

УДК 541.64:532.77

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ВОЗДЕЙСТВИЯ
НЕКОТОРЫХ РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ПЛЕНОК**

***Сушков В. И., Гусев С. С., Перепелкин А. Н.,
Миляйло С. А., Баблюк Е. Б.***

Рассмотрено влияние природы разбавителя на взаимодействие активного растворителя с поверхностью пленок ПЭТФ. Спектральными и оптическими методами проведена оценка изменения упорядоченности в приповерхностных слоях двухосноориентированных пленок ПЭТФ при воздействии на них активных растворителей в разбавителях различной природы. Специфическое взаимодействие молекул активных растворителей с ПЭТФ имеет донорно-акцепторную природу.

При адгезионном взаимодействии полимеров большую роль играют диффузионные процессы. В частности, при подсланивании полимерной основы для кинофотоматериалов, основанном на принципе набухание — растворение [1], прочность адгезионной связи между основой и наносимым подслоем (адгезивом) определяется в значительной степени глубиной взаимодиффузии макромолекул адгезива и субстрата. Два фактора, обуславливающие адгезионную прочность в такой системе, — глубина диффузии макромолекул адгезива в субстрат и плотность устанавливаемого при этом межмолекулярного контакта — в значительной степени зависят как от структуры подложки, так и от состава адгезива [2, 3]. Это экспериментально показано, например, в работах [4, 5]. При подсланивании ПЭТФ-пленки только введение в состав подслоя активных растворителей, в которых ПЭТФ может растворяться, обеспечивает прочное адгезионное соединение пленкообразующего слоя с основой [5]. В то же время использование растворителей с ограниченной растворяющей способностью, в которых ПЭТФ только набухает, не дает удовлетворительной адгезионной прочности. В состав подслоя кроме активного растворителя входят разбавители, оказывающие значительное влияние на взаимодействие молекул активного растворителя с функциональными группами полимера, а значит на их растворяющую способность. Методами ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) было обнаружено [6], что на степень разрыхления структуры полимера в приповерхностном слое ПЭТФ-пленок под действием растворов, содержащих активный растворитель, влияет природа разбавителя.

Цель настоящей работы — исследование и оценка по спектральным и оптическим характеристикам степени изменения структуры в приповерхностных слоях двухосноориентированных закристаллизованных ПЭТФ-пленок при воздействии на них ряда активных растворителей в разбавителях различной природы.

Объектами исследования служили образцы промышленных двухосноориентированных пленок ПЭТФ толщиной 100, 65 и 38 мкм, обработанные растворами *o*-крезола, фенола, *n*-хлорфенола, хлоральгидрата, резорцина в диоксане, ацетоне, метаноле, метиленхлориде, дихлорэтане. Концентрация всех растворов составляла 5%, длительность обработки пленок 5 мин при 20°, продолжительность сушки 1 мин при 100°.

Спектры МНПВО в неполяризованном свете снимали по отработанной методике [6, 7] на спектрофотометре UR-20 с использованием приставок МНПВО восьмикратного отражения на элементах из KRS-5 при угле падения излучения 55°. В ка-

честве параметра, характеризующего состояние кристаллизационной упорядоченности, по которому судили об изменении структуры ПЭТФ, служила относительная интенсивность конформационно чувствительных полос поглощения при 1340, 975, 850 см⁻¹ (этиленгликоловое звено в *транс*-форме) и при 1450, 1370, 905 см⁻¹ (в *гош*-форме) [8].

Измерение показателя преломления ПЭТФ-пленок при длине волны 0,5893 мкм проводили с использованием волноводного метода [9], а построение профиля показателя преломления по сечению пленки – по методике расчета, предложенной в работе [10]. Поверхность пленок исследовали на поляризационном микроскопе «Полам Л-211» методом фокального экранирования.

