

УДК 541.64:539.2:537.523

**СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ,  
ПОДВЕРГНУТЫХ ДЕЙСТВИЮ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА**

Митченко Ю. И., Фенин В. А., Чеголя А. С.

Методом ИК-спектроскопии изучены структурно-химические превращения на поверхности ПЭТФ и ПП под действием газового разряда. Показано, что улучшение смачиваемости обусловлено в первую очередь структурно-конформационной перестройкой молекул поверхностного слоя под действием высоконергетических частиц.

Обработка поверхности полимерных материалов в газовом электрическом разряде влияет на ее гидрофобные свойства. Значительное улучшение таких характеристик, как смачиваемость, адгезия, накрашиваемость и т. п., определяет практический интерес к изучению структурно-химических свойств полимеров, подвергнутых обработке. Однако до сих пор не существует однозначной трактовки изменения смачиваемости полимеров при действии тлеющего разряда [1, 2].

В настоящей работе проведено изучение изменения времени растекания капли воды и контактного угла как характеристик смачиваемости полимерной поверхности при действии газового разряда и изменений химической структуры полимера, оцениваемой методом ИК-спектроскопии.

Исследования проводили на волокнах и пленках из промышленного ПП и ПЭТФ. Обработку осуществляли в газовом разряде, создаваемом генератором мощностью 70 Вт с частотой 41 мГц, при давлении 67 Па в атмосфере воздуха, водорода, аргона и кислорода. ИК-спектры пропускания записывали на приборе UR-20, при снятии ИК-спектров НПВО использовали приставку, в которой элементом внутреннего отражения служил кристалл КРС-5 с углом  $45^\circ$  и числом отражений 6.

В табл. 1 представлены интенсивности некоторых ИК-полос исходного и подвергнутого обработке ПП. Видно, что обработка приводит к заметному падению интенсивности ряда полос. Следует отметить также значительные изменения интенсивности ряда полос от продолжительности обработки (рисунок). В результате первичной полутораминутной обработки интенсивность полосы  $940 \text{ см}^{-1}$  резко возрастает, однако последующая обработка приводит к ее уменьшению; интенсивность полосы  $1020 \text{ см}^{-1}$  при этом увеличивается. Такие изменения присущи обработке в водороде и аргоне. Обработка разрядом в кислороде сопровождается несколько иным характером изменения интенсивности. Вначале, как и для водородного разряда, обработка до полутора минут вызывает резкое возрастание интенсивности полосы  $940 \text{ см}^{-1}$  и затем падение, но дальнейшая обработка до 40 мин вновь вызывает увеличение интенсивности полосы  $940 \text{ см}^{-1}$  в 5,9 раза по сравнению с необработанным образцом.

В случае разряда в кислороде отмечается также пятикратное увеличение интенсивности полосы  $1730 \text{ см}^{-1}$ , а также полосы  $1640 \text{ см}^{-1}$ .

Химические изменения во всем объеме полимера оценивались по спектрам пропускания, которые показали, что полоса  $1020 \text{ см}^{-1}$  в спектре отсутствует, а полоса  $940 \text{ см}^{-1}$  не меняет своей интенсивности. В работе [3] также отмечается, что обработка в кислороде не приводит к изменениям в ИК-спектрах пропускания, за исключением небольших изменений полосы  $1720 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 1

## Изменения относительной интенсивности полос МНПВО-спектров ПП

часто- та, см <sup>-1</sup>	D/D <sub>976</sub>			часто- та, см <sup>-1</sup>	D/D <sub>976</sub>		
	исходный образец	образец, об- работанный в газовом разряде	образец пос- ле обработ- ки и воз- действия воды		исходный образец	образец, об- работанный в газовом разряде	образец пос- ле обработ- ки и воз- действия воды
842	0,47	0,50	0,46	1455	0,93	0,73	1,00
1000	0,73	0,68	0,75	1460	1,00	0,73	1,00
1108	0,40	0,32	0,40	2840	0,73	0,59	0,92
1170	0,40	0,27	0,40	2880	0,87	0,73	1,00
1360	0,40	0,27	0,30	2960	1,3	1,1	1,5
1380	1,46	1,00	1,40				

В соответствии с литературными данными [4] полосы поглощения, фиксируемые на полимерной поверхности, относятся к колебаниям следующих группировок: 940 см<sup>-1</sup> — колебания CH=CH<sub>2</sub>; 1020 см<sup>-1</sup> — валентные колебания связи CO в группе C—C—OH; 1650 см<sup>-1</sup> — колебания связи C=C в группе C=C—CO; 1730 см<sup>-1</sup> — колебания карбонильных групп во фрагментах  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{---C---O---C---=C---} \\ || \qquad \qquad || \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$ .

Наличие этих полос свидетельствует о том, что при действии заряда в различных газах на полимерной поверхности протекают процессы, приводящие к возникновению кислородсодержащих групп, двойных связей и разветвлений в макромолекулах. Однако надо отметить, что определенное количество кислородсодержащих групп образуется не столько в процессе травления, сколько при контакте образовавшихся активных радикалов с кислородом воздуха.

