

УДК 541.64:539.2

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ РАЗЛИЧНОЙ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Калачев А. А., Клюшина Т. А., Шапиро А. М.,
Кофман В. Л., Артамонова С. Д., Платэ Н. А.

Методами спинового зонда, рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии исследованы структурные и химические превращения, происходящие в различных образцах полиэтилена при обработке в низкотемпературной плазме. Впервые установлено, что в ходе плазмообработки надмолекулярная полимерная структура претерпевает существенные изменения, интенсивность и направление которых («упорядочивание», «разупорядочивание») тесно связаны с плазмоинициированными изменениями химической структуры и с исходной морфологией образца. Показано, что на результат плазмообработки существенно влияет температура обрабатываемого полимера.

Взаимодействию низкотемпературной плазмы (НТП) с поверхностью ПЭ посвящен ряд исследований [1–11], однако многие вопросы в данной области остаются изученными далеко не полностью. Практически не исследован вопрос о влиянии температуры и надмолекулярной структуры полимерного образца на результат плазмообработки. Кроме того, отсутствуют данные по изменению самой надмолекулярной структуры ПЭ под действием разряда, хотя именно надмолекулярная организация полимерных тел, обусловленная цепочечной природой молекул, определяет многие специфические для полимерных изделий физико-химические свойства.

Цель настоящей работы – исследование надмолекулярной структуры плазмообработанного ПЭ, а также влияния температуры и исходной морфологии полимера на химические и структурные изменения в плазмообработанном полимерном образце.

В качестве объекта исследования использовали пленку из ПЭВП (ГОСТ 16338-77) плотностью $(0,9510 \pm 0,0020) \cdot 10^{-3}$ кг/см³ и толщиной 300 мкм, а также пленку из ПЭНП (ГОСТ 10354-73) толщиной 60 мкм и плотностью $(0,9175 \pm 0,0015) \cdot 10^{-3}$ кг/см³. Тонкие ($5,0 \pm 1,5$ мкм) пленки получали из указанных выше пленок ПЭВП и ПЭНП поливом из раствора в декалине на стекло. Толщину пленок контролировали по ИК-спектрам пропускания. Пленки отжигали в вакууме при давлении 1,33 Па и температуре 373 К.

Плазмообработку проводили в трубчатом стеклянном реакторе диаметром 2 см в беззлектродном разряде в условиях протока газа с помощью генератора УВЧ-66 (40,68 МГц) при давлениях остаточного воздуха и водорода (аргона) соответственно 6,65 и 13,3 Па и вкладываемой мощности разряда, измеренной по скорости испарения жидкого азота, равной $0,5 \pm 0,1$ Вт/см³. Обрабатываемый образец охлаждали или нагревали погружением трубки с образцом в жидкий азот или в кольцевую печь.

ИК-спектры пропускания и МНПВО записывали на приборе «Perkin – Elmer», модель 599 (Швеция) с использованием кристалла KRS-5 при угле падения луча 0,7854 рад. Концентрацию *транс*-виниленовых и винильных связей в ПЭ определяли из ИК-спектров по полосам 967 и 910 см⁻¹ [12] с известным мольным коэффициентом экстинкции для слоя толщиной ~ 2 мкм [2].

Нанесение спинового зонда проводили по известной методике [13]. В качестве зонда использовали 2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидин-1-оксил. Спектры ЭПР записывали на приборе ERS-220 (ГДР) с рабочей частотой 3 см⁻¹, снабженном термостатирующей приставкой. Точность терmostатирования $\pm 0,5$ К.

Рентгеноструктурные исследования проводили на приборе ДРОН-2,0 при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 20 мА, с использованием медного излучения CuK_α , фильтрованного никелем. Степень кристалличности и размеры кристаллитов определяли по известной методике [14].

Краевой угол смачивания измеряли на горизонтально установленном микроскопе МБС-9 через 60 с после нанесения на поверхность капли воды, имеющей объем $0,4 \cdot 10^{-3}$ см³.

