

6. В. Г. Никольский, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 82, 1964.  
7. R. F. Boyer, Macromolecules, 6, 288, 1973.  
8. В. А. Аулов, Ю. А. Зубов, Г. И. Мухамедов, Н. Ф. Бакеев, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, Докл. АН СССР, 222, 136, 1975.  
9. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.

УДК 541.64:543.422.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ МНОГОКРАТНО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

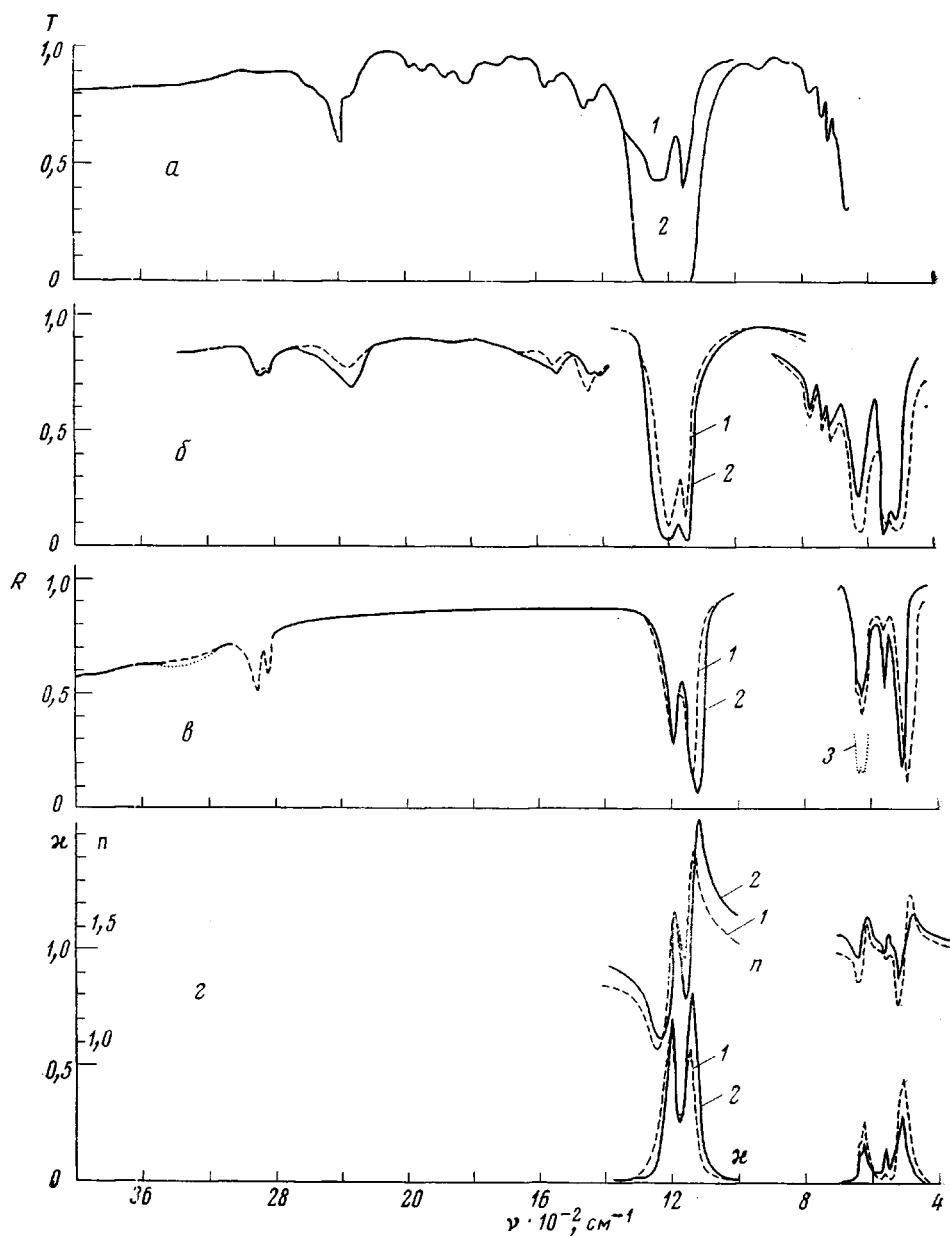
Л. Н. Кураева, А. Л. Гольденберг, Г. В. Сайдов,  
В. М. Золотарев

Пленки ПТФЭ широко используются в радио- и электротехнике. Их высокие электрофизические свойства в значительной степени зависят от структуры и чистоты поверхности. Технология синтеза ПТФЭ и способы получения пленок позволяют предположить наличие посторонних органических соединений (примесей), а также изменение структуры поверхности, в частности ориентации макромолекул. Сочетание методов спектроскопии пропускания и многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) позволяет успешно решать рассматриваемые вопросы [1, 2]. Исследование ПТФЭ в области частот основных колебаний по спектру пропускания связано с большими сложностями, так как требуются пленки толщиной порядка 1 мкм. Метод МНПВО позволяет избежать этих трудностей.

