

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

## СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 8

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.238

#### ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

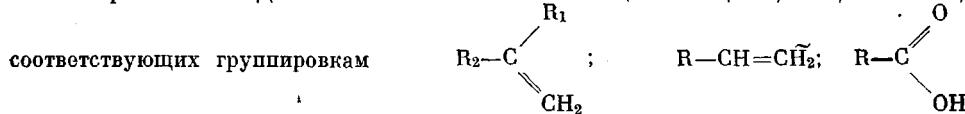
*В. И. Веттеренъ, И. Н. Новак, А. Чмель*

Из ИК-спектров пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения определены концентрации продуктов деструкции, образующихся в пленках полиэтилена и полипропилена при приготовлении их из расплава. Найдено, что количество продуктов деструкции на поверхности пленок по крайней мере на порядок превышает их число во внутренних областях. Оценена толщина деструктированного слоя.

В последнее время появился ряд работ, в которых с помощью различных экспериментальных методов делаются попытки изучения структуры поверхностных слоев полимеров [1, 2]. Большие возможности в этом отношении открывает метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в ИК-области. С его помощью можно получить спектры тонкого поверхностного слоя полимера, которые, как известно, являются богатым источником информации о строении тела на молекулярном уровне. Цель данной работы — применение метода НПВО для определения степени деструкции поверхности полимерных пленок полиэтилена и полипропилена. Пленки этих полимеров обычно приготавливаются из расплавов и в процессе изготовления подвержены воздействию механических напряжений и высокой температуры. Можно предполагать, что эти факторы должны в первую очередь оказывать влияние на поверхность пленок.

Измерение проводили на образцах изотактического полипропилена (ИПП) и полиэтилена низкого давления (ПЭНД). Образцы готовили из порошков или гранул путем прессования под давлением 50 ат при 150—160° для ПЭНД и 180—190° для ИПП. Кроме того, были использованы образцы из пленок ИПП и ПЭНД, выпускаемых промышленностью. Спектры снимали на решеточном ИК-спектрофотометре DS-403G. Для получения спектров НПВО поверхности полимеров использована приставка НПВО-1, помещаемая в кюветное отделение спектрофотометра. Точность записи спектров составляет 0,3%. Углы падения света на образец отсчитывали с точностью не выше 0,2°. Такой точности достаточно для получения оптических постоянных из спектра НПВО [3, 4]. Измерения в поляризованном свете проведены с помощью поляризатора с селеновыми пластинами (степень поляризации 97—98%). При записи спектров НПВО свет всегда был поляризованный перпендикулярно плоскости падения на образец, что позволяло применить более простые формулы для расчета оптических постоянных. Вычисления проведены на ЭВМ БЭСМ-4.

Измерения в ПЭНД выполнены на полосах поглощения 890, 910, 1710, 1740 см<sup>-1</sup>,



$\begin{array}{c} O \\ \diagup \\ R_1-C \\ \diagdown \\ O-R_2 \end{array}$  [5]. В ИПП использованы полосы 1710 и 1740 см<sup>-1</sup>. Отнесение этих полос такое же, как в ПЭНД [6, 7]. Отмеченные соединения образуются при цепных реакциях деструкции полимеров, вызванных механическими напряжениями или действием высоких температур [6, 7]. Концентрацию указанных группировок в полимере определяли из интенсивности полос поглощения; коэффициенты мольного поглощения взяты из [5, 6].

Для определения концентрации продуктов деструкции во внутренних областях образца снимали спектры пропускания. На рис. 1 приведена полученная из этих спектров зависимость оптической плотности  $D$  полосы 910 см<sup>-1</sup> от толщины образца  $d$  для пленки полиэтилена. Оптическую плотность вычисляли по базисной линии,

проводимой между точками 870 и 930  $\text{см}^{-1}$ . Видно, что указанная зависимость не соответствует закону ЛамBERTA — Бера

$$D = kcd = 4\pi\kappa v d \quad (1)$$

Здесь  $k$  — мольный коэффициент погашения;  $c$  — концентрация;  $\kappa$  — показатель поглощения;  $v$  — частота падающего света. Экспериментальные данные укладываются на прямую, не идущую в начало координат при стремлении к нулю толщины образца. Такое отклонение от закона ЛамBERTA — Бера не может быть отнесено за