Изменения интенсивности полос от продолжительности обработки в основных чертах одинаковы для водорода и кислорода. Наблюдаемые отличия в поведении полос 940 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о том, что в отсутствие кислорода образующиеся концевые группы =CH<sub>2</sub> подвержены главным образом деструкции. При разряде в кислороде, когда образуются кислородсодержащие группы (1730 и 1650 см<sup>-1</sup>), их разрушение приводит к образованию новых групп =CH<sub>2</sub>. Этот процесс кинетически опережает процесс их деструкции, поэтому в этом случае наблюдается рост интенсивности полосы 940 см<sup>-1</sup> во времени.

Изменения интенсивности полос в ИК-спектрах ПЭТФ для различных газов представлены в табл. 2.

Основные изменения наблюдаются для полос 973, 1043 и 988 см<sup>-1</sup>. Полосы 973 и 1043 см<sup>-1</sup> относятся к транс- и гош-конформациям этиленгликолового фрагмента. В работе [5] также отмечали, что обработка газовым разрядом вызывает относительно малые изменения доли гош- и транс-конформеров, при этом увеличение мощности и продолжительности обработки уменьшает долю гош- и увеличивает долю транс-конформеров.

Таким образом, можно считать, что обработка ПЭТФ не приводит к существенным химическим изменениям в структуре полимерной поверх-

Таблица 2

## Изменения относительной оптической плотности линий ИК-спектров ПЭТФ

Частота, см <sup>-1</sup>	D/D <sub>873</sub>				Частота, см <sup>-1</sup>	D/D <sub>873</sub>				
	исходный образец	образец, обработанный в разряде				исходный образец	образец, обработанный в разряде			
		Ag	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>			Ag	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
795	0,25	0,22	0,25	0,26	973	0,79	0,67	0,89	0,80	
848	0,56	0,56	0,58	0,63	1043	0,22	0,45	0,33	0,61	
898	0,14	0,15	0,15	0,17	988	0,22	0,21	0,33	0,25	

ности, но влияет на конформационные характеристики макромолекулы. Изучение конформационных изменений проведено на пленках ПЭТФ (толщина 35 мкм) различной исходной структуры: 1 — аморфная неориентированная пленка, 2 — аморфная пленка, отожженная в вакууме при 433 К в течение 20 мин; 3 — двухосно-ориентированная пленка. Пленки подвергались длительному (7 ч) воздействию тлеющего разряда в остаточном воздухе. В табл. 3 приведен конформационный состав пленки, полученный из спектров НПВО.

В соответствии с работой [6] *транс*-полоса ПЭТФ состоит из ряда индивидуальных полос: 838 см<sup>-1</sup> ( $T_1$ ) — *транс*-конформация в неупорядоченной аморфной области, 846 см<sup>-1</sup> ( $T_2$ ) — *транс*-конформация в областях с одно- и двумерным порядком, 853 см<sup>-1</sup> ( $T_3$ ) — *транс*-конформация в кристаллитах.

Из табл. 3 видно, что длительная обработка приводит к увеличению числа *гош*-конформеров. Для *транс*-конформеров плазменное воздействие сказывается в основном на  $T_1$ - и  $T_2$ -конформеры. *Транс*-конформация в кристаллите не меняется. Это свидетельствует о том, что конформационные изменения происходят в менее упорядоченной части полимера.

Параллельно с ИК-спектрами оценивались время растекания и краевые углы смачивания полимеров до и после воздействия газового разряда (табл. 4). Исходя из приведенных результатов можно было бы предположить, что наблюдаемые изменения смачиваемости связаны с увеличением кислородсодержащих групп.

Для проверки данного предположения исследовали изменения химической структуры обработанных полимеров под действием воды и термоокислительных воздействий. С этой целью была приготовлена термоокисленная пленка ПП, МНПВО-спектры которой, как и обработанные разрядом образцы, имели полосы 1650 и 1750 см<sup>-1</sup>, а также полосу 3400 см<sup>-1</sup>, относящуюся к колебаниям группы OH. Таким образом, в полимере присутствовали те же группы, которые возникают при обработке газовым разрядом. Однако параллельно проведенные измерения времени растекания капли воды на поверхности такой пленки показали величину 2500–3600 с.

Если образец ПП после обработки в разряде подвергнуть воздействию CCl<sub>4</sub>, то интенсивности полос 1640, 1750, 3400 см<sup>-1</sup> не меняются, но растекания капли воды на поверхности образца уже не наблюдается.

Если образец ПП перед действием разряда тщательно обработать CCl<sub>4</sub>, и затем подвергнуть воздействию разряда, то интенсивности перечисленных выше ИК-полос не только не возрастают, а снижаются, однако отчетливо наблюдается эффект резкого уменьшения времени растекания.

Приведенные факты свидетельствуют о том, что прямые химические изменения не определяют характера процессов, увеличивающих смачиваемость полимерной поверхности после обработки газовым разрядом.