Параметры растворимости δ используемых активных растворителей и разбавителей, а также некоторые их физико-химические показатели были заимствованы из литературы [11–14] или рассчитаны по формулам [15]

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2, \quad \delta_d = 9,55 n_D - 5,55$$

$$\delta_p = 50,1 \frac{\mu}{V_m^{3/4}}, \quad \delta_h = \sqrt{\frac{E}{V_m}},$$

где δ_d, δ_p, δ_h – составляющие параметра растворимости, обусловленные дисперсионным δ_d, поляризационным δ_p взаимодействиями и водородными связями δ_h; n_D – показатель преломления; μ – дипольный момент D; V_m – мольный объем; E – энергия водородной связи (для расчета приняли E=20,9 кДж/моль [12]).

Анализ спектров МНПВО обработанных пленок легко устанавливает наличие новых полос поглощения, не принадлежащих спектру ПЭТФ. В спектрах пленок, обработанных растворами активных растворителей, наблюдаются новые полосы при 760 (*o*-крезол), 690, 760, 815, 1600 (фенол), 830, 1500, 1590 (*n*-хлорфенол), 830 (хлоральгидрат) и 690, 780, 1510, 1610 см⁻¹ (резорцин). Совпадение указанных максимумов с полосами поглощения в спектрах соответственно чистых *o*-крезола, фенола, *n*-хлорфенола, хлоральгидрата и резорцина позволяет сделать заключение о присутствии активного растворителя в обработанных пленках в результате их диффузии в полимер.

При воздействии указанных выше растворов активных растворителей на пленку наблюдается снижение интенсивности полос поглощения *транс*-конформеров и увеличение интенсивности полос *гош*-конформеров ПЭТФ [6]. Это свидетельствует о том, что, диффундируя в глубь пленки, активный растворитель и разбавитель пластифицируют полимер, переводя его из стеклообразного состояния в высокоэластичное. При этом подвижность макромолекул ПЭТФ настолько возрастает, что осуществляется их переход из вытянутой *транс*- в свернутую *гош*-форму, т. е. происходит разрыхление структуры полимера. В двухосноориентированных пленках ПЭТФ макромолекулы ориентированы в плоскости пленки с преимущественным направлением вдоль некоторой оси, например оси продольной или поперечной вытяжки. Переход сегментов макромолекул из вытянутой *транс*- в свернутую *гош*-форму под действием растворителя сопровождается разориентацией цепей с частичным снижением анизотропии структуры, т. е. уменьшением степени плоскостной ориентации макромолекул. Следствием этого является усадка полимера (главным образом в направлении преимущественной ориентации), которая изменяет так называемую скручиваемость пленки. Последняя выражена тем сильнее, чем большее число сегментов перешло из *транс*- в *гош*-форму. В направлении, перпендикулярном плоскости пленки (плоскости ориентации макромолекул), происходит «набухание» полимера после обработки растворами активных растворителей (наблюдается некоторое увеличение толщины пленки). В результате перехода сегментов макромолекул из вытянутой *транс*- в свернутую *гош*-конформацию в аморфных и граничных с кристаллитами областях происходит перемещение кристаллитов и их агрегатов, приводящее к возрастанию шероховатости поверхности пленки (рис. 1).

Определенную роль в разрыхлении структуры полимера при обработке пленки раствором активных растворителей играют и разбавители. В некоторых из них (метиленхлориде, дихлорэтане) ПЭТФ-пленки способны набухать [5]. Как видно из рис. 2, по мере улетучивания разбавителя (метиленхлорида) из пленки наблюдается обратный переход макромолекул из *гош*- в *транс*-форму. Это указывает на то, что при контакте с

