

А. М. Вайсман, А. Я. Ляпунов, Т. С. Соловьева,  
И. А. Туторский, А. В. Хомяков

УСТОЙЧИВОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ  
ПЛЕНОК ИЗ НАТУРАЛЬНОГО ЛАТЕКСА К ДЕЙСТВИЮ  
АГРЕССИВНЫХ СРЕД

Методом ИК-спектроскопии МНПВО изучено химическое строение модифицированных в тлеющем разряде пленок из натурального латекса, а также устойчивость покрытия к действию кислот и щелочей. Показано, что обработка модифицированных пленок из натурального латекса агрессивными средами частично разрушает привитой слой. Однако покрытие с нарушенной сплошностью удовлетворяет заданным требованиям.

Проблема разработки полимерных материалов с заданным комплексом свойств во многих случаях решается модификацией поверхности изделия, при которой объемные свойства полимера не изменяются. В области медицинских материалов перспективным методом повышения биологической совместимости и снижения поверхностной энергии полимерных материалов является прививка на поверхность изделия фторорганических покрытий [1]. Однако полимерная поверхность модифицированных медицинских изделий, подвергаясь химической стерилизации, в той или иной степени изменяет свои первоначальные свойства. По значению pH стерилизующие растворы можно разделить на кислые, нейтральные и щелочные. Следовательно, поведение полимеров в этих растворах может быть оценено по их устойчивости в данных средах.

Цель данной работы – изучение устойчивости модифицированных в тлеющем разряде пленок из натурального латекса (НЛ) к действию соляной кислоты и гидроксида натрия.

Модификация пленок из НЛ включает три стадии: инициирование подложки в тлеющем разряде в среде остаточных газов  $N_2$ ,  $O_2$ ; синтез фторополимерного подслоя; наращивание покрытия путем нанесения и «спекания» суспензии фторопласта 4ДУ [2, 3]. Химическое строение исходных и стерилизованных модифицированных пленок из НЛ изучали с помощью ИК-спектров МНПВО, которые снимали на ИК-спектрофотометре UR-20 в диапазоне длин волн 400–1700  $\text{cm}^{-1}$ . Исследование морфологии пленок проводили с помощью электронного микроскопа «Tesla-242В».

Исследование ИК-спектров пленок из НЛ в процессе постстадийной поверхностной модификации показало, что после обработки исходной пленки в тлеющем разряде в среде остаточных газов происходит окисление поверхностных слоев. На это указывает появление в спектре полосы 1710  $\text{cm}^{-1}$ , которую можно отнести к валентным колебаниям карбонильной группы [4, 5]. Проведение первой стадии модификации приводит, по всей видимости, также к образованию *цис*-бутадиеновых структур за счет отщепления метильных групп, что проявляется в уменьшении интенсивности полосы поглощения 1130  $\text{cm}^{-1}$ , которая соответствует  $C-\text{CH}_3$ -колебанию группы  $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}$  в *цис*-положении [5]. Однако уменьшение количества метильных групп не оказывает влияния на интенсивность поглощения  $\text{CH}_3$ -группы при 1448  $\text{cm}^{-1}$ . Это объясняется тем, что в результате фотодеструкции полимерных цепей, обусловленной действием УФ-облучения при обработке полимера в тлеющем разряде, возрастает число концевых групп  $\text{CH}_3$ . Образование *цис*-бутадиеновых структур сопровождается появлением интенсивной полосы 740  $\text{cm}^{-1}$ , которая характерна для колебания  $\text{CH}$  в группе *цис*- $\text{CH}-\text{CH}$  (рис. 1, а).

