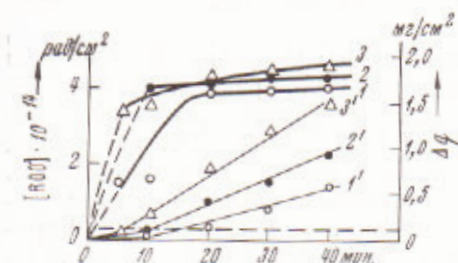


Рис. 1. Накопление перекисных радикалов в ПТФЭ (1, 2, 3) и потеря в весе (1', 2', 3') при обработке его в тлеющем разряде в зависимости от продолжительности обработки при различных плотностях тока (ма/см²): 1 — 0,4; 2 — 0,6; 3 — 0,8

В настоящей работе методом э.п.р. исследована природа свободных радикалов, кинетика их образования в зависимости от режима обработки в тлеющем разряде, их устойчивость и реакционная способность.

Экспериментальная часть

Для работы использовали ПТФЭ в виде промышленной пленки толщиной 10, 25 и 50 μ , с кристаллическостью 80%. Обработку вели непосредственно в плазме тлеющего разряда постоянного тока при напряжении 700—1000 в и давлении в системе 0,5 тор. После обработки пленку помещали в стеклянную ампулу для регистрации сигнала э.п.р. Регистрацию спектров поглощения э.п.р. производили на стандартном спектрометре ЭПР-2 ИХФ при температуре 77 или 300° К. В качестве стандарта для измерения концентрации радикалов использовали аланин.

Спектр э.п.р. имеет форму, характерную для перекисных радикалов⁽¹⁰⁾. Так как обработке в разряде подвергается поверхностный слой

полимера, то удобно пользоваться «поверхностной» концентрацией радикалов, выраженной числом радикалов на 1 см^2 . Предельная концентрация радикалов составляла $10^{14} - 10^{15} \text{ рад/см}^2$. На рис. 1 показано накопление радикалов и потеря веса образцом в зависимости от длительности обработки при разных плотностях тока. Эти зависимости идентичны для пленок разной толщины (10, 25 и 50 μ). Кривые накопления радикалов характеризуются насыщением. Предельные концентрации не зависят от толщины пленок, следовательно, накопление радикалов происходит в поверхностном слое образца. Оценка глубины этого слоя была произведена из сопоставления интенсивностей сигнала перекисных радикалов в γ -облученных и обработанных в разряде образцах ПТФЭ. Сравнение проводилось на образцах, концентрации радикалов в которых соответствовала предельной. На рис. 2 показана кривая накопления перекисных радикалов при γ -облучении. Облучение проводили при $\sim 300^\circ \text{K}$ в вакууме. Мощность дозы 200 рад/сек. Перед измерением радикалы переводили в перекисную форму. Величина предельной концентрации составляла $1 \cdot 10^{19} \text{ рад/см}^2$.

При условии, что распределение радикалов в γ -облученной пленке равномерно по толщине образца, а предельные концентрации перекисных радикалов для γ -облученной и обработанной в разряде пленок одинаковы, интенсивность сигнала (при одинаковой площади образцов) пропорциональна толщине слоя, в котором распределены радикалы. Сравнение было проведено на пленках трех толщин — 10, 25 и 50 μ . Толщина слоя, оцененная таким образом, составляет $\sim 0,3 \mu$. Толщину этого слоя также можно оценить из сопоставления кривых накопления радикалов и кривых потери веса (рис. 1), предполагая, что глубина стравливания при достижении предельной концентрации радикалов соответствует толщине слоя, в котором распределены радикалы. Толщина слоя, определенная этим способом для разных плотностей тока, составляет $\sim 0,3 \mu$. Таким образом, оба способа дают одинаковые значения толщины поверхностного слоя. Нужно, однако, отметить, что точность определения невелика.