Для объяснения эффекта увеличения смачиваемости обратимся к результатам, представленным в табл. 1. В ней показано, что обработка в газовом разряде приводит к изменениям в интенсивности ИК-полос 1000, 1170 см<sup>-1</sup>. Данные полосы относятся к конформационным характеристикам цепи и не связаны с появлением кислородсодержащих групп. При этом полоса 1170 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентным аксиальным колебаниям связи C—C, подвергается более заметным изменениям, поскольку в эле-

Таблица 3

**Конформационный состав пленок ПЭТФ, подвергнутых воздействию газового разряда**

Тип изучаемого образца	Конформеры	Исходный образец	Образец, обработанный разрядом
1	$T_1$	19 (18)	7 (19)
	$T_2$	7 (8)	14 (10)
	$T_3$	4 (4)	4 (5)
	$G$	70 (70)	75 (66)
2	$T_1$	18 (18)	7 (11)
	$T_2$	43 (42)	45 (48)
	$T_3$	10 (11)	10 (10)
	$G$	29 (29)	38 (31)
3	$T_1$	12 (11)	13 (15)
	$T_2$	60 (61)	55 (60)
	$T_3$	6 (6)	6 (8)
	$G$	22 (22)	26 (17)

Примечание. В скобках указаны значения для образцов, обработанных  $\text{H}_2\text{O}$ .

Таблица 4

**Изменение характеристик смачивания при обработках газовым разрядом**

Полимер	Исходный		После обработки		После воздействия воды	
	время растекания, с	угол смачивания, град	время растекания, с	угол смачивания, град	время растекания, с	угол смачивания, град
ПП	3600	81	1	33	120	72
ПЭТФ	3600	70	1	25	90	51

ментарном звене преобладает число аксиальных связей С—С. Нарушение регулярности строения полимерной спиралы вызывает такие структурные перестройки, которые проявляются в уменьшении интенсивности полос валентных колебаний групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  (область 2840–2960  $\text{см}^{-1}$ ).

Еще более наглядны конформационные изменения для ПЭТФ. Исследования (табл. 3) показывают, что обработка газовым разрядом приводит к увеличению *гош*-конформеров, т. е. свертыванию макромолекулы, которое является результатом разрыхления поверхностного слоя.

С такими предположениями согласуются результаты, полученные при изучении действия воды на ПЭТФ (табл. 3). Если для исходных пленок обработка водой не вызывает изменений их конформационного состава, то для образцов, подвергнутых обработке, ясно прослеживается процесс уменьшения количества *гош*-конформеров и увеличения *транс*-конформеров. Это свидетельствует о том, что влияние воды на свойства поверхности связано не с химическими особенностями взаимодействия, а с изменением физической структуры поверхности. Указанные изменения наглядно проявляются в адгезионных свойствах полимеров [7].

Можно предположить, что в результате воздействия газового разряда поверхностный слой полимера подвергается разрыхлению, в нем создается развитая система микрокапилляров. Проникновение воды в такие микрокапилляры и обусловливает повышение скорости растекания. Во время сушки из-за большого поверхностного натяжения происходит значительная контракция системы, в результате чего «схлопывается» большинство микрокапилляров и система возвращается к состоянию, практически близкому к исходному. Этот процесс сопровождается увеличением числа *транс*-конформеров в поверхностном слое.

Таким образом, следует предположить, что увеличение смачиваемости при воздействии газового разряда связано с созданием на полимерной поверхности системы микрокапилляров за счет разрыхления поверхностного

слоя, происходящего в результате диссипации энергии плазменных частиц и деструкционных процессов.

Авторы выражают благодарность С. А. Барановой за помощь в проведении экспериментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Briggs D., Rance D. G., Kendal C. R., Blythe A. R.* // *Polymer.* 1980. V. 21. № 8. P. 895.
2. *Иванов С. И.* // *Химия высоких энергий.* 1983. Т. 17. № 3. С. 253.
3. *Friedrich I., Loescheke I., Gande I., Richter K.* // *Acta Polymerica.* 1981. V. 32. P. 337.
4. *Дехант И.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 92.
5. *Gzregorz I., Urbanczyk W., Kowalsk S.* // *Melliand Textilber.* 1983. № 11. S. 838.
6. *Баранова С. А., Клюшник Б. Н., Грибанов С. А., Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Геллер В. Э.* // *Высокомолек. соед. А.* 1980. Т. 22. № 3. С. 536.
7. *Митченко Ю. И., Генис А. В., Фенин В. А., Кафонцева Т. И., Чеголя А. С.* // *Хим. волокна.* 1987. № 2. С. 51.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию  
30.VII.1987

#### STRUCTURE-CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF POLYMERS UNDER THE ACTION OF GAS DISCHARGE

**Mitchenko Yu. I., Fenin V. A., Chegolya A. S.**

#### Summary

Structure-chemical transformations on the surface of PETP and PP under the action of gas discharge have been studied by IR-spectroscopy method. Improving of wettability is shown to be a result in the first turn of the structure-conformational rearrangement of the interface layer molecules under the action of high-energetic particles.