

5. Магомедова Н. С., Нейгауз М. Г., Заводник В. Е., Бельский В. К. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 4. С. 841.
6. Магомедова Н. С., Гинзбург С. Л., Новаковская Л. А., Звонкова З. В. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 3. С. 511.
7. Filippini G., Induni G., Simonetta M. // Acta crystallogr. 1973. V. 29. № 11. P. 2471.
8. Коржавин Л. Н., Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Бирштейн Т. М., Котон М. М. // Препринты II Междунар. симпос. по химическим волокнам. Калинин, 1977. С. 117.
9. Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Котон М. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1126.
10. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М. М., 1981. С. 352.
11. Wunderlich B., Grebowicz I. // Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 2. P. 290.
12. Bohn C. R., Schaeffgen Y. R., Statton W. O. // J. Polymer Sci. 1961. V. 55. № 162. P. 531.
13. Милевская И. С., Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В., Коржавин Л. Н., Лукашева Н. В. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 3. С. 42.

Институт химических наук  
АН КазССР

Поступила в редакцию  
15.VIII.1986

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ТОЛЩИНУ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Сайдов Г. В.

Многие особенности деформации полимерных материалов все еще остаются недостаточно изученными. В частности, в литературе практически отсутствуют количественные данные, позволяющие судить о влиянии деформации на структуру внешних (поверхностных) слоев полимерных пленок. С учетом этого обстоятельства в нашей работе предпринята попытка оценить параметры упорядоченности  $S$  макромолекул в объеме и поверхностном слое одноосно ориентированных пленок ПТФЭ и определить на их основе характер зависимости  $l^{nc}(L)$ , где  $l^{nc}$  — эффективная толщина поверхностного слоя,  $L$  — степень вытяжки пленки.

Экспериментальная часть работы состояла в измерении спектров отражения  $R(v)$  и пропускания  $T(v)$  пленок ПТФЭ с плотностью 2,22 г/см<sup>3</sup>. Толщина исходных (неориентированных) образцов составляла 50 мкм. Растижение пленок проводили при комнатной температуре. Начальные и конечные (после вытяжки и релаксации в течение 24 ч) размеры пленок контролировали.

Измерение спектров отражения  $R(v)$  проводили методом жидкостной ИК-спектроскопии НПВО [1, 2]. Образцы размещали таким образом, чтобы ось вытяжки была параллельна или перпендикулярна электрическому вектору  $E$  падающей световой волны. В соответствии с положением пленки регистрировали либо спектры  $R_{\perp}(v)$ , либо спектры  $R_{\parallel}(v)$ . На основе этих спектров по уравнениям Френеля с использованием дисперсионных соотношений Крамерса — Кронига рассчитывали спектры бугеровских коэффициентов поглощения  $a_{\perp}(v)$  и  $a_{\parallel}(v)$ . Расчет проводили на микро-ЭВМ по программам, представленным в работе [3].

Измерение ИК-спектров пропускания  $T(v)$  пленок ПТФЭ проводили в области 1400–1500 см<sup>-1</sup>. Коэффициенты поглощения  $a_{\perp}(v)$  и  $a_{\parallel}(v)$  вычислялись по формуле Бугера на основе экспериментальных данных, полученных для «пакета» пленок одипаковой толщины [4]. Регистрация спектров  $R(v)$  и  $T(v)$  осуществлялась на приборе UR-20 в естественном и  $s$ -поляризованном свете. В качестве поляризаторов применялись пленки-реплики, которые размещали в обоих каналах спектрофотометра непосредственно перед образцами.

