УДК 541.64:543.422.4:537.523/527

ИЗМЕНЕНИЯ ИК-СПЕКТРОВ ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОЙ БОМБАРДИРОВКИ И ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

М. Э. Борисова, С. Н. Койков, В. Е. Корсуков, С. Н. Рубцов

В последнее время повысился интерес к исследованию тех изменений, которые происходят в полимерных пленках под действием газового разряда и бомбардировки заряженными частицами средних энергий. Эти исследования направлены не только на выяснение причин разрушения полимерных диэлектриков под действием частичных разрядов, но связаны также с возможностью модификации (обработки) поверхности полимеров и их зарядки (получения электретов) при бомбардировке заряженными частицами и воздействии разрядов.

В данной работе исследовано изменение интенсивности ряда полос в ИК-спектре полиэтилена (ПЭ) в результате воздействия газового разряда и электронной бомбардировки.

Пленки ПЭ подвергали воздействию газового разряда при атмосферных условиях в воздушном зазоре шириной 1 *мм* между двумя стеклянными пластинками толщиной по 1,3 *мм* при напряжении на электродах (прижатых к наружной поверхности пластин) $U=9{,}5$ *кв* частотой 50 *гц*. Другие образцы пленок ПЭ не подвергали бомбардировке пучком электронов в вакууме (10^{-5}–10^{-6} *тор*) при энергии электронов от 500 до 2000 *эв* и плотности тока на мишень 5 *мка/см*^{2}. Все исследования выполняли для ориентированных пленок ПЭ низкого давления толщиной 7–9 *мкм* при степени вытяжки 5,5. Применяли спектрофотометр высокого разрешения DS-403G с дифракционной решеткой для регистрации спектров пропускания в области 200–4000 *см*$^{-1}$, а также приставку фирмы ГОМЗ для исследования приповерхностных изменений – регистрации спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО).

Было обнаружено и исследовано изменение интенсивности полосы поглощения 910 *см*$^{-1}$, относящейся к внеплоскостным деформационным колебаниям связи CH в винильной группировке $RCH{=}CH_2$, полос при 1710 и 1740 *см*$^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям связи C–O в кислотной и альдегидной группе соответственно, и, наконец, полосы поглощения при 3360 и 3440 *см*$^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям группы OH.

Из рис. 1 видно, что количество групп $RHC{=}CH_2$ медленно уменьшается, тогда как количество кислородсодержащих групп растет, стремясь к насыщению при времени $t=10$ час. (на рисунке не приведены зависимости $D=f(t)$ для полос 1740 и 3440 *см*$^{-1}$, так как они аналогичны данным для полос 1710 и 3360 *см*$^{-1}$). Установлено, что величина оптической плотности на участке насыщения зависит от энергии электронов: для кислородсодержащих групп до энергии 500 *эв* не наблюдается практически никаких изменений D, а начиная с 750 *эв* величина D монотонно возрастает с увеличением энергии (рис. 2).

Зависимость оптической плотности полосы 1710 *см*$^{-1}$ от времени воздействия газового разряда (при величине тока разряда 5–7 *мка/см*^{2}) также характеризуется кривой с насыщением (рис. 3), однако величина оптической плотности на участке насыщения на порядок выше, чем при электронной бомбардировке. В то же время оптическая плотность полос, относящихся к гидроксильным группам, увеличилась всего лишь до значений $D_{3360}=5{,}2\cdot10^{-2}$, $D_{3440}=4{,}6\cdot10^{-2}$, что по порядку величин соответствует изменениям при электронной бомбардировке.

Метод НПВО регистрирует изменения в ИК-спектре пленок ПЭ после воздействия электронной бомбардировки только с той стороны, которая непосредственно подвергалась бомбардировке, а после воздействия газового разряда – с обеих сторон. Это свидетельствует о том, что при электрон-

ной бомбардировке образование кислородсодержащих групп происходит в тонком приповерхностном слое, тогда как при воздействии разрядов — практически по всей толщине пленки. Был поставлен контрольный опыт: определяли изменение оптической плотности полосы 1710 $см^{-1}$ при постепенном удалении ПЭ с поверхности пленки толщиной 30 *мкм* после воздействия газового разряда. Уменьшение толщины пленки на 20% привело к снижению оптической плотности на 22%, что свидетельствует о почти

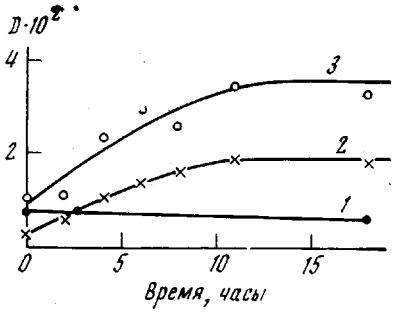

Рис. 1

Рис. 1. Зависимость оптической плотности полос поглощения в области 910 (*1*), 1710 (*2*) и 3360 $см^{-1}$ (*3*) от времени бомбардировки пленки ПЭ электронами с энергией 1500 *эв*

Рис. 2. Зависимость оптической плотности полос поглощения в области 1710 (*1*) и 3360 $см^{-1}$ (*2*) от энергии облучающих электронов при времени облучения 8 час.