Таблица 1

Изменения в спектрах ИК-МНПВО пленок ПЭ после НТП-обработки
(Толщина пленок ПЭВП 300, ПЭНП – 60 мкм)

Тип ПЭ	Плазмо-образующий газ	Время обработки, с	Температура ПЭ, К	D_{731}/D_{720} $\pm 0,01$	$D_{1380}/D_{720} \cdot 10^3$ $\pm 0,3$	Концентрация связей	Концентрация связей
						$-\text{CH}=\text{CH}-$ $\pm 0,02$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\pm 0,02$
ПЭНП	–	–	–	0,58	6,5	0,00	0,00
	Воздух	180	293	0,62	7,7	0,10	0,00
	»	900	293	0,67	11,3	0,59	0,08
	»	5400	293	0,64	7,7	0,69	0,15
	Водород	900	293	0,67	7,7	0,62	0,11
	»	900	77	0,68	7,7	0,35	0,05
	–	–	–	0,71	3,6	0,00	0,00
	–	–	403 *	0,72	4,0	0,00	0,00
ПЭВП	Водород	900	403	0,75	5,4	0,49	0,03
	»	900	293	0,72	4,0	0,46	0,05
	»	900	77	0,72	3,6	0,31	0,06
	»	5400	77	0,71	3,3	0,32	0,03
	»	5400	293	0,71	3,7	0,60	0,03
	Воздух	5400	293	0,71	4,2	0,68	0,14
	Аргон	5400	293	0,72	3,9	0,61	0,03

* Образец доводили до 403 К и выдерживали при этой температуре при заданном давлении водорода без разряда в течение 900 с (контрольный образец).

Таблица 2

Рентгеноструктурный и ИК-спектроскопический анализ тонких ($5 \pm 1,5$ мкм) пленок ПЭ

(Продолжительность обработки 600 с, отжига 7200 с)

Образец	Плазмо-образующий газ	Рентгеноструктурный анализ		ИК-спектроскопия				концентрация связей $-\text{CH}=\text{CH}_2$ мол. %, МНПВО	
		размер кристаллитов $\cdot 10^{10}$, м		степень кристалличности, %	D_{731}/D_{720}	$D_{1380}/D_{720} \cdot 10^3$			
		линия (110)	линия (200)			МНПВО			
ПЭНП									
Неотожженный	–	88	80	48	0,91	0,67	14,5	12,1	0,00
Отожженный	–	82	84	48	0,75	0,59	10,5	9,7	0,00
	Воздух	80	88	48	0,74	0,64	12,1	12,1	0,40
	Водород	82	78	48	0,74	0,63	11,3	9,7	0,30
ПЭВП									
Неотожженный	–	125	125	61	1,05	0,66	8,1	6,5	0,00
Отожженный	–	140	120	63	1,07	0,61	5,7	5,2	0,00
	Воздух	110	110	62	0,90	0,57	10,5	8,5	0,15
	Водород	130	125	65	1,04	0,62	5,7	5,2	0,15
Отожженный *	–	120	90	40	0,72	0,61	6,1	5,2	0,00
	Воздух	140	116	55	0,83	0,74	6,1	6,1	0,70

* Образец аморфизирован быстрым охлаждением при получении, затем отожжен.

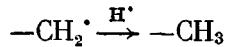
Значения измеренных параметров приводятся с указанием стандартного отклонения для серии из 10–12 образцов. Среднюю эффективную энергию активации вращения спирального зонда рассчитывали по методу наименьших квадратов, вычисляя ошибку для 90%-ного доверительного интервала.