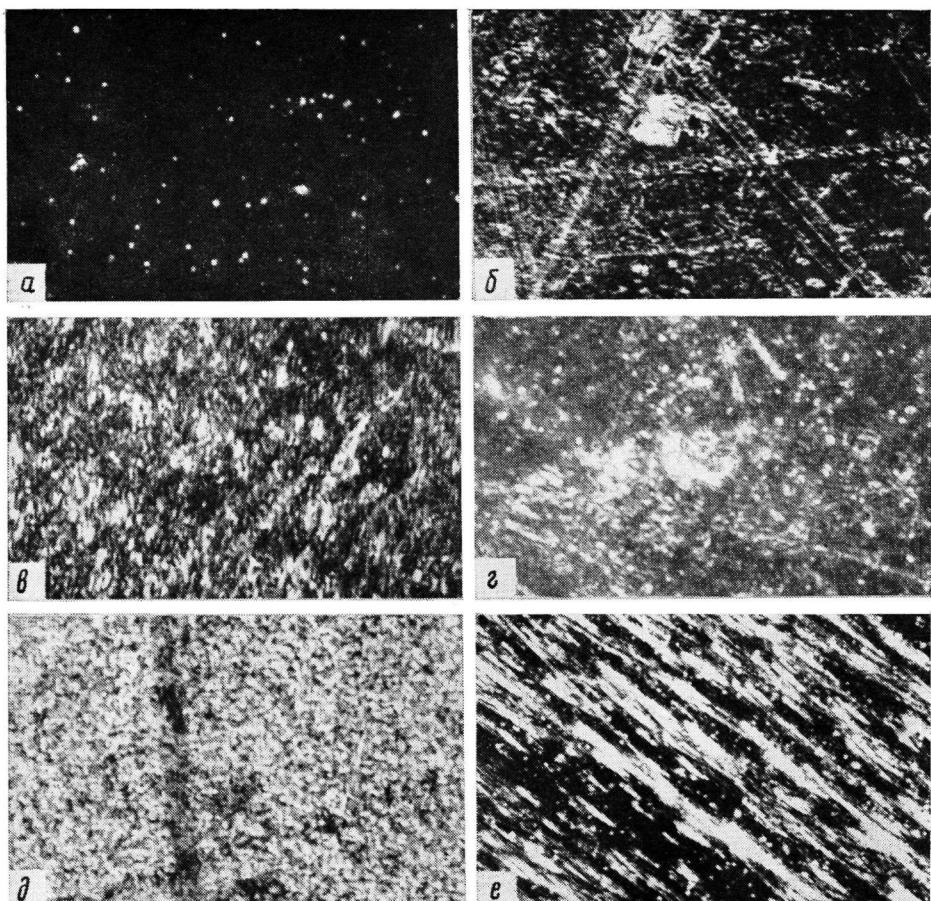


Рис. 1. Микрофотографии поверхности исходной пленки ПЭТФ (а), обработанной 15%-ным раствором *o*-крезола в ацетоне (б), раствором фенола (в), *n*-хлорфенола (г), резорцина (д) и хлоральгидрата (е). $\times 320$

раствором активного растворителя полимер в приповерхностном слое имеет более рыхлую структуру, чем после удаления разбавителя. Но все же основную роль в разрыхлении структуры ПЭТФ играет активный растворитель, так как обработка пленок в аналогичных условиях только разбавителями не приводит к спектрально фиксируемым изменениям в структуре полимера.

Данные спектральных измерений показали, что степень воздействия растворов на ПЭТФ-пленки зависит от природы разбавителя. Для разбавителей одного активного растворителя можно построить «ряд активности» по воздействию на структуру ПЭТФ-пленки, отличающейся от аналогичного ряда активности для другого активного растворителя. Так, для растворов *o*-крезола существует следующий ряд по возрастанию степени воздействия на ПЭТФ-пленку: диоксан < метанол < ацетон < метиленхлорид < дихлорэтан, для растворов фенола — диоксан < метиленхлорид < дихлорэтан < ацетон < метанол, для растворов хлоральгидрата — диоксан < метанол < ацетон < дихлорэтан < метиленхлорид. Данные, приведенные на рис. 3, и аналогичные результаты, полученные для других конформационно чувствительных полос, позволяют сделать вывод, что наименьшее воздействие на ПЭТФ-основу наблюдается в случае растворов активного растворителя в диоксане. Хлорсодержащие активные растворители и *o*-крезол более активны в растворах метиленхлорида, а фенол — в растворе метанола. Аналогично, согласно приведенным данным (рис. 3) и результатам изменения интенсивности других конформационно чувствительных полос поглощения ПЭТФ, можно построить ряд активности и для активных рас-

