

возрастать со временем [1]. С другой стороны (при непрерывной откачке HCl), скорость образования HCl достигает стационарной величины даже в том случае, когда вклад каталитической реакции весьма велик, например в толстых пленках ПВХ, если только их размер не превышает критического [2]. Разница между двумя сериями экспериментов заключается в том, что в первом случае концентрация HCl в полимере определяется термодинамическим параметром — растворимостью, во втором — кинетическими параметрами: скоростями удаления и образования HCl в полимере. А поскольку растворимость HCl в ПВХ увеличивается при деструкции полимера, то становятся понятными результаты первой серии экспериментов.

Таким образом, растворимость HCl в ПВХ является важным фактором, влияющим на кинетику деструкции полимера. Вероятно, его значение не ограничивается рассмотренными примерами, а гораздо шире. В частности, изменение термостойкости ПВХ при его модификации различными добавками (пластификаторы, наполнители и т. п.), по крайней мере частично, связано с изменением растворимости и скорости диффузии HCl в ПВХ.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., A13, 1183, 1971.
2. Р. А. Папко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., B12, 218, 1970.

УДК 541.64:543.422.4:537.52

ИК-СПЕКТРЫ ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ПОЛИАМИДНОЙ ПЛЕНКИ, ОБРАБОТАННОЙ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

А. П. Стенюшин, В. И. Якутин, С. С. Васильев

Воздействие газового разряда на полимерные материалы приводит, как известно, к структурным изменениям их поверхности. Эти изменения, в результате которых поверхность полимера может приобретать ряд ценных качеств, охватывают, как правило, приповерхностный слой полимера [1].

Исследование структурных изменений в приповерхностном слое с помощью традиционного метода ИК-спектроскопии пропускания сопряжено с рядом трудностей, например с трудностью приготовления тонких (несколько микрометров) и стандартизованных по толщине пленок. Для преодоления указанного нами была применена ИК-спектроскопия внутреннего отражения [2], которая широко используется в настоящее время для структурных исследований в приповерхностном слое [3].

В настоящей работе изучены структурные изменения в полиамидных пленках под действием плазмы тлеющего разряда.

Полиамидные пленки толщиной 0,2 мм были получены из 20%-ного раствора полиамида АК 60/40 в 70%-ном этаноле при температуре пленкообразования 70°. Обработку пленки плазмой производили в цилиндрическом стеклянном реакторе. Расстояние между электродами составляло 80 мм. Пленку располагали коаксиально оси разряда на расстоянии 8 мм от оси и обрабатывали высокочастотным разрядом 1,5 Мега, при остаточном давлении воздуха 1 тор и силе тока 50 ма. Время обработки пленки составляло от нескольких минут до одного часа.

ИК-спектры внутреннего отражения пленок регистрировали на приборе UR-20 с помощью приставки TR-25 (Англия). Элементом внутреннего отражения служила

пластика, изготовленная из герmania, с углом падения 45° и числом отражений 25. Из каждой обработанной пленки вырезали два образца, имеющих прямоугольную форму, размеры которых ($20 \times 50 \text{ mm}$) точно соответствовали площади элемента внутреннего отражения. В качестве эталонного образца служила необработанная пленка. Пленку прижимали исследуемой поверхностью к элементу внутреннего отражения с помощью держателя для твердых образцов. Спектры снимали в интервале $3600\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$. Скорость регистрации спектра $160 \text{ cm}^{-1}/\text{мин}$, щелевая программа 4.

Из сравнения ИК-спектров внутреннего отражения образцов полiamидной пленки, обработанной и необработанной в тлеющем разряде, следует, что спектральные изменения наблюдаются для ряда полос поглощения полiamидной цепи. Эти изменения зависят от времени обработки

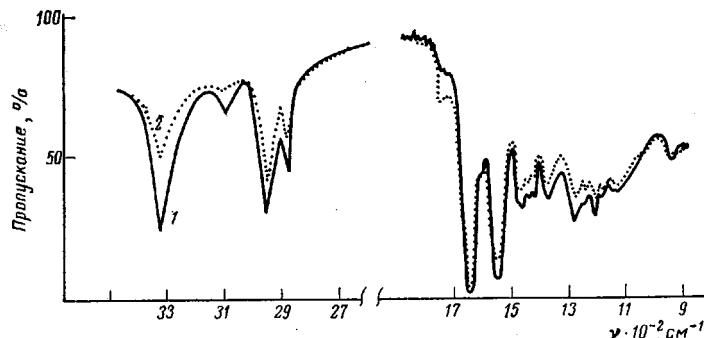


Рис. 1. ИК-спектры полiamида необработанного (1) и обработанного в течение 1 часа в плазме тлеющего разряда (2)

пленки. На рис. 1 приведены спектрограммы необработанной и обработанной в течение одного часа тлеющим разрядом полiamидной пленки, а изменения оптических плотностей некоторых важных полос поглощения приведены в таблице.