Известно [1–11], что при взаимодействии НТП с поверхностью ПЭ протекают следующие основные процессы: накопление двойных связей разного вида, спшивка, деструкция (травление) и появление функциональ-

ных групп на поверхности полимера. Однако к настоящему моменту вопрос о связи этих процессов с надмолекулярной организацией и температурой обрабатываемого полимерного образца практически не исследован. Как видно из табл. 1, при взаимодействии НТП как с поверхностью ПЭВП, так и с поверхностью ПЭНП в выбранных нами условиях разряда действительно образуются двойные связи. В случае обработки водородным разрядом при 393 К этот процесс менее эффективно реализуется в ПЭВП, чем в ПЭНП. Сумма полученных данных (табл. 2) позволяет предположить преимущественное участие аморфных областей полимерной матрицы в процессе плазмохимического синтеза двойных связей. При радиационном облучении *транс*-виниленовые связи накапливаются, по одним данным, одинаково в аморфной и кристаллической областях ПЭ [15, 16], а по другим — преимущественно в кристаллической фазе и в неразветвленном ПЭ [17].

При повышении температуры плазмообрабатываемой полимерной поверхности концентрация двойных связей несколько возрастает, что особенно заметно при переходе от 77 к 293 К (табл. 1).

Увеличение интенсивности полосы 1380 см⁻¹ (колебание метильных групп) в спектрах плазмообработанного ПЭ указывает на протекание деструкции. Как видно из табл. 1, данный процесс также зависит от температуры обрабатываемой поверхности и более интенсивен в расплаве ПЭ. Используя опыт, накопленный в области радиационной химии полиолефинов [15–18], этот факт можно объяснить тем, что образующиеся в результате разрыва связи —CH₂—CH₂— радикалы —CH₂·H₂C— при низких температурах предпочтительно рекомбинируют, вновь образуя исходную связь («эффект клетки»), а при повышении температуры в результате увеличения подвижности цепей повышается вероятность других реакций, например образования метильных групп



Кроме того, изменение результата плазмообработки при варьировании температуры полимера (табл. 1) может объясняться различными скоростями диффузии активных газовых частиц, в первую очередь Н[·]. Из табл. 1 видно, что процесс деструкции связан также с кристалличностью и разветвленностью ПЭ, и более интенсивно протекает в ПЭНП, чем в ПЭВП.

Как следует из табл. 1, при обработке ПЭВП существенного изменения соотношения D_{731}/D_{720} не происходит, в то время как в случае ПЭНП наблюдается некоторое увеличение этого параметра. Величина D_{731}/D_{720} отражает долю колебаний групп —CH₂—, находящихся в упорядоченных областях полимера, и обычно связывается со степенью кристалличности ПЭ [12, 19]. Из литературы известно, что в выбранных нами условиях разряда происходит эффективное сшивание цепей ПЭ в поверхности полимерного образца [1–3]. При плазмообработке расплава ПЭ и последующем его отверждении это должно было привести к аморфизации поверхности и соответственно к значительному уменьшению величины D_{731}/D_{720} . Однако в использованных условиях разряда этого не происходит (табл. 1). Сшивка является общим результатом как плазмохимической, так и радиационной обработки, но при радиационной обработке расплава ПЭ и последующем его отверждении наблюдается значительная аморфизация полимера вплоть до полного отсутствия полосы 731 см⁻¹ в ИК-спектрах [12].

При длительной обработке в плазме остаточного воздуха, в МНПВО-спектрах ПЭНП и ПЭВП значения D_{731}/D_{720} сближаются, достигаются приблизительно одинаковые концентрации двойных связей (табл. 1). При этом возникает примерно одинаковая физико-химическая структура поверхности, определяемая в первую очередь условиями разряда, а не исходной структурой образца. Это подтверждается и результатами измерений краевого угла смачивания водой (табл. 3). Скорость же травления, как это следует из табл. 3, существенно снижается при переходе от ПЭНП к ПЭВП.