Рис. 2. Изменение относительной интенсивности «кристаллической» полосы при 975 см^{-1} D_{975}/D_{1410} в зависимости от содержания метиленхлорида, выраженного как D_{660}/D_{1410} , в ПЭТФ-пленке, обработанной раствором фенола в метиленхлориде

Рис. 3. Изменение относительной интенсивности аморфной (*a*, *b*, *δ*, *ж*) и кристаллической (*б*, *г*, *е*, *з*) полос поглощения образцов ПЭТФ-пленки, обработанной растворами *o*-крезола (*а*, *б*), фенола (*в*, *г*), *n*-хлорфенола (*δ*, *е*) и хлоральгидрата (*ж*, *з*) в диоксане (*1*), ацетоне (*2*), метаноле (*3*), метиленхлориде (*4*) и в дихлорэтане (*5*). 0—исходный ПЭТФ

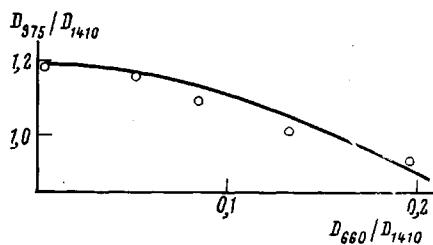


Рис. 2

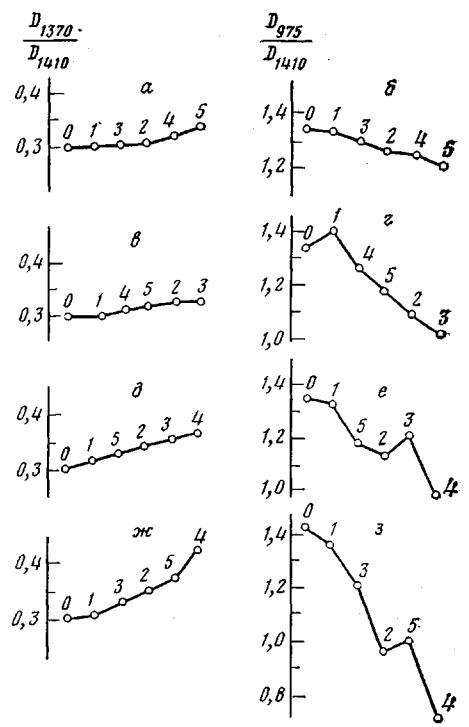


Рис. 3

творителей по возрастанию воздействия их на ПЭТФ-пленки: *o*-крезол < фенол < *n*-хлорфенол < резорцин < хлоральгидрат. Увеличение активности в отмеченном ряду хорошо отражено и на фотографиях поверхности ПЭТФ-пленок (рис. 1) после их обработки растворами активных веществ.

С помощью волноводного метода для пленок толщиной 38 мкм, характеризующихся до их обработки растворами активных растворителей однородностью структуры по сечению, были найдены профили показателя преломления по сечению, возникающие в результате диффузии в них активных растворителей (рис. 4). Из этих данных видно, что глубина диффузии *n*-хлорфенола в пленку определяется природой разбавителя и лежит в пределах 5–20 мкм. По величине скачка показателя преломления на поверхности пленки и по глубине диффузии *n*-хлорфенола в пленку был построен ряд активности для разбавителей по степени воздействия на ПЭТФ: диоксан < дихлорэтан < ацетон < метанол < метиленхлорид. Он идентичен ряду, полученному для растворов *n*-хлорфенола из ИК-спектрофотометрических данных.