Изменение оптических плотностей полос поглощения полiamида в результате воздействия тлеющего разряда

Отнесение колебаний	$\nu, \text{ см}^{-1}$	Оптическая плотность полос ИК-спектра D		D_1/D_2
		контрольного образца D_1	образца, обработанного 60 мин. в разряде D_2	
Амид А	3310	0,44	0,20	2,2
Амид В	3090	0,11	0,06	1,8
Антисимметричные валентные колебания CH_2	2940	0,39	0,27	1,4
Симметричные валентные колебания CH_2	2870	0,26	0,17	1,5
Амид I	1650	0,79	0,77	1,0
Амид II	1550	0,60	0,49	1,2

Как видно из рисунка и таблицы, сильные изменения интенсивностей полос наблюдались для валентных симметричных (2870 cm^{-1}) и антисимметричных (2940 cm^{-1}) колебаний CH_2 -групп, а также для амидных полос: амид А (3310 cm^{-1}), амид В (3090 cm^{-1}). Заметно изменяется оптическая плотность полосы амид II (1550 cm^{-1}). Спектральные изменения захватывают также область скелетных колебаний связей C—C и C—N ($1300\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$) (рис. 1). В то же время оптическая плотность полосы амид I (1650 cm^{-1}) практически не меняется.

Полученные спектральные результаты дают основание предполагать, что обработка полиамидной пленки тлеющим разрядом приводит в конечном счете к разрыву связей СН и NH в полимере и «сшиванию» полимерных цепей за счет образования, по-видимому, поперечных связей C—C и C—N. Аналогичная картина структурных изменений (возникновение «сшивок») наблюдается для полиамида под действием ионизирующего излучения [4].

Следует отметить, что в спектре исходной полимерной пленки наблюдаются полосы поглощения 1710 и 1730 см^{-1} , которые можно отнести к полосам поглощения альдегидных и кетонных групп, возникающих, по-видимому, за счет окисления поверхности пленки. Зависимость оптической плотности этих полос от времени обработки плазмой тлеющего разряда характеризуется кривой с насыщением (рис. 2, а). При этом за

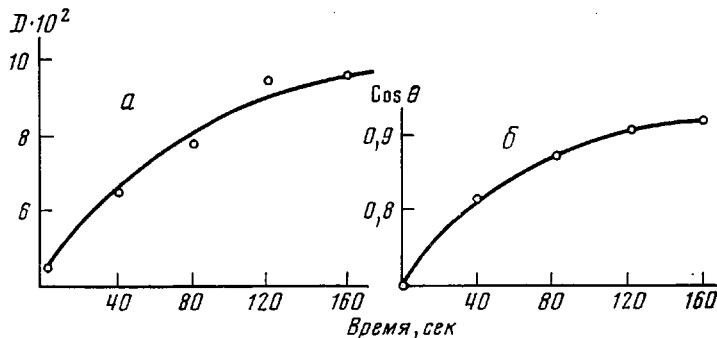


Рис. 2. Зависимость оптической плотности полосы 1730 см^{-1} (а) и косинуса краевого угла смачивания (б) от времени обработки в плазме тлеющего разряда

2 мин. обработки полиамида оптическая плотность возрастает приблизительно в 2 раза. Эти результаты указывают на окислительные процессы, протекающие в приповерхностном слое полимера за счет остаточного кислорода в реакторе или в самом полимере. Представляет интерес сравнить полученные результаты по увеличению оптической плотности кислородсодержащих групп с полученными нами данными по увеличению смачиваемости (рис. 2, б). Уменьшение краевого угла смачивания θ является следствием рассмотренных структурных изменений в полиамиде под действием тлеющего разряда. Наблюдаемая, в частности, корреляция между возрастанием оптической плотности карбонильных групп и уменьшением краевого угла смачивания позволяет предположить, что основной вклад в увеличение смачиваемости вносит возрастание в приповерхностном слое числа полярных групп. Однако кривая зависимости смачиваемости от времени обработки отражает кинетику поверхностных изменений, а не глубину этих изменений в приповерхностном слое.

В заключение отметим, что поскольку анализируемый луч проникает в полимер на глубину порядка микрометра, то наблюдаемые структурные изменения охватывают приповерхностный слой толщиной не более микрометра.

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
3 V 1976

Научно-исследовательский институт по биологическим
испытаниям химических соединений

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schonhorn, R. H. Hansen, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1461, 1967.
2. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», 1970.
3. В. И. Якутин, О. Г. Струков, Успехи химии, 41, 1504, 1972.
4. Э. Э. Финкель, Р. П. Брагинский, В кн. Радиационная химия полимеров, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1973.