Таблица 3

Скорость травления ПЭ при обработке в плазме остаточного воздуха, рентгенографические характеристики исходного ПЭ и краевой угол смачивания водой θ плазмообработанной и исходной поверхности ПЭ
(Время обработки 5400 с, исходная толщина пленок ПЭВП 300, ПЭНП – 60 мкм)

Образец	Скорость травления $v \cdot 10^3$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	θ, рад		Степень кристалличности, %	Размер кристаллов $L \cdot 10^{-9}$, м
		исходного образца	обработанного образца		
ПЭНП	4,92±0,64	1,44±0,02	0,58±0,03	41	9,0
ПЭВП	2,33±0,67	1,47±0,02	0,61±0,02	52	13,5

Таблица 4

Разделение «двойных» ЭПР-спектров (записанных при усреднении нескольких одинаково приготовленных образцов, взятых в равной весовой доле, непосредственно в ампуле ЭПР) и изменение D_{731}/D_{720} при плазмообработке ПЭ

Образец, №	Плазмообразующий газ	Температура записи спектра ЭПР, К	$\tau_c^1 \cdot 10^3$, с (медленная компонента)	Вклад медленной компоненты, %	$\tau_c^2 \cdot 10^3$, с (быстрая компонента)	Вклад быстрой компоненты, %	$D_{731}/D_{720} \pm 0,01$ (по ИК-спектру пропускания)
ПЭНП							
1	–	316	10	70	1,00	30	0,71
2	Воздух	316	1	70	0,10	30	0,70
3	–	316	2	70	0,01	30	0,76
4	Водород	316	20	90	0,01	10	0,83
ПЭВП							
5	–	316	100	70	0,50	30	0,93
6	Воздух	316	2	85	0,01	15	0,83
7	–	253	10	70	2,00	30	0,72
8	Воздух	253	100	85	5,00	15	0,83
9	–	316	7	60	1,00	40	0,94
10	Водород	316	10	70	1,00	30	1,09

Примечание. Образцы 1, 3, 5, 7, 9 — исходные (необработанные) образцы ПЭ, отожженные в течение 7200 с; 2, 4, 6, 8, 10 — предварительно отожженные плазмообработанные образцы.

Для исследования структуры методами спинового зонда и рентгеноструктурного анализа проводили плазмообработку (с двух сторон) специально полученных пленок ПЭ, толщина которых была сравнима с известной из литературы [1–3, 7] глубиной плазмохимически сшиваемого поверхностного слоя ПЭ. При этом возникает возможность варьировать не только разветвленность полимерной цепи (меняя тип ПЭ), но и исходную надмолекулярную структуру образца в пределах одного типа ПЭ (изменяя термическую историю получения образца). Плазмообработка волокон и тканей, когда глубина плазмообрабатываемого слоя соизмерима с толщиной волокна, может существенно изменять физико-химические и прочностные свойства материала, и с этой точки зрения изучение структурных изменений, происходящих в плазмообрабатываемых тонких полимерных пленках, представляет особый интерес.

Как видно из табл. 2, степень кристалличности ПЭ, определяемая рентгенографически, в целом коррелирует с соотношением D_{731}/D_{720} , хотя для некоторых образцов наблюдается изменение этого соотношения без заметного изменения степени кристалличности. Последнее скорее всего связано с тем, что поглощение при 731 см^{-1} обусловлено присутствием не только кристаллической фазы ПЭ, но также и любых зон, в которых происходит согласованное деформационное колебание метиленовых групп, например, ориентированных образований [12, 19]. Как видно из табл. 2 и 4, при обработке в водородном разряде образцов с относительно высокими исходными значениями степени кристалличности и соотношения D_{731}/D_{720} не происходит существенного изменения этих параметров, а в слу-