Параметры упорядоченности  $S$  рассчитывали по известной формуле [5], описывающей случай частичной осевой ориентации вращательно-симметричного типа

$$S = \frac{A - 1}{A + 2} (1 - 1,5 \sin^2 \beta)^{-1}, \quad (1)$$

Дихроизм и параметры упорядоченности макромолекул в объеме  
и поверхностном слое одноосно ориентированных пленок ПТФЭ  
с  $l_0 = 50$  мкм

$L$	$A_{\parallel, \perp}^{1450}$	$S^{\text{об}}$	$A_{\parallel, \perp}^{1160}$	$A_{\parallel, \perp}^{1215}$	$\bar{A}_{\parallel, \perp}$	$S^{\text{пс}}$
	в объеме		в поверхностном слое			
1,0	1,03	0,01	0,81	0,83	0,82	0,13
1,1	1,24	0,07	0,71	0,71	0,71	0,21
1,4	1,75	0,20	0,57	0,57	0,57	0,34
1,5	2,04	0,26	0,48	0,48	0,48	0,42
1,6	2,56	0,34	0,36	0,34	0,35	0,55

где  $A$  – дихроизм ИК-полос;  $\beta$  – угол между направлением дипольного момента перехода  $\mu$  и осью макромолекулы  $c$ ; величину угла  $\beta$  принимали по данным работы [6], согласно которым полосы ПТФЭ с максимумами в области  $1450$  см $^{-1}$  и  $1160$ ,  $1215$  см $^{-1}$  обусловлены валентными колебаниями СF<sub>2</sub>-групп, относящихся к типам симметрии  $A_2$  и  $E_1$  соответственно, т. е. в первом случае  $\mu \parallel c$ , а во-втором –  $\mu \perp c$  [2, 4, 7].

Значения дихроичных отношений  $A_{\parallel, \perp}$  и вычисленные на их основе по формуле (1) параметры упорядоченности  $S$ , характеризующие ориентацию макромолекул в объеме  $S^{\text{об}}$  и поверхностном слое  $S^{\text{пс}}$  пленок ПТФЭ, приведены в таблице. Обработка этих данных по методу наименьших квадратов показывает, что зависимость параметров  $S$  от степени вытяжки  $L$  носит линейный характер

$$S^{\text{об}} = 0,47L - 0,45$$

$$S^{\text{пс}} = 0,59L - 0,45$$

с коэффициентами корреляции  $r=0,998$  и  $r=0,993$  соответственно.

Сравнивая между собой эти формулы, нетрудно прийти к выводу, что одноосная вытяжка оказывает существенно различное влияние на ориентацию макромолекул в объеме и поверхностном слое пленок ПТФЭ<sup>1</sup>. Учитывая это, естественно предположить, что дихроизм, наблюдаемый в ИК-спектрах пропускания пленок, обусловлен в основном дихроизмом внешних (поверхностных) слоев, а их внутренние (глубинные) слои остаются практически неориентированными даже при достаточно больших степенях вытяжки  $L$ . Иными словами, пленки ПТФЭ с  $l_0=50$  мкм можно, по-видимому, рассматривать как анизотропные системы, состоящие из трех слоев: двух поверхностных, характеризующихся одинаковой степенью упорядоченности  $S^{\text{пс}}$ , и одного полностью разупорядоченного внутреннего слоя. В рамках такой модели легко получить, как было показано нами ранее [2, 4], простое выражение для расчета толщины поверхностного слоя  $l^{\text{пс}}$  в приближении его однородной упорядоченности

$$l^{\text{пс}} = 0,5 \left[ l^{\text{об}} - \frac{A_{\parallel, \perp}^{\text{пс}} \cdot D_{\perp}^{\text{об}} - D_{\parallel}^{\text{об}}}{a^{\text{вс}} (A_{\parallel, \perp}^{\text{пс}} - 1)} \right], \quad (2)$$

где  $A^{\text{пс}}$  – дихроизм поверхностного слоя, рассчитанный по данным ИК-спектроскопии НПВО;  $D^{\text{об}}$  – оптическая плотность образца в ИК-спектрах пропускания;  $a^{\text{вс}}$  – бугеровский коэффициент поглощения внутреннего (неориентированного) слоя;  $l^{\text{об}}$  – толщина образца; индексы  $\parallel$ ,  $\perp$  обозначают ориентацию вектора световой волны Е относительно той или иной оси образца (например, оси вытяжки пленки).