Рис. 3. Зависимость оптической плотности полосы 1710 $см^{-1}$ от времени воздействия газового разряда

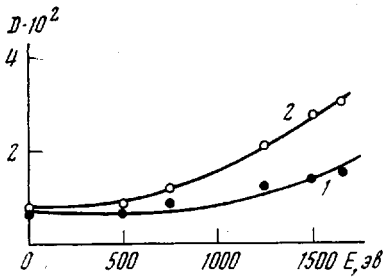

Рис. 2

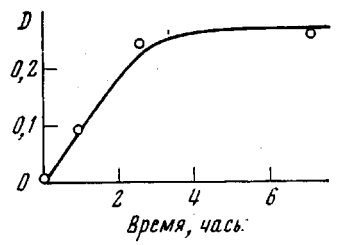

Рис. 3

равномерном окислении ПЭ по толщине в результате воздействия газового разряда.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Бомбардировка ПЭ электронами средних энергий (по крайней мере выше 1000 *эв*) при давлении остаточных газов 10^{-5}—10^{-6} *тор* приводит к развитию окислительных реакций в тонком приповерхностном слое пленки. Кислород, необходимый для реакции окисления, либо содержится в исходной пленке в растворенном состоянии, либо поступает из окружающего остаточного газа. Толщина окисленного слоя, по-видимому, соответствует глубине проникновения электронов: этим и объясняется возрастание оптической плотности кислородсодержащих полос с увеличением энергии электронов. При энергиях 500—2000 *эв* глубина проникновения электронов, согласно данным [1], составляет сотни ангстрем. Вероятно, окисление ПЭ в приповерхностном слое происходит в результате образования активных макрорадикалов путем разрыва относительно слабых связей при бомбардировке электронами. Роль таких слабых мест частично могут играть связи $\rangle C{=}C\langle$, о чем свидетельствует незначительное уменьшение их концентрации в ходе окисления. Насыщение на кривой $D=f(t)$ отвечает, по-видимому, расходованию большинства слабых связей в приповерхностном слое ПЭ.

Заряженные частицы в газовом разряде имеют относительно небольшую величину энергии (несколько электроновольт или десятки электроновольт), поэтому глубина их проникновения в полимер ничтожна. Инициирование окислительных реакций в результате бомбардировки этими частицами может происходить только в очень тонком приповерхностном слое в результате выделения энергии при рекомбинации этих частиц на поверхности. Учитывая это, можно полагать, что интенсивное окисление ПЭ по всей толщине связано не с бомбардировкой заряженными частицами, а с действием озона, диффундирующего в полимер из зоны разряда. Однако не исключена возможность, что образование гидроксильных групп инициируется электронно-ионной бомбардировкой поверхности полимера, поскольку оптические плотности для полос 3360, 3440 $см^{-1}$ сравнимы как для случая электронной бомбардировки, так и при воздействии газового разряда на ПЭ.

Таким образом, как при электронной бомбардировке ПЭ в вакууме (давление остаточных газов 10^{-5}—10^{-6} *тор*), так и при воздействии газового разряда (атмосферное давление) происходит процесс окисления ПЭ, регистрируемый по увеличению оптической плотности полос поглощения, которые соответствуют кислородсодержащим группам. Однако механизм окисления может быть различен: при электронной бомбардировке наиболее вероятно инициирование реакции окисления путем электронного удара, тогда как при воздействии газового разряда, по-видимому, преобладает озонное окисление.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
АН СССР

Поступила в редакцию
25 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Чарлзби*, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.

УДК 541.64:539.55:535.4:546.226

СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДОВ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

В. М. Голубев, А. В. Данилова, О. А. Ольховиков, В. М. Савинов, С. К. Герасимова

При синтезе некоторых ароматических полиамидов в растворе амидных растворителей образующийся полимер выпадает из раствора в осадок [1] и после выделения из реакционной массы уже не растворяется в каких-либо органических растворителях. Это, в частности, относится и к некоторым полисульфонамидам (ПСА), представляющим собой продукты поликонденсации ароматических дикарбоновых кислот с диаминодифенилсульфонами [2]. Для характеристики величины молекулярного веса данных полимеров обычно измеряют их удельную ($\eta_{уд}$) или характеристическую [η] вязкость, используя в качестве растворителя конц. H_2SO_4. Однако только по этим величинам трудно судить о молекулярном весе, так как для ПСА отсутствуют данные о молекулярных характеристиках их в растворах, в частности, о размерах макромолекул. Поэтому представляют интерес измерения абсолютных значений молекулярного веса этих полимеров. Такая задача является достаточно сложной в методическом отношении, ибо, как уже отмечалось, круг растворителей для некоторых