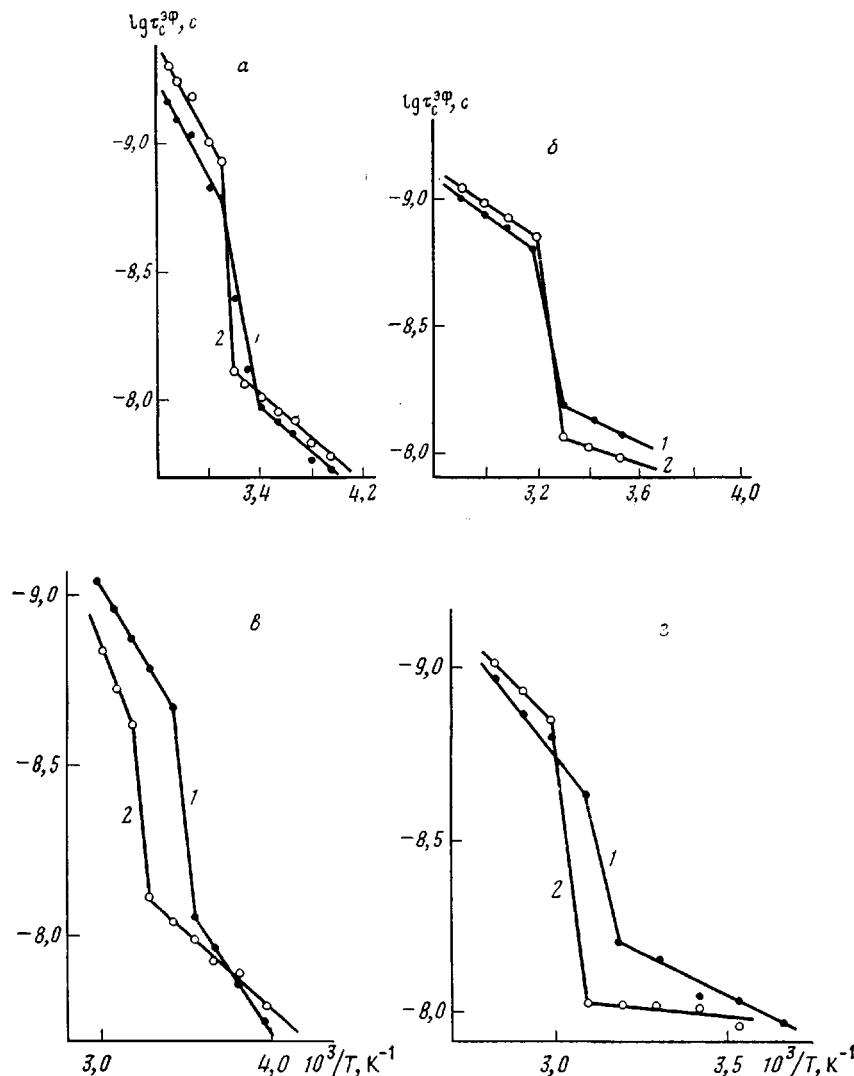


Рис. 1. Зависимость $\lg \tau_c^{3\Phi}$ от обратной температуры для ПЭВП (а, в) и ПЭНП (б, г) исходных (1) и обработанных (2) в плазме остаточного воздуха (а, б) и водорода (в, г). Здесь и на рис. 2 исходные образцы тонких ПЭ-пленок отожжены в течение 7200 с; продолжительность плазмообработки 600 с; несколько образцов усреднены непосредственно в ампуле для записи спектра ЭПР

чае образцов с более низкими значениями D_{731}/D_{720} наблюдается некоторое увеличение этого соотношения. Важно отметить, что при обработке в плазме остаточного воздуха исходного аморфного ПЭ наблюдается обратный эффект — значительное увеличение не только соотношения D_{731}/D_{720} , но и степени кристалличности, а также средних размеров кристаллитов (табл. 2). Все обрабатываемые образцы предварительно отжигались при 373 К в течение 7200 с, поэтому рост «рентгенографической» и «ИК-спектроскопической» степени упорядоченности, наблюдавшийся в ряде случаев, трудно объяснить простым термическим действием разряда. Возможно, что при относительно небольших временах НТП-обработки низкомолекулярные продукты деструкции (особенно содержащие функциональные группы) играют роль пластификатора и облегчают упорядочивание структуры ПЭ, хотя на глубоких стадиях плазмохимической модификации или в случае исходно высокоупорядоченных образцов накапливающиеся шипики, ненасыщенные связи и продукты деструкции приводят к разрушению упорядоченных областей в ПЭ.