<sup>1</sup> Этот вывод остается справедливым для любых пленок ПТФЭ, толщина которых  $l_0 > 25$  мкм [7].

После несложных преобразований формулы (2) и полагая, как это принято для случая частичной осевой ориентации вращательно-симметричного типа [5, 8],

$$a^{\text{sc}} = (a_{\parallel}^{\text{o6}} + 2a_{\perp}^{\text{o6}})/3$$

или

$$a_{\perp}^{\text{o6}}/a^{\text{sc}} = 3/(A_{\parallel, \perp}^{\text{o6}} + 2),$$

получим

$$l^{\text{sc}} = 0,5l^{\text{o6}} \left( \frac{A_{\parallel, \perp}^{\text{o6}} - 1}{A_{\parallel, \perp}^{\text{o6}} + 2} \right) \left( \frac{A_{\parallel, \perp}^{\text{sc}} + 2}{A_{\parallel, \perp}^{\text{o6}} - 1} \right), \quad (3)$$

где  $a^{\text{o6}}$ ,  $A^{\text{o6}}$  – бугеровский коэффициент поглощения и дихроизм образца в ИК-спектрах пропускания.

Важной особенностью соотношения (3) является его инвариантность по отношению к уравнениям связи  $S(A)$ , удовлетворяющим случаям  $\beta=0$  и  $\beta=90^\circ$ . Действительно, решая уравнение (3) с учетом соотношения (1), в том и другом случае имеем

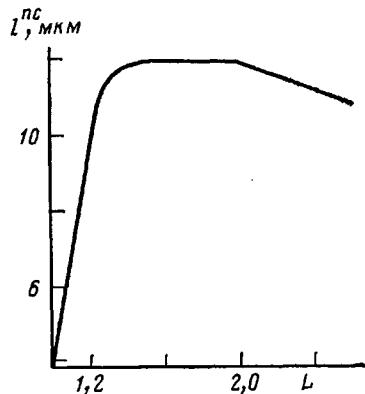
$$l^{\text{sc}}(L) = 0,5l^{\text{o6}}(L) \cdot S^{\text{o6}}(L)/S^{\text{sc}}(L), \quad (4)$$

где  $S^{\text{o6}}$ ,  $S^{\text{sc}}$  – параметры упорядоченности макромолекул в образце и его поверхностном слое, рассчитанные по формуле (1) на основе соответствующих экспериментальных данных.

Формула (4) имеет ясный физический смысл, полностью совпадающий с определением понятия «поверхностный слой», вытекающим из самой сути трехслойной модели анизотропной среды. В этой связи хотелось бы подчеркнуть, что в рамках принятой нами модели поверхностный слой рассматривается как однородно ориентированный внешний слой пленки с параметрами  $S^{\text{sc}} > S^{\text{o6}} \geq 0$  и  $d \leq l^{\text{sc}} \leq 0,5l^{\text{o6}}$ , где  $d$  – минимальная толщина поверхностного слоя, определяемая глубиной проникновения света в образец в условиях НПВО. Следовательно, чем меньше  $d$ , тем более справедливо приближение в отношении однородной упорядоченности этого слоя, а значит, и выше точность расчетов величины  $l^{\text{sc}}$  по формуле (4). В области интенсивных ИК-полос ПТФЭ с  $\nu_{\text{макс}} = 1160 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{макс}} = 1215 \text{ см}^{-1}$ , которые были использованы нами для определения степени упорядоченности  $S^{\text{sc}}$ , глубина проникновения света  $d$ , согласно принятым в таких случаях оценкам [9, 10], не превышает, по-видимому, 1–2 мкм.

Зависимость  $l^{\text{sc}}(L)$ , найденная для одноосно ориентированных пленок ПТФЭ с  $l_0 = 50 \text{ мкм}$ , приведена на рисунке. Величины  $l^{\text{sc}}$  рассчитывали по формуле (4) с использованием корреляций для  $S^{\text{o6}}$  и  $S^{\text{sc}}$ . Значения  $l^{\text{o6}}$  вычисляли общепринятым способом.