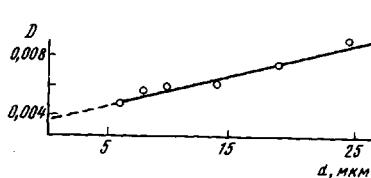


Рис. 1

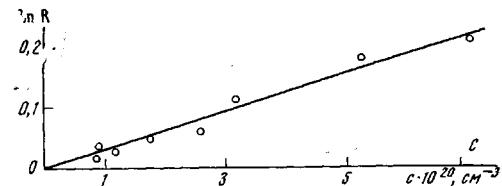


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость оптической плотности полосы 910  $\text{см}^{-1}$  от толщины пленки полиэтилена

Рис. 2. Зависимость  $\ln R$  в спектре НПВО на частоте 910  $\text{см}^{-1}$  от концентрации *n*-гептена-1 в  $\text{CCl}_4$ ; угол падения  $38^\circ$ , критический угол  $34^\circ$

счет потерь на отражение, так как оптическая плотность бралась по базисной линии. В самом деле, вклад отражения составляет

$$\Delta R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} - \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}, \quad (2)$$

где  $R$  — коэффициент отражения;  $n$  — показатель преломления. При подстановке в уравнение (2) значения  $\kappa$ , измеренного при пропускании и  $n = 1,3-1,5$ , получаем, что потери на отражение пренебрежимо малы —  $\Delta R < 2 \cdot 10^{-4}$ . Отклонение от закона ЛамBERTA — Бера объясняется тем, что, как будет показано ниже, в тонком поверхностном слое содержится большее число продуктов деструкции, чем внутри образца, т. е.  $c_{\text{пов}} \gg c_{\text{вн}}$ . Тогда можно записать

$$D = 2kc_{\text{пов}}d_2 + kc_{\text{вн}}(d - 2d_2) \quad (3)$$

( $d_2$  — толщина поверхностного деструктивного слоя).

Из уравнения (3) следует, что при стремлении толщины  $d$  к нулю оптическая плотность стремится к конечной величине:  $D' = 2(c_{\text{пов}} - c_{\text{вн}})kd_2$ . Теперь можно оценить концентрацию продуктов разрушения во внутренней области полимера, а именно:  $c_{\text{вн}} = (D - D') / kd$ . Из данных рис. 1 получаем  $c_{\text{вн}} = 0,8 \cdot 10^{19}$ . Отметим, что величину  $c_{\text{вн}}$  можно найти без построения графика, если измерить оптимальную плотность достаточно толстого образца (т. е. такого, для которого  $D \gg D'$ ).

Количественные данные о концентрации продуктов деструкции в поверхностном слое были получены из спектров НПВО. Для предварительных оценок был приготовлен ряд растворов различной концентрации *n*-гептена-1 в  $\text{CCl}_4$ . Молекула данного соединения имеет группу  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  и может служить моделью деструктированной цепи полиэтилена. Были сняты спектры НПВО этих растворов и построена зависимость  $\ln R = f(c)$  (рис. 2). Воспользовавшись рис. 2 как калибровочным, по измеренному значению  $R$  полиэтилена была оценена поверхностная концентрация винильных групп.

Оказалось, что  $c_{\text{пов}} \cdot 10^{19} = 21, 31, 19$  и  $25 \text{ см}^{-3}$  по модельному соединению, из расчета модели с поглощающими слоями при  $d_2 \approx 0,15$  и  $d_3 \approx 2 \text{ мкм}$  и по методу [3] соответственно. Как видно, поверхностная концентрация значительно превышает объемную.