С целью выявления влияния термодинамического средства между растворителями и ПЭТФ на активность воздействия растворов были рассчитаны разности параметров растворимости растворителя δ_p и полимера $\delta_{\text{пэтф}}$ $\Delta\delta = \delta_p - \delta_{\text{пэтф}}$ для активных растворителей (табл. 1) и их растворов (табл. 2). Приведенные данные указывают на отсутствие корреляции между степенью воздействия растворов активных растворителей и разностью параметров растворимости. Да и трудно было ожидать существования корреляции между ними, так как, согласно работе [17], параметр δ в общем не имеет предсказательной силы в отношении растворимости полимеров. Поскольку растворимость полимеров в значительной степени зависит от наличия в цепи функциональных групп, вступающих во взаимодействие с растворителями, было предположено, что в исследуемой системе реализуется специфическое взаимодействие между функциональными группами ПЭТФ и растворителя.

Для обнаружения такого взаимодействия получены дифференциальные ИК-спектры МНПВО (рис. 5) обработанных пленок относительно исходных пленок ПЭТФ. Анализом дифференциальных спектров МНПВО уста-

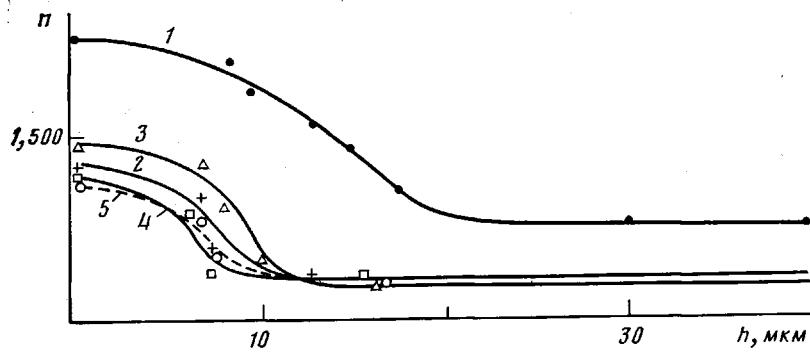


Рис. 4. Профиль показателя преломления n по сечению ПЭТФ-пленки в направлении, перпендикулярном ее плоскости, после обработки растворами n -хлорфенола в диоксане (1), ацетоне (2), метаноле (3), метиленхлориде (4) и в дихлорэтане (5)

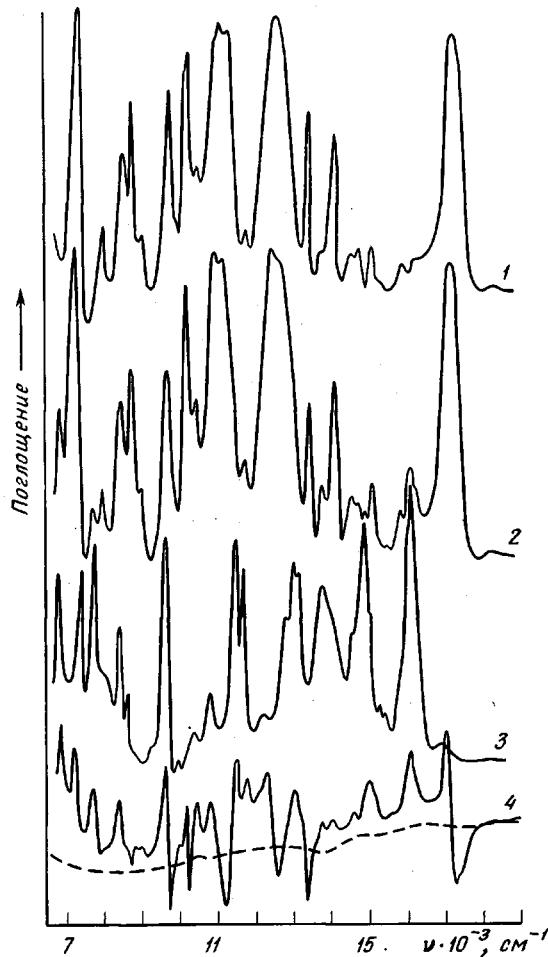


Рис. 5. Спектры МНПВО пленок ПЭТФ до обработки (1) и после обработки раствором резорцина (2); 3 – ИК-спектр резорцина, 4 – дифференциальный спектр обработанной ПЭТФ-пленки относительно исходного образца