Анализ кривой  $l^{\text{sc}}(L)$  показывает, что процесс вытяжки исследованных пленок протекает в три стадии: первая из них ( $L = 1,0–1,5$ ) заключается в последовательной (послойной) ориентации макромолекул, распространяющейся на большую глубину, что приводит к резкому увеличению толщины поверхностного слоя ( $l^{\text{sc}} = 3,9–12,1 \text{ мкм}$ ); вторая стадия ( $L = 1,5–2,0$ ) характеризуется значительными ориентационными эффектами, локализованными в пределах упорядоченного слоя постоянной толщины, что проявляется в независимости величины  $l^{\text{sc}}$  от степени вытяжки  $L$  ( $l^{\text{sc}}_{\text{макс}} = 12,2 \text{ мкм}$ ); и, наконец, третья стадия ( $L = 2,0–2,5$ ) состоит,



Влияние одноосной деформации на толщину поверхностного (однородно ориентированного) слоя пленок ПТФЭ с  $l_0 = 50 \text{ мкм}$  (расчет выполнен по формуле (4))

по-видимому, в постепенном разрушении поверхностного слоя, поскольку в этой области вытяжек величина  $l_{\text{нс}}$  несколько уменьшается ( $l_{\text{мин}}^{\text{нс}} = 11,3 \text{ мкм}$ ). Таким образом, полученные данные подтверждают, причем на количественном уровне, что трехстадийный механизм деформации кристаллических полимеров определяется главным образом процессами, протекающими в поверхностном слое образцов [11].

Автор выражает глубокую признательность Н. Г. Бахшиеву, О. Л. Байдаковой и М. Е. Юдовичу за постоянный интерес и помощь в работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сайдов Г. В., Свердлова О. В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. Л., 1980. 136 с.
2. Сайдов Г. В., Бернштейн Е. В., Спевак Н. В. // Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Вып. 3. Л., 1983. С. 132.
3. Сайдов Г. В., Юдович М. Е. // Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Вып. 2. Л., 1978. С. 101.
4. Сайдов Г. В., Бернштейн Е. В., Барбанель Л. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24, № 7. С. 1418.
5. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., 1966. 355 с.
6. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 472 с.
7. Барбанель Л. Ю., Журавлева И. П., Сайдов Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26, № 4. С. 837.
8. Храновский В. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 39. № 4. С. 627.
9. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М., 1970. 335 с.
10. Бронников С. В., Веттегрень В. И., Коржавин Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 2. С. 97.
11. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., 1967. 231 с.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
21.VIII.1986

УДК 541(64+15):547.39

#### РАДИАЦИОННАЯ ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКНА ИЗ ПОЛИГЛИКОЛИДА

Богомолова Т. Б., Павлова Л. В., Людвиг Е. Б.,  
Поляков Д. К.

Радиационная прививочная полимеризация является одним из эффективных способов модификации полимеров [1, 2]. В настоящей работе впервые была исследована возможность радиационно-химической модификации полилактонов — полимеров, находящих все более широкое применение в медицине вследствие их способности к биодеградации в живом организме. Модификация таких полимеров и изделий из них может производиться с целью введения функциональных групп в полимерную цепь для последующего присоединения лекарственных препаратов и пролонгированного действия их по мере рассасывания полимера, создания покрытий на поверхности хирургических нитей, пленок, штифтов, которые позволили бы получать изделия с заданными сроками рассасывания и т. д.

Объектом для изучения возможности применения методов радиационной прививочной полимеризации для модификации полилактонов служило волокно из полигликолида. Полимер синтезировали полимеризацией в расплаве хорошо очищенного гликолида при 160°, в качестве катализатора использовали дигидрат двуххлористого олова. Волокно получали формированием из расплава полимера в виде мононитей диаметром 0,10, 0,14, 0,20 мм. Мономерами для прививки выбрали акрило-