В данной работе исследованы промышленные пленки ПТФЭ толщиной 40—50 мкм. Спектры регистрировали на спектрофотометре Хитачи «EPI-G-3» с приставкой МНПВО-3 [3], элемент из KRS-5, число отражений  $N=1, 3, 25$ ;  $\theta=45^\circ$ , поляризатор из AgCl. Исследование поверхности проводили в вакууме ( $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$  тор). Для улучшения контакта между пленками и элементом применяли вазелиновое масло ( $n=1,4$ ) и особые высокопреломляющие иммерсионные жидкости ( $n=2,1$ ) [4].

Полученные спектры МНПВО приведены на рисунке, в в сопоставлении с известными [5, 6] спектрами пропускания ПТФЭ (рисунок, а, б). В спектре промышленной пленки ПТФЭ наблюдается дихроизм полос, величина которого в области  $1400 - 400 \text{ см}^{-1}$  качественно находится в соответствии с результатами, полученными из спектров пропускания [5] и отражения [7] (таблица). Полуколичественные характеристики, т. е. относительные интенсивности и полуширины соответствующих полос в интервалах  $1200 - 1100$  и  $600 - 500 \text{ см}^{-1}$  в спектрах МНПВО отличаются от пропускания. Следует отметить, что прямое сравнение результатов, полученных из спектров МНПВО и пропускания, не совсем корректно, так как спектральные характеристики полос в спектре МНПВО обусловливаются двумя оптическими постоянными: показателями преломления  $n$  и поглощения  $\kappa$ , в то время как в спектре пропускания — одной  $\kappa$ . В связи с этим методом Крамерса — Кронига [8] были определены оптические постоянные ПТФЭ\* (рисунок, г). Из полученных данных (рисунок и таблица) следует, что полоса  $1198 \text{ см}^{-1}$  имеет слабый дихроизм, тогда как полоса  $1150 \text{ см}^{-1}$  обладает значительным дихроизмом. Дихроизм полосы  $553 \text{ см}^{-1}$  в спектре МНПВО близок к 100 %.

\* Присутствие иммерсионного слоя, показатель преломления которого отличается от показателя преломления призмы, влияет на спектральные характеристики полос, поэтому найденные значения  $n$  и  $\kappa$  ПТФЭ включают некоторую погрешность за счет этого фактора.



Спектры ПТФЭ: *α*, *β* — пропускание *T*; *γ* — МНПВО *R*; *δ* — поглощение *χ* и преломление *κ*

*α* — таблетка из КBr (1), пленка (2) [6]; *β* — пленка, подвергнутая вытяжке, электрический вектор параллелен (1) и перпендикулярен (2) оси вытяжки [5]; *γ*, *δ* — электрический вектор параллелен (1, 3) и перпендикулярен направлению ориентации (2); в: 1, 2 — *s*; 3 — *p*-поляризация. В интервалах 4000—1400, 1400—1000, 800—400  $\text{cm}^{-1}$  толщины пленок (6) соответственно равны 0,04; 0,0038; 0,025 мм, а число отражений (*γ*) — 2,5; 1 и 3.

Используя излучение, электрический вектор которого параллелен направлению ориентации (проката) пленки и перпендикулярен ему, исследовали ориентацию макромолекул по двум ортогональным осям. В условиях МНПВО электрический вектор световой волны существует в трех ортогональных направлениях, что позволяет находить три составляющие показателя поглощения. Вклад третьей составляющей проявляется в *p*-компоненте и наглядно иллюстрируется на дублетной полосе 638—625  $\text{cm}^{-1}$ .

**Основные характеристики полос в спектре ПТФЭ**

Пропускание [5]		МНПВО		χ, отражение [7]		χ, МНПВО	
ν, см <sup>-1</sup>	поляризация *	ν, см <sup>-1</sup>	поляризация	ν, см <sup>-1</sup>	поляризация	ν, см <sup>-1</sup>	поляризация
2905	σ	2920	—				
2850	π(?)	2855	—				
2350	σ	—	—				
1545	σ	—	—				
1450	π	—	—				
1410	σ	—	—				
1207	σ	1190	σ	1213	σ	1203	σ
1152	σ	1140	σ	1154	σ	1146	σ
780	π						
742	π						
720	π						
636	π	638	π	641	π	639	π
620	—	625	π	630	—	627	π
553	σ	553	σ	556	σ	553	σ
520	π	503	π	513	π	510	π

\* π — параллельный, σ — перпендикулярный дихроизм.

(рисунок, в). Интенсивности этих полос в *p*-компоненте равны, в то время как для *s*-компоненты поглощение при 638 см<sup>-1</sup> является лишь плечом полосы 625 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, наличие дихроизма полос в спектре МНПВО промышленной пленки ПТФЭ указывает на существование ориентации макромолекул в поверхностном слое, а усиление дихроизма полос 1150 и 553 см<sup>-1</sup> по сравнению со спектрами пропускания позволяет предположить более высокую степень упорядоченности макромолекул у поверхности.