навливается не только наличие полос поглощения активного растворителя, присутствующего в обработанной пленке, но и изменение интенсивности конформационных полос поглощения ПЭТФ. Более того, обнаружено характерное для всех дифференциальных спектров перераспределение интенсивности в области поглощения сложноэфирных группировок

Таблица 1

Некоторые физико-химические показатели используемых растворителей

Растворитель или разбавитель	Химическая формула	V_m , см ³ /моль	δ , (Дж/см ³) ^{1/2}	$\Delta\delta$, (Дж/см ³) ^{1/2}	μ, D	pK _α
o-Крезол		103,33	49,4	7,1	1,44	10,2
Фенол		88,99	50,5	8,2	1,45	9,98
n-Хлорфенол		101,62	50,6	8,3	2,11	9,38
Резорцин		85,70	53,3	11,0	1,53	9,3
Хлоральгидрат		86,69	53,7	11,4	2,07	-
1,4-Диоксан		85,20	41,80	-	0,45	-
Ацетон		73,43	40,8	-	2,84	20
Метанол		38,38	59,7	-	1,7	14,96
Метиленхлорид		63,58	41,5	-	1,58	-
Дихлорэтан		79,44	40,8	-	1,75	-

Примечание. Значение δ для ПЭТФ составляет 42,3 (Дж/см³)^{1/2}.

Таблица 2

Параметры растворимости используемых растворов

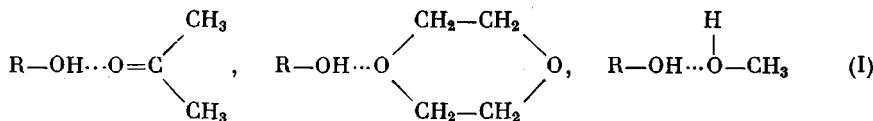
Разбавитель	Значения параметра растворимости * (Дж/см ³) ^{1/2}			
	хлоральгидрат	n-хлорфенол	фенол	o-крезол
Метиленхлорид	41,92	44,69	42,09	41,97
	0,38	2,31	0,21	0,33
Дихлорэтан	41,26	41,30	41,38	41,30
	1,04	1,00	0,92	1,00
Метанол	59,48	59,31	59,27	59,49
	7,18	7,01	6,97	6,89
Ацетон	41,09	41,13	41,30	41,26
	1,21	1,17	1,00	1,04
Диоксан	43,76	42,18	42,21	42,13
	1,46	0,12	0,09	0,17

* В числителе — значение параметров растворимости, рассчитанное по уравнению Смолла [16] $\delta_{mix} = \frac{V_1\delta_1 + V_2\delta_2}{V_1 + V_2}$, в знаменателе — значения $\Delta\delta$.

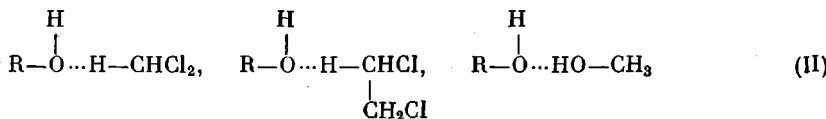
ПЭТФ $v_{c=0}$ (область 1700–1740 см⁻¹). Оно заключается в появлении положительного максимума в области 1705–1715 см⁻¹ и отрицательного поглощения при 1730–1735 см⁻¹. Такие спектральные изменения непосредственно указывают на существование ассоциации молекул активных

растворителей с ПЭТФ, приводящей к снижению частот карбонильных групп, которые связаны водородными связями с протонодонорными функциональными группами растворителей [18]. Поэтому возрастание активности растворителей по воздействию на ПЭТФ в ряду *o*-крезол<фенол<*n*-хлорфенол<резорцин<хлоральгидрат объясняется увеличением их протонодонорной способности (табл. 1), приводящей к упрочнению образующейся водородной связи. Слабая активность растворов *o*-крезола объясняется не только его низкими кислотными свойствами, но и наличием метильной группы в *ортоположении* по отношению к гидроксилу, что создает пространственные затруднения при взаимодействии с ПЭТФ, уменьшая тем самым силу водородной связи с карбонильной группой. Высокая активность резорцина и хлоральгидрата связана не только с их высокой протонодонорной способностью, но, по-видимому, и с возможностью участия двух гидроксильных групп в образовании водородной связи с C=O-группой ПЭТФ.