Для оценки структурных изменений, протекающих в плазмообрабатываемом ПЭ, в работе был использован также метод спинового зонда, основанный на тесной взаимосвязи между подвижностью стабильного радикала-зонда, введенного в полимерную матрицу, и гибкостью сегментов макромолекул [20]. На рис. 1 приведены зависимости эффективного времени корреляции вращения зонда $\tau_c^{\text{эф}}$ от обратной температуры для 223–373 К. Как видно из рис. 1, обработка ПЭ-пленок в НТИ приводит к изменению не только абсолютных значений времени корреляции, но и характера зависимости времени корреляции от температуры. Скачок, наблюдаемый на кривых в области 312–333 К, соответствует так называемому α -переходу в ПЭ, связанному, как известно [21], с движениями сегментов внутри ламелей, в частности с изменением складчатой структуры поверхности ламелей. Низкотемпературную ветвь указанных зависимостей рассчитывали по методу Гольдмана – Бруно – Фрида [20], исходя из модели скачкообразного вращения зонда с поворотом на средний угол, с учетом того, что расчет по модели диффузационного вращения не приводит к изменению эффективной энергии активации $E_a^{\text{эф}}$ вращения зонда после α -перехода. Легко заметить, что α -переход в ПЭ, обработанном водородным разрядом, сдвинут в высокотемпературную область, в то время как при обработке ПЭ в плазме остаточного воздуха этого не происходит (рис. 1). При этом, как видно из табл. 5, после обработки ПЭ как в плазме остаточного воздуха, так и в водородной плазме происходит уменьшение $E_a^{\text{эф}}$ в низкотемпературной области до α -перехода, в то время как в высокотемпературной области этого не наблюдается.

При исследовании подвижности зонда в области более высоких температур (353–423 К) было обнаружено наличие еще одного перехода, связанного с достижением температуры плавления ПЭ, который также чувствителен к виду плазмообразующего газа и к исходной структуре образца (определяемой его термической предысторией), причем обработка в разряде приводит не только к сдвигу температуры перехода, но и к изменению его характера, что особенно заметно при обработке в водородной плазме (рис. 2).

В области температур ниже 323 К во всех случаях (в том числе и в исходных образцах тонких пленок) наблюдаются «двойные» ЭПР-спектры (рис. 3), являющиеся результатом наложения ЭПР-спектров зондов, находящихся в так называемых быстрой и медленной областях полимерной матрицы. Разделение двойных спектров, проведенное нормированием экспериментальных спектров к теоретическим [22], показывает, что

Таблица 5

Эффективная энергия активации вращения зонда до и после α -перехода в ПЭ, рассчитанная по методу наименьших квадратов

(ЭПР-спектры записаны при усреднении нескольких одинаково подготовленных образцов непосредственно в ампуле ЭПР; продолжительность обработки в разряде 600 с)

Образец, №	Плазмообразующий газ	$E_a^{\text{эф}}$, кДж/моль (до α -перехода)	$E_a^{\text{эф}}$, кДж/моль (после перехода в сторону высоких температур)
ПЭВИ			
1	–	$11,3 \pm 0,8$	$25,6 \pm 0,8$
2	Воздух	$8,4 \pm 0,8$	$17,4 \pm 2,5$
3	–	$9,2 \pm 0,8$	$23,0 \pm 3,8$
4	Водород	$6,3 \pm 0,8$	$19,7 \pm 2,5$
ПЭНП			
5	–	$10,5 \pm 0,8$	$15,2 \pm 4,2$
6	Воздух	$7,1 \pm 0,8$	$14,7 \pm 3,8$
7	–	$13,8 \pm 0,8$	$16,4 \pm 1,7$
8	Водород	$9,2 \pm 1,3$	$22,3 \pm 5,0$

Примечание. Образцы 1, 3, 5, 7 — исходные (необработанные) образцы, отожженные в течение 7200 с; 2, 4, 6, 8 — предварительно отожженные плазмообработанные образцы.