На рис. 3 показано изменение концентрации радикалов при прогреве обработанных в разряде образцов (опыты проведены на 10 μ пленке). Образцы ПТФЭ после обработки в разряде прогревали при различных температурах в течение 15 мин. на воздухе и затем измеряли количество оставшихся перекисных радикалов. Кривая гибели при прогреве в вакууме имеет аналогичный характер. Увеличение длительности прогрева при данной температуре не приводит к дальнейшему уменьшению количества радикалов. Это характерно для «ступенчатой» кинетики реакции рекомбинации радикалов в твердой фазе (11).

Обнаруженные методом э.п.р. перекисные радикалы являются продуктом реакции первичных радикалов, образующихся при обработке в разряде, с кислородом воздуха. О первичных радикалах можно судить по спектрам э.п.р. образцов ПТФЭ после прогрева в вакууме. По данным (12) при прогреве в вакууме до $t = 150^\circ \text{C}$ перекисные радикалы, полученные из серединных фторалкильных радикалов, теряют кислород и переходят в исходный фторалкильный радикал. Спектр э.п.р. прогретого при 150° после обработки в разряде образца, записанный при комнатной температуре, характерен для фторалкильных радикалов $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2-$ (13). Наряду с серединными радикалами при обработке в разряде должно происходить образование концевых радикалов вследствие деструкции полимерных цепей, на что указывает потеря в весе и выделение низкомолекулярных продуктов. Ниже приведены результаты анализа продуктов деструкции ПТФЭ в разряде методом и.-к. спектроскопии (прибор UR-20).

Частота, см^{-1}	1028	1100	1160	2200	1930—1960
Отнесение (14)	SiF_4	C_2F_4	C_2F_2	CF_4	COF_2

Полоса $1930-1960 \text{ см}^{-1}$ наблюдается только при обработке на воздухе. Остальные полосы проявляются и при обработке в аргоне, но при об-

работке на воздухе они выражены более четко, что связано с более интенсивной деструкцией в этом случае. Образование COF_2 происходит при

Таблица 1

Изменение интенсивности сигнала перекисных радикалов в обработанной в разряде пленке ПТФЭ в результате химических реакций,

№ п.п.	Реагент	Продолжительность, сутки	Интенсивность сигнала, % от начальной
1	ММА, комп. т-ра	1	77
2	ММА, комп. т-ра	5	55
3	ММА, 80% в бензоле, 80° С	6 час.	1
4	Бензол, 80° С	6 час.	56
5	1% спиртовой раствор гидрохинона	1	87
6	То же	3	78
7	Эпоксидная смола ЭД-5 с ПЭПА	—	90

окислении C_2F_4 , который является основным продуктом разложения ПТФЭ в тлеющем разряде (¹⁴). Обнаружение SiF_4 подтверждает образование средних радикалов вследствие отрыва фтора от главной цепи и его последующей реакции со стеклом разрядной камеры. Таким образом, при действии тлеющего разряда на ПТФЭ, так же как и при γ -облучении, происходит образование двух типов радикалов — фторалкильных средних и концевых.

При прогреве образца, обработанного в разряде ПТФЭ до $t = 250^\circ \text{C}$ как на воздухе, так и в вакууме, возникает симметричный синглет с $g = 2,003$ и шириной между точками максимального наклона 6,6 эрст.

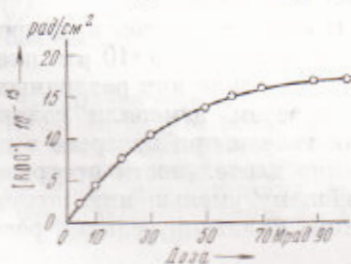


Рис. 2. Накопление перекисных радикалов при γ -облучении ПТФЭ

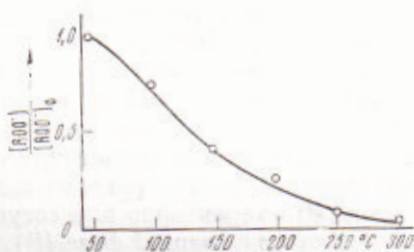


Рис. 3. Гибель перекисных радикалов на воздухе в зависимости от температуры прогрева

Форма спектра не зависит от температуры измерения ($77-300^\circ \text{K}$), и сигнал обратимо уширяется при напуске кислорода. При прогреве до 300°K на воздухе интенсивность синглета увеличивается, а поверхность образца темнеет. По-видимому, сигнал обусловлен продуктами карбонизации (¹⁵), образующимися в обработанном поверхностном слое ПТФЭ после прогрева. Методом и.к. спектроскопии в образце обнаружены двойные связи (полоса 1720 см^{-1}).