Разбавители не являются нейтральными веществами по отношению к активным растворителям и могут образовывать с ними ассоциаты посредством тех же водородных связей. Например, молекулы диоксана, ацетона и метанола, имеющие электронодонорный атом кислорода, могут взаимодействовать с молекулами активных растворителей по схеме



При этом гидроксильные группы активных растворителей блокируются молекулами разбавителя, что затрудняет их взаимодействие с ПЭТФ. Метиленхлорид и дихлорэтан могут оказывать действие (хотя и слабое) на молекулы активных растворителей по схеме



Но в этом случае активный атом водорода гидроксильной группы уже не блокируется молекулами разбавителя и может взаимодействовать с активными группами ПЭТФ. Следует заметить, что молекулы метанола могут реагировать с гидроксильными группами как по механизму I, так и по механизму II, тем самым ослабляя или повышая активность гидроксильных групп активного растворителя. Следовательно, активность воздействия молекул растворителей на ПЭТФ определяется природой молекул разбавителя, которые в большей или меньшей степени способны блокировать гидроксильные группы этих растворителей.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о донорно-акцепторном механизме специфического взаимодействия молекул активных растворителей с ПЭТФ. Степень воздействия растворов активных веществ на структуру ПЭТФ обусловлена усилением или ослаблением донорно-акцепторных взаимодействий молекул активных растворителей с молекулами разбавителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковлов П. В., Брагинский Г. И. Химия и технология полимерных пленок. М.: Искусство, 1965. 359 с.
2. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974. 392 с.
3. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия полимеров. М.: Ростехиздат, 1960. 244 с.
4. Малошук Ю. С., Неугодова Т. П., Сорокина Р. А., Воюцкий С. С. Высокомолек. соед. Б. 1973, т. 15, № 11, с. 789.
5. Сорокина Р. А., Коростылев Б. Н. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1980, т. 25, № 5, с. 361.
6. Сушков В. И., Гусев С. С., Брайнин Л. Б., Галлямов А. Ш., Гиниятуллин М. Х. Изв. АН БССР. Сер. хим., 1981, № 2, с. 115.

7. Сушков В. И., Гусев С. С., Воложин А. И. Докл. АН БССР, 1984, т. 25, № 1, с. 59.
8. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 307.
9. Борисов В. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 437.
10. White J. M., Heidrich P. F. Appl. Opt., 1976, v. 15, № 1, p. 151.
11. Knob B. H., Wiegmann H. D., Scott M. C. Text. Res. J., 1975, № 2, p. 203.
12. Hansen C. M., Skaarup K. J. Paint Technol., 1967, v. 39, p. 511.
13. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
14. Матве Ж., Ранико Р. Курс теоретических основ органической химии. М.: 1975. 556 с.
15. Koenhen D. M., Smoiders C. A. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 4, p. 1163.
16. Small A. J. Appl. Chem., 1953, v. 3, № 1, p. 71.
17. Таер А. А., Колмакова Л. К. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 483.
18. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.

Могилевское отделение
Института физики АН БССР

Поступила в редакцию
29.III.1983

Всесоюзный государственный научно-исследовательский
и проектный институт
химико-фотографической промышленности

STUDY OF ACTIVITY OF ACTION OF SOME SOLUTIONS ON THE SURFACE OF PETP FILMS

*Sushkov V. I., Gusev S. S., Perepelkin A. N., Minyaiko S. A.,
Bablyuk Ye. B.*

Summary

The influence of the nature of diluent on the interaction of the active solvent with the surface of PETP films is discussed. The change of ordering in surface layers of biaxially oriented PETP films under the action of active solvents in diluents of various nature has been evaluated by spectral and optical methods. The specific interaction of molecules of active solvents with PETP has the donor-acceptor nature.