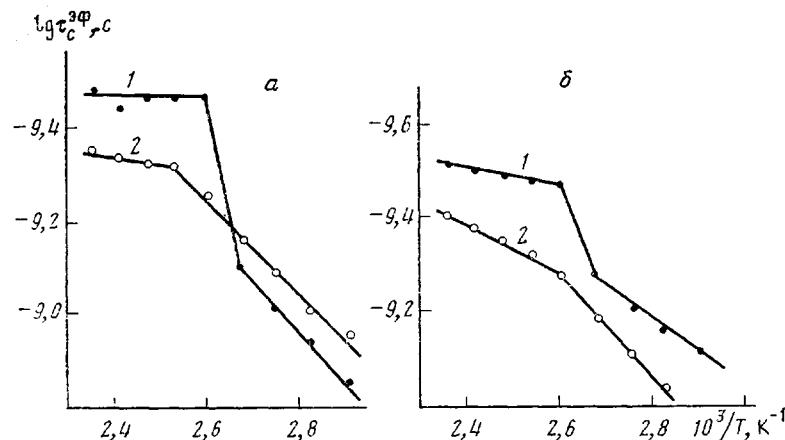


Рис. 2. Зависимость $\lg \tau_c^{3\Phi}$ от обратной температуры для ПЭВП (а) и ПЭНП (б) исходных (1) и обработанных в водородной плазме (2)

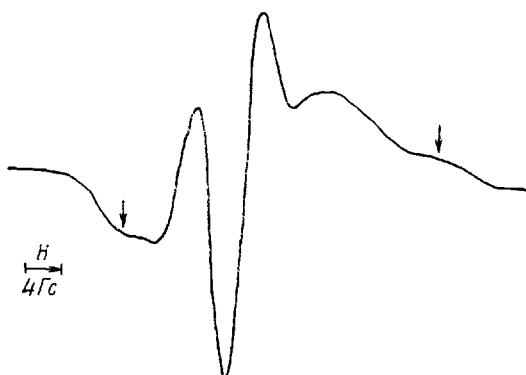


Рис. 3. ЭПР-спектр спинового зонда, введенного в пленку ПЭВП (толщиной $5 \pm 1,5$ мкм). Температура записи спектра 233 К; стрелкой указана «медленная» компонента спектра

НТП-обработка приводит к изменениям как в быстрой, так и в медленной областях, причем направление и величина этих изменений зависят от условий обработки и от структуры исходного образца (табл. 4). Поскольку размеры зонда не позволяют ему проникать в кристаллическую фазу ПЭ, медленная компонента спектра должна отражать подвижность зондов, находящихся в дефектах кристаллических областей, а быстрая соответствует зондам, находящимся в аморфной фазе. С этой точки зрения обработка в водородной плазме и обработка в плазме остаточного воздуха различаются как по воздействию на аморфную фазу ПЭ, так и по изменениям, происходящим на границе аморфной и кристаллической фаз, даже в том случае, когда отсутствует существенное изменение степени кристалличности и среднего размера кристаллитов. Наблюдаемые при этом «упорядочивающее» и «разупорядочивающее» действия плазмы, выражющиеся в соответствующих изменениях подвижности спинового зонда, в ряде случаев подтверждаются и другими методами исследования (табл. 2 и 4).