Ранее было показано, что обработанная в разряде пленка обладает высокой адгезионной активностью и способна инициировать привитую полимеризацию (^{1, 9}). В связи с этим была исследована роль перекисных радикалов в этих процессах. Для этого изучали изменение интенсивности сигнала перекисных радикалов обработанной в разряде пленки ПТФЭ в результате реакций с мономером (ММА), ингибитором (гидрохинон) и эпоксидной смолой. Пленку после обработки в разряде погружали в исследу-

дуемое вещество и выдерживали в течение определенного времени. В опытах с эпоксидной смолой последнюю в смеси с отвердителем наносили на поверхность пленки. Количество радикалов определяли до и после реакции. Результаты приведены в табл. 1. При реакции с ММА образуется привитой сополимер. Наличие привитого ПММА контролировали методом и.к. спектроскопии по полосе поглощения 1730 см^{-1} . Предварительная обработка пленки спиртовым раствором гидрохинона предотвращает привитую полимеризацию. Количество привитых цепей, подсчитанное на основании данных по молекулярному весу и количеству привитого полимера, совпадает по порядку величины с количеством погибших радикалов (табл. 2).

Полученные результаты указывают на участие перекисных радикалов в изученных реакциях.

Авторы приносят благодарность П. Я. Глазуну за γ -облучение образцов ПТФЭ.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 I 1974

Таблица 2

Сопоставление количества образовавшихся привитых цепей и погибших при прививке радикалов *

Условия прививки	Число привитых цепей на 1 см^2	Число погибших радикалов на 1 см^2
50% ММА в бензоле	$4,2 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{14}$
100% ММА	$1,33 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$

* Прививка проводилась в запаянных ампулах в воздушной атмосфере при $t = 80^\circ\text{C}$.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Стефанович, Н. А. Кротова, Исследования в области поверхностных сил, «Наука», 1967, стр. 448. ² З. А. Синицына, Ю. Д. Цветков и др., ДАН, 129, № 3, 631 (1959). ³ В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Т. М. Бабчиничер, ДАН, 151, № 6, 1332 (1963). ⁴ С. Н. Bamford, A. D. Jenkins, J. C. Ward, Nature, 186, 712 (1960). ⁵ С. Н. Bamford, J. C. Ward, Polymer, 2, № 3, 277 (1961). ⁶ А. И. Михайлов, И. С. Гапонова, Я. С. Лебедев, ДАН, 164, 140 (1965). ⁷ H. Schonhorn, R. N. Hansen, J. Appl. Polymer Sci., 11, № 8, 1481 (1967). ⁸ N. A. Krotova, N. N. Stefanovich, Ber. V Intern. Kongr. f. grenzfläch. Stoffe, 2, Barselona, 1968. ⁹ Н. Н. Стефанович, А. И. Виленикий и др., Тр. II Всесоюз. симп. по механохимии и механоэmissions твердых тел, Фрунзе, 1969. ¹⁰ Ю. Д. Цветков, Н. Н. Вубнов и др., ДАН, 122, № 6, 1053 (1958). ¹¹ А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Вубен, Кинетика и катализ, 5, 1020 (1964). ¹² T. Matsugashita, K. Shinohara, J. Chem. Phys., 35, 1652 (1961). ¹³ J. H. Golden, J. Polymer Sci., 45, 534 (1960). ¹⁴ E. Mathias, G. H. Miller, J. Phys. Chem., 71, 2671 (1967). ¹⁵ Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение ЭПР в химии, Новосибирск, 1962.