

ИК-спектры образцов были сняты на спектрофотометре UR-20 при скорости сканирования  $160 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$ . Спектры были сняты с образцов в виде тонких пленок ( $1-3 \mu\text{м}$ ) на пластинках из КВг и с образцами, запрессованными в таблетки с КВг (конц. 1%).

Институт химии АН УзССР

Поступила в редакцию  
31 X 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Усманова, С. Ш. Рашидова, Узб. химич. ж., 1974, № 5, 51.
2. С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Успехи химии, 37, 2223, 1968.
3. А. Г. Болдырев, Л. П. Гаврюченкова, Ж. общ. химии, 44, 914, 1974.
4. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Успехи химии, 37, 1750, 1968.

УДК 541.64 : 539.2

## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

В. И. Веттегренъ, А. Чмель

Физико-химические свойства полимеров во многом зависят от интенсивности межмолекулярных взаимодействий (ММВ). Нас заинтересовал вопрос, одинакова ли интенсивность ММВ в объеме и в поверхностном слое полимера. Подобные сведения необходимы для выяснения роли поверхности в формировании свойств образца.

Для решения поставленной задачи использован метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), который позволяет получить ИК-спектры тонких поверхностных слоев. Интенсивность ММВ в объеме образцов определяли по спектрам пропускания.

Опыты проводили на неориентированных пленках полиэтилена низкого давления (ПЭНД), полученных прессованием из расплава с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 30 мин.; ПВС, высаженных из водного раствора; ПАН, высаженных из раствора ДМФ\*, и поликарбоната (ПКА) промышленного производства. ИК-спектры получали на решеточном спектрофотометре DS-403G, снабженном приставкой НПВО-1 с элементом НПВО однократного отражения из оптического материала КРС5. Измерения проводили в свете, поляризованном перпендикулярно плоскости падения. Оптические постоянные из спектров НПВО найдены методом Крамерса — Кронига [1], вычисления выполнены на ЭВМ БЭСМ-4.

Свет, падающий на образец при отражении, экспоненциально затухает от поверхности в глубь образца. В качестве эффективной толщины поверхностного слоя  $d_{\text{эфф}}$ , о котором он несет информацию, принимали глубину, соответствующую уменьшению интенсивности света в  $e$  раз. В наших опытах для ПВС и ПКА  $d_{\text{эфф}} \approx 0,3 \mu\text{м}$ , а для ПАН и ПЭНД  $\approx 1 \mu\text{м}$ . Поскольку спектр пропускания соответствует поглощению во всем объеме образца, в который вносят вклад и поверхностные слои, толщину пленок  $d$  выбирали такой, чтобы этим вкладом можно было пренебречь, т. е.  $d_{\text{эфф}} \ll d$ , а именно для ПВС и ПКА  $d = 3-5$ , для ПАН — 12, для ПЭНД — 30—40  $\mu\text{м}$ .

Прежде всего наблюдались полосы поглощения химических группировок, участвующих в водородной связи. Коэффициент поглощения таких полос  $\alpha$  прямо пропорционален концентрации с вовлеченных в водородную связь группировок:  $\alpha = \alpha_0 c$  ( $\alpha_0$  — мольный коэффициент погашения). Результаты измерений для ПКА показаны на рис. 1. Наиболее интенсивная полоса с частотой максимума  $3290 \text{ см}^{-1}$ , согласно [2], отвечает валентным колебаниям N — H-групп, включенных в водородную связь с C=O группой соседней молекулы. Как видно из рис. 1, коэффициент поглоще-

\* Образцы ПАН предоставлены С. Л. Добрецовым.

ния полосы  $3290 \text{ см}^{-1}$  в поверхностном слое приблизительно на 20% меньше, чем для объема. Следовательно, концентрация N — H-групп, участвующих в водородной связи, в поверхностном слое ниже, чем в объеме. Такой же эффект обнаружен на пленках ПВС: замечено уменьшение коэффициента поглощения в максимуме полосы  $3320 \text{ см}^{-1}$  для поверхностного слоя, указывающее на меньшее число водородных связей между молекулами.

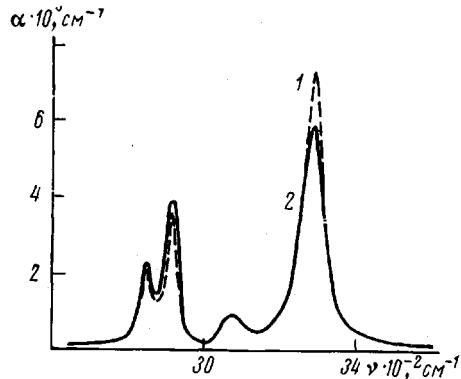


Рис. 1

Рис. 1. Коэффициент поглощения ПКА в области  $2600—3600 \text{ см}^{-1}$ , рассчитанный из спектра пропускания (1) и НПВО (2)

Рис. 2. Дублет  $720—730 \text{ см}^{-1}$  в спектре поглощения объема (1) и поверхностного слоя (2) ПЭНД

Рис. 3. Сдвиг максимумов полос поглощения  $1070$  и  $1094 \text{ см}^{-1}$  в спектре поверхностного слоя ПКА (1) по сравнению с объемом образца (2)