Таким образом, взаимодействие НТП с полимерной поверхностью имеет более сложный характер, чем представлялось ранее. Установлено, что травление, сшивка, деструкция и химические превращения в поверхности полимера при плазмообработке тесно связаны с исходной морфологией образца. Указанный факт необходимо учитывать при выборе условий плазмохимической модификации конкретного полимерного изделия, имеющего свою предысторию получения и переработки. При этом необходимо контролировать термические условия обработки, влияющие на результи-

рующие свойства изделия. Из приведенных выше результатов следует, что при контакте с НТП в полимерной матрице протекают сложные процессы перестройки структуры — изменение предкристаллических и ориентированных образований, соотношения аморфной и кристаллической фаз, поверхности кристаллитов и их размеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Василец В. Н., Тихомиров Л. А., Пономарев А. Н.* Химия высоких энергий, 1978, т. 12, № 5, с. 442.
2. *Василец В. Н., Тихомиров Л. А., Пономарев А. Н.* Химия высоких энергий, 1979, т. 13, № 2, с. 171.
3. *Василец В. Н., Тихомиров Л. А., Пономарев А. Н.* Химия высоких энергий, 1981, т. 15, № 1, с. 77.
4. *Bamford C. H., Ward J. C.* Polymer, 1961, v. 2, p. 277.
5. *Hansen R. H., Schonhorn H. J.* Polymer Sci., 1966, v. 4, № 3, p. 203.
6. *Schonhorn H., Hansen R. H.* J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, p. 1461.
7. *Hudis M.* J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, p. 2397.
8. *Hall R. J., Carolyn A. L., Bodnar M. J., Levi D. W.* J. Appl. Polymer Sci., 1972, v. 16, p. 1465.
9. *Yasuda H.* J. Macromolec. Sci. Chem., 1976, v. A10, № 3, p. 383.
10. *Kassenbeck P., Hansjord H.* Melliand Textilber., 1980, v. 61, № 5, p. 457.
11. *Friedrich J., Kuhn G., Gahde J.* Acta Polymerica, 1979, v. 30, № 8, p. 470.
12. *Дехан И., Данц Р., Киммер Б., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 205.
13. *Коварский А. Л., Вассерман А. М., Бучаченко А. Л.* Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1647.
14. *Мартынов М. А., Вылегжанина К. А.* Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 32.
15. *Князев В. К., Сидоров Н. А.* Облученный полиэтилен в технике. М.: Химия, 1974, с. 18.
16. *Дорофеев Ю. И., Городецкий И. Г., Скурат В. Е., Тальрозе В. Л.* Химия высоких энергий, 1976, т. 10, № 5, с. 456.
17. *Patel G. N. J.* Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, p. 351.
18. *Финкель Э. Э., Брагинский Р. П.* В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 186.
19. *Хувинк Р., Ставерман А.* Химия и технология полимеров. М.: Химия, 1965, т. 1, с. 503.
20. *Тормала П., Линдберг Дж. Дж.* В кн.: Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. М.: Химия, 1980, с. 236.
21. *Бойер Р.* Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 11.
22. *Анциферова Л. И., Вассерман А. М., Иванова А. Н., Лившиц Б. А., Наземец Н. С.* Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977, с. 118.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
16.VII.1985

GLOW-DISCHARGE INDUCED TRANSFORMATIONS IN THE VARIOUS SUPERMOLECULAR STRUCTURE POLYETHYLENES

Kalachev A. A., Klyushina T. A., Shapiro A. M., Kofman V. L.,
Artamonova S. D., Platé N. A.

Summary

Structural and chemical transformations induced in various polyethylene samples by glow-discharge treatment have been studied by infrared spectroscopy, spin-probe and X-ray methods. For the first time it has been established that during course of plasmatreatment the supermolecular structure of polymer suffers essential changes.

Intensity and direction («ordering», «disordering») of this changes are closely related to the initial sample morphology and to the plasma induced chemical changes. It has been shown that polymer temperature strongly affects the plasmatreatment results.