Описанный метод дает лишь грубую оценку, так как обладает рядом существенных недостатков: различные контакта с элементом НПВО для жидкости и полимера, несовпадение их показателей преломления. Кроме того, поверхностный слой полимерной пленки может быть неоднородным в пределах глубины проникновения света, что также снижает точность измерений с помощью калибровочного графика. Для получения более достоверных сведений нами была рассчитана модель поверхностной структуры полимера, приведенная на рис. 3. Поперечное сечение пленки представляется в виде двух слоев с различной концентрацией продуктов разрыва связей, лежащих на полу бесконечной подложке IV, причем толщина слоя III —  $d_3$  задается глубиной проникновения света в образец  $d_{\text{вн}}$ . Сняв спектры нарушенного отражения не менее чем при пяти углах падения, можно определить пять параметров модели —  $\kappa_2, \kappa_3, n_2, n_3, d_2$ , где индекс указывает на принадлежность тому или иному слою

(рис. 3), если решить следующую систему уравнений:

$$R_j^{\text{эксп}}(\theta_j) - R_j^{\text{расч}}(\theta_j) = 0; \quad j = 1, 2, \dots, 5, \quad (4)$$

в которой

$$R_j^{\text{расч}} = r_j r_j^*; \quad r_j = \frac{r_{12} + r_{23} e^{i\phi}}{1 + r_{12} r_{23} e^{i\phi}}$$

Здесь  $r_{12}$  и  $r_{23}$  — коэффициенты отражения на границах раздела слоев I-II и II-III соответственно, определяемые известными формулами Френеля;  $r_j^*$  — величина, комплексно сопряженная с  $r_j$ ;  $\phi$  — изменение фазы при прохождении слоя II падающей волной. Мы не приводим подробных выражений для коэффициентов отражения  $R_j^{\text{расч}}$  из-за громоздкости и плохой обозримости; они рассмотрены в работе [8]. Система (4) решалась численно с помощью ЭВМ. Пример спектров отражения и вычисленных по ним  $\chi_2$  и  $\chi_3$  представлен на рис. 4.

Толщина поверхностного слоя  $d_2$  оказалась равной  $0,15 \pm 0,05 \text{ мкм}$ . Сразу укажем на хорошее согласие полученных результатов с измерениями пленок при пропускании. Действительно, подставив в левую часть соотноше-

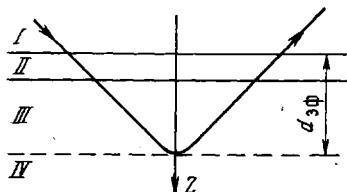


Рис. 3

Рис. 3. Модель поверхностной структуры полимера

Рис. 4. Спектры НПВО полиэтилена при углах падения от  $35^\circ$  (1) до  $40^\circ$  (2) с интервалом  $0,5^\circ$  (а); рассчитанный показатель поглощения для слоев II (1) и III (2) (б)

ния (1) величину  $D'$ , полученную экстраполяцией прямой, для слоя толщиной  $0,15 \text{ мкм}$  получаем  $c_{\text{пов}} = 2,7 \cdot 10^{20}$ , что в пределах ошибок совпадает с результатом расчета модели слоев. Интенсивность падающей волны экспоненциально спадает по мере удаления от поверхности

$$E^2 = E_0^2 e^{-2z/d_{\text{аф}}} \quad (5)$$

( $E_0$  и  $E$  — амплитуды падающей волны и волны в образце соответственно) и уменьшается в  $e$  раз на глубине

$$d_{\text{аф}} = \frac{\lambda}{4\pi} \left[ \frac{\chi_3^2 - n_3^2 - n_1^2 \sin^2 \theta + \sqrt{4n_3^2 \chi_3^2 + (n_3^2 - \chi_3^2 + n_1^2 \sin^2 \theta)^2}}{2} \right]^{-1/4} \quad [9] \quad (6)$$

В уравнении (6) учтено, что при наличии поглощающей пленки на поглощающей подложке глубина проникновения света в образец определяется свойствами подложки [10]. В нашей модели можно считать  $d_{\text{аф}} \approx d_3 \approx 2 \text{ мкм}$ . В пределах  $d_{\text{аф}}$  концентрация продуктов деструкции меняется не слишком сильно, что дает возможность применить для расчета более простой метод, основанный на ряде преобразований формул Френеля, т. е. предполагающий однородность исследуемого материала на глубину  $d_{\text{аф}}$  [3]. Этот метод требует съемки спектров НПВО под двумя углами падения в свете, поляризованном перпендикулярно плоскости падения. Как и следовало ожидать, величина концентрации оказалась лежащей в границах значений, рассчитанных по модели слоев. Это свидетельствует о пригодности метода [3] для получения надежных данных о деструкции поверхностных областей полимеров. Основным его преимуществом является ничтожное количество машинного времени на обработку спектра по сравнению с расчетом модели слоев. Поэтому в дальнейшем для расчета концентраций химических группировок мы пользовались этим методом.