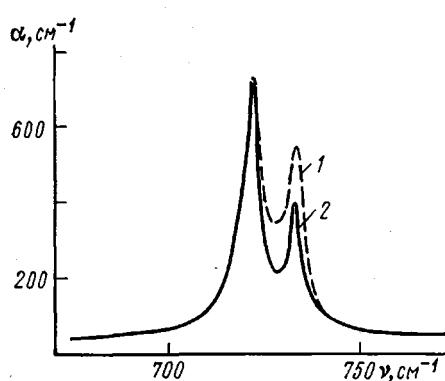


Рис. 2

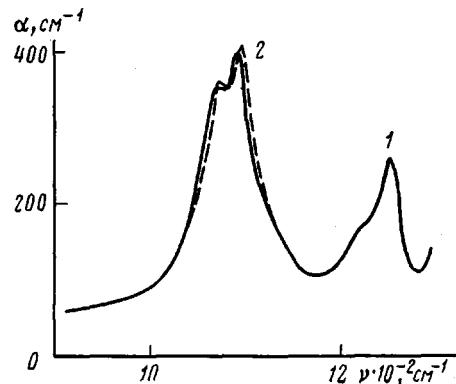


Рис. 3

Водородные связи относятся к специфическим взаимодействиям и реализуются, как известно, не на всех полимерах. Более общими являются универсальные силы Ван-дер-Ваальса, которые, однако, весьма слабо проявляются в ИК-спектрах и по этой причине спектроскопические методы неудобны для их изучения. Одним из немногих исключений служит ПЭ, в ИК-спектре которого ряд полос расщеплен на две компоненты из-за ван-дер-ваальсовых взаимодействий между цепями макромолекул. Пример дублета  $720—730 \text{ см}^{-1}$  показан на рис. 2. Он возникает из-за расщепления полосы  $722 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей маятниковым колебаниям  $\text{CH}_2$ -группы в ячейке кристаллита ПЭ [3]. Согласно работе [4], величина коэффициента поглощения в пике полосы  $730 \text{ см}^{-1}$  может служить мерой кристалличности ПЭ. Сравнение спектров пропускания и НПВО пленок ПЭНД (рис. 2) показало, что коэффициент поглощения полосы  $730 \text{ см}^{-1}$  (следовательно, и кристалличность ПЭНД) в поверхностном слое ниже, чем в объеме. Так как интенсивность ММВ в аморфных областях меньше, чем в кристаллических, падение кристалличности указывает на уменьшение сил взаимодействия в поверхностном слое.

Изменение взаимодействия между молекулами полимера влияет на взаимодействие между атомами внутри молекул, что, в свою очередь, мо-

жет вызвать смещение частот межатомных колебаний [5]. Для проверки этого предположения были проведены измерения частот полос поглощения, отвечающих колебаниям атомов в скелете макромолекул ряда полимеров. В спектрах ПАН и ПВС были обнаружены различия частот скелетных колебаний; результаты для ПАН приведены на рис. 3. Максимумы полос 1070, 1094  $\text{см}^{-1}$  в спектре поверхностного слоя смешены в сторону низких частот на 1–4  $\text{см}^{-1}$ . Аналогичный эффект на образцах ПВС замечен для полос 1144 и 1130  $\text{см}^{-1}$ , максимумы которых в спектре поверхности испытывают низкочастотное смещение на 3–5  $\text{см}^{-1}$ . Отмеченные сдвиги указывают на уменьшение сил взаимодействия между атомами в скелете полимерных молекул. Явление может быть объяснено, если учесть, что при уменьшении сил взаимодействия между цепями длины межатомных связей в боковых группах уменьшаются и изменяется гибридизация. Это должно ослаблять  $\sigma$ -характер углеродных связей, вследствие чего они становятся длиннее и частоты их колебаний поникаются.

Поскольку величины коэффициентов поглощения для поверхностного слоя и объема определялись разными методами, для подтверждения достоверности наблюдаемых различий в спектрах пропускания и НПВО проводились контрольные опыты. С этой целью на тех же образцах были найдены коэффициенты поглощения полос, соответствующих валентным колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп. Так как плотность поверхностного слоя, по-видимому, мало отличается от объемной [6], следовало ожидать совпадения концентраций  $\text{CH}_2$ -групп, т. е. совпадения пиковых значений коэффициента поглощения полос. Это и наблюдалось на опыте. В частности, для ПКА совпадение интенсивности полос 2850 и 2920  $\text{см}^{-1}$  валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп в объеме и в поверхностном слое образца видно из рис. 1.

Таким образом, интенсивность ММВ в поверхностном слое толщиной до 1  $\mu\text{м}$  ниже, чем в объеме. Причина этого эффекта в настоящее время не понята, и ее выяснение требует дальнейших опытов. Тем не менее, сам факт ослабления ММВ указывает на особую роль поверхности в формировании свойств твердого полимера. Например, из-за уменьшения интенсивности ММВ подвижность молекул в поверхностном слое должна быть выше, чем в объеме. Отсюда следует, что многие термодинамические свойства (теплоемкость, температура плавления) должны отличаться от объемных. Ослабление ММВ также вызывает более неравномерное распределение напряжений по химическим связям, что приводит к ускоренному разрушению поверхностного слоя [7] и т. д.

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

Поступила в редакцию  
6 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Веттегренъ, А. Е. Чмель. Ж. прикл. спектроскопии, 19, 943, 1973.
2. L. Glatt, J. W. Ellis, J. Chem. Phys., 16, 551, 1948.
3. S. Krimm, C. Y. Liang, G. B. B. M. Sutherland, J. Polymer Sci., 25, 549, 1956.
4. R. S. Stein, G. B. B. M. Sutherland, J. Chem. Phys., 22, 1993, 1954.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 533.
6. П. К. Царев, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A12, 282, 1970.
7. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, А. Чмель, Высокомолек. соед., B17, 665, 1975.