Метод МНПВО позволяет отчетливо наблюдать полосы 2855 и 2920 см<sup>-1</sup>, которые относятся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям групп —CH<sub>2</sub>— соответственно, и широкую полосу в области 3500–3100 см<sup>-1</sup>, относящуюся к —OH ассоциированным группам воды (рисунок, в). Данные группы не являются структурными фрагментами макромолекул ПТФЭ и относятся к соединениям, адсорбированным на поверхности пленки ПТФЭ, причем группы —CH<sub>2</sub>— относятся к углеводородам. Влияние материала подложки не оказывается заметным образом на характеристиках этих полос. Следует отметить, что частоты полос групп —CH<sub>2</sub>—, входящих в цепочку молекулы фторполимера, значительно выше, например, в поливинилиденфториде: 2980 и 3020 см<sup>-1</sup>.

Наличие примесей может быть обусловлено как технологией получения пленок, так и процессом адсорбции углеводородов и воды из атмосферы. Характерно, что в спектре пропускания полоса 3410 см<sup>-1</sup> отсутствует (рисунок, а, б). Углеводородные примеси не удается удалить при обработке поверхности растворителями (CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>). Не удается очистить поверхность и при таком сильном воздействии, как кипячение в азотной и хлорной кислотах [9]. Количественная оценка показывает, что толщина углеводородного слоя составляет ~40 Å.

Наличие воды на поверхности пленки ПТФЭ представляется интересным и практически важным фактом, если учесть, что ПТФЭ является гидрофобным материалом. При исследовании поверхности в вакууме методом МНПВО наблюдалось лишь незначительное уменьшение интенсивности полосы 3410 см<sup>-1</sup>. В условиях же повышенной влажности (99%) интенсивность этой полосы со временем резко возрастает. При последующем вакуумировании интенсивность полосы снова падает до исходного значения. Эти данные позволяют предположить, что полоса 3410 см<sup>-1</sup> обусловлена полимолекулярной адсорбцией воды на поверхности ПТФЭ, а также

капиллярной конденсацией паров воды из атмосферы в зазоре между поверхностями пленки и элемента МНПВО. Явление капиллярной конденсации может иметь место в различных случаях применения пленки в условиях повышенной влажности при контакте ее с другими телами, например в конденсаторах.

Поступила в редакцию  
26 X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

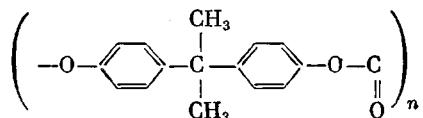
1. J. K. Barr, *Nature*, 215, 844, 1967.
2. В. И. Веттергель, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А. Чмелев, Высокомолек. соед., A17, 1546, 1975.
3. А. В. Демин, Л. Н. Кураева, Всесоюзное совещание «Применение спектроскопии НПВО в народном хозяйстве», Сумгайит, 1976.
4. Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы в химии, «Химия», 1974, стр. 265.
5. S. Liang, S. Krimm, *J. Chem. Phys.*, 25, 563, 1956.
6. Каталог ИК-спектров Садтлера, Филадельфия, 1961.
7. T. S. Robinson, W. C. Price, *Proc. Phys. Soc.*, B66, 969, 1953.
8. Л. И. Альперович, Метод дисперсионных соотношений и его применение для определения оптических характеристик, Душанбе, 1973.
9. G. C. Collins, A. C. Lowe, *Europ. Polymer J.*, 9, 1173, 1973.

УДК 541.64:548.23

### НОВАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИКАРБОНАТА НА ОСНОВЕ БИСФЕНОЛА А

Л. Л. Разумова, О. В. Шаталова, В. И. Астрина,  
С. В. Власов, Г. Е. Заиков

Для кристаллического поликарбоната (ПК)



известна структура, определенная Притчком [1], — это слоистая структура с антипараллельной упаковкой вытянутых зигзагообразных цепей в слоях. Первым меридиональным рефлексом этой структуры является рефлекс с периодом  $\sim 5,3 \text{ \AA}$  и с  $hkl$  (004).

При изучении кристаллизации ПК, проводимой способом, несколько отличающимся от использованного Притчком, мы наблюдали рентгенограммы, не объяснимые в рамках структуры Притчка. На рис. 1 представлена рентгенограмма пленки ПК, полученная при съемке в торец. Существенно наличие на этой рентгенограмме четкого меридионального рефлекса с периодом  $\sim 10,5 \text{ \AA}$  (см. вклейку к стр. 208). Такой рефлекс не может дать структура Притчка.

В принципе возможна не только антипараллельная, но и параллельная укладка вытянутых полимерных цепей; впервые это было показано для случая полипептидных цепей [2]. Для структуры с параллельной упаковкой вытянутых зигзагообразных цепей ПК в слоях меридиональный рефлекс  $\sim 10,5 \text{ \AA}$  закономерен: его порождает повторность кислородных группировок с периодом  $\sim 10,5 \text{ \AA}$  вдоль оси с структуры (рис. 2). В этой структуре расстояние между цепями в слое больше, а между слоями — меньше, чем в структуре Притчка.