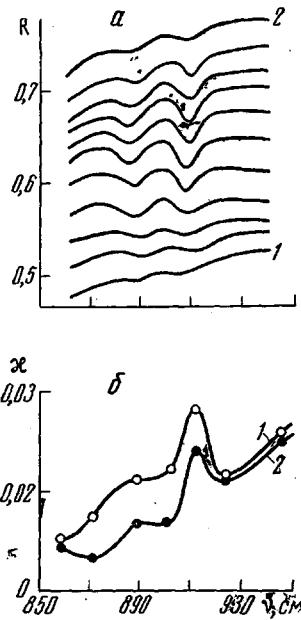


Рис. 4

**Измерение концентрации продуктов разрыва связей в пленках полиэтилена и полипропилена**

Полимер	Индекс расплава, г/10 мин.	Число групп $\text{CH}_3$ на $10^{-3}$ атомов	Химическая группировка	$c \cdot 10^{-19}, \text{ см}^{-3}$		$c_{\text{нов}}/c_{\text{об}}$
				объемная	поверхностная	
ПЭНД, переплавленный из порошка	2,27	0,4	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,8	25	31
ПЭНД, переплавленный из гранул	1,23	1,6	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H}_2)=\text{CH}_2$	0,4	10	25
ПЭНД, переплавленный из гранул	1,23	1,6	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H}_2)=\text{CH}_2$	0,7 0,3	17 14	24 47
ПЭНД промышленного производства (СССР)	2,51	1,03	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ $\text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}$	1,1 0,01 0,35	36 5 14	33 50 40
ИПП промышленного производства	1,6	—	$\text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^2$	0,27	10	37

Определение объемной и поверхностной концентраций продуктов деструкции было выполнено для большого числа пленок отечественного и иностранного производства. Некоторые из полученных результатов приведены в таблице. Во всех случаях концентрация этих продуктов по крайней мере на порядок превышает их концентрацию в объеме пленки. Таким образом, пленки полиэтилена и пропилена, полученные из расплава, всегда обладают сильно деструктированной поверхностью, вблизи которой содержится большое число макромолекул с  $\text{C}=\text{C}$ - и  $\text{C}=\text{O}$ -связями.

Можно полагать, что применение описанных вариантов получения количественных данных из ИК-спектров НПВО окажется полезным и при решении других задач, связанных с изучением поверхностной структуры полимеров (например, состояние кристаллизации, течение окислительных процессов, поворотная изомерия и др.). Однако необходимо подчеркнуть, что в связи с сильной зависимостью рассчитываемых величин от приборных ошибок [3, 4, 10] получение надежной количественной информации методом НПВО возможно лишь при обеспечении условий прецизионных измерений спектров.

Авторы благодарны С. Н. Журкову за полезные обсуждения и А. Л. Гольденбергу за предоставление модельных соединений.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
6 III 1972

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Сб. Поверхностные явления в полимерах, под ред. Ю. С. Липатова, «Наукова думка», 1970.
2. П. К. Царев, Диссертация, 1971.
3. J. Fahgenfort, W. M. Visser, Spectrochim. acta, 18, 9, 1962.
4. В. М. Золотарев, Диссертация, 1966.
5. F. M. Rugg, T. T. Smith, R. C. Bacon, J. Polymer Sci., 13, 535, 1954.
6. А. Л. Гольденберг, Л. И. Тарутина, Г. П. Фрадкина, Сб. Молекулярная спектроскопия, ЛГУ, 1960, стр. 118.
7. С. И. Велиев, В. Е. Корсуков, В. И. Веттегренъ, Л. Ф. Шалаева, И. И. Новак, Механика полимеров, 1971, 387.
8. Л. М. Бреходских, Волны в слоистых средах, Изд-во АН СССР, 1957.
9. К. Шеффер, Теоретическая физика, т. III, ч. 2, ОНТИ, 1938.
10. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», 1970, стр. 53.