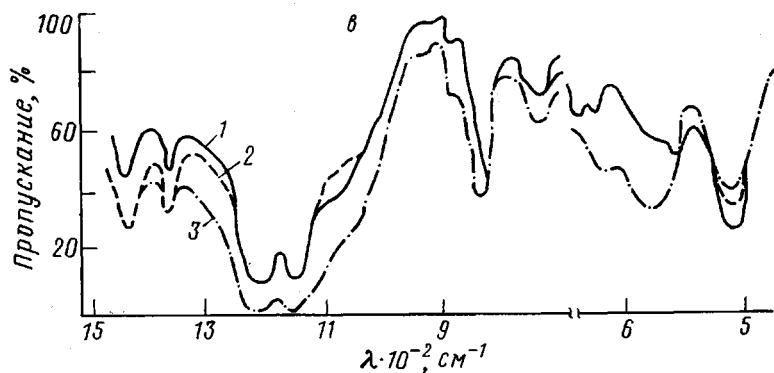
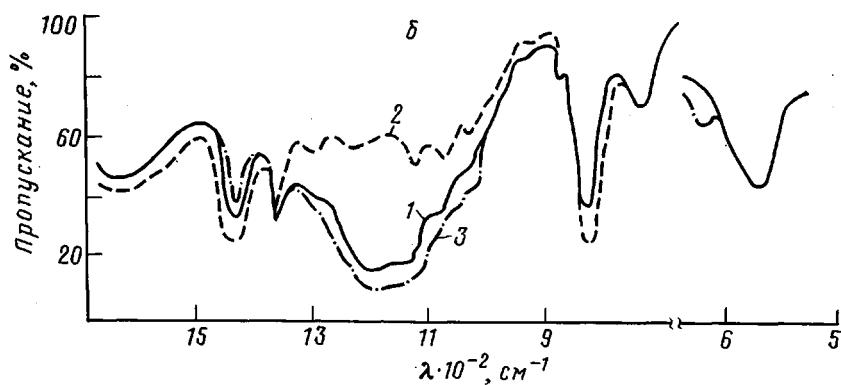
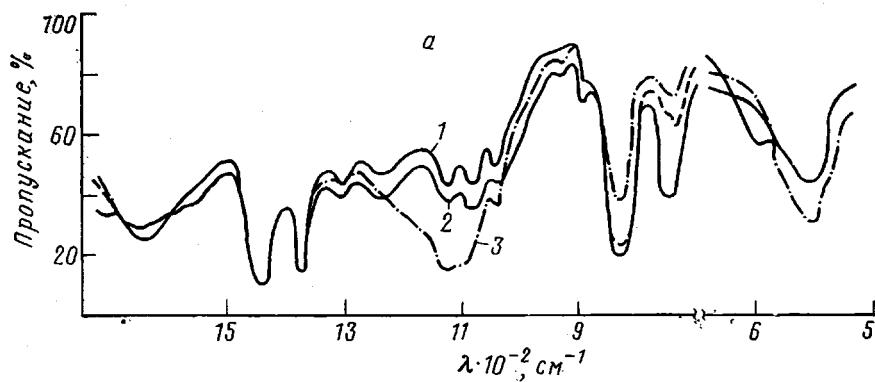


Рис. 1. ИК-спектры пленок из НЛ, обработанных в тлеющем разряде в среде остаточных газов (а), фторсодержащего спирта-тегомера (б), а также после нанесения суспензионного покрытия (в). 1 – исходный модифицированный образец; 2 – образец, обработанный щелочью; 3 – кислотой

Деструктированный поверхностный слой легко удаляется обработкой полимерной пленки в агрессивных средах. ИК-спектр модифицированной в тлеющем разряде и обработанной щелочью пленки идентичен спектру исходной пленки из НЛ (рис. 2, а кривая 2). В результате действия соляной кислоты не только снимается поверхностный слой, но, по-видимому, происходит гидрохлорирование пленки, что подтверждается появлением полосы  $620\text{ cm}^{-1}$  и изменениями в области  $1040\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$  (рис. 1, а, кривая 3) [5].

Обработка пленки из НЛ в тлеющем разряде в присутствии фторсодержащих спиртов-тегомеров приводит к образованию на поверхности

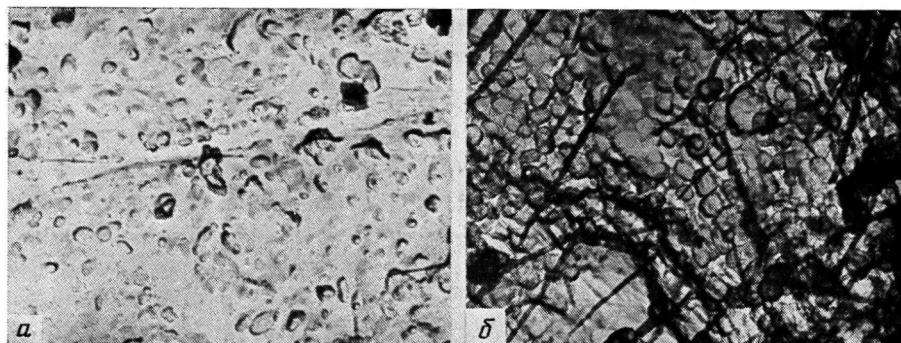


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок после третьей стадии модификации (а) и последующей обработки кислотой (б)

подложки фторполимерной пространственно сплошной пленки, о чем свидетельствует мощная неразрешенная полоса на частотах 1150–1240 см<sup>-1</sup> (рис. 1, б) [1]. По всей видимости, присоединение синтезированного фторполимерного покрытия к поверхности пленки-подложки идет по двойным связям исходных *цис*-изопреновых и образовавшихся на первой стадии *цис*-бутадиеновых звеньев. Данное предположение подтверждается снижением интенсивности поглощения валентных колебаний C=C при 1660 см<sup>-1</sup>. При этом полоса 740 см<sup>-1</sup> принимает вид, характерный для исходной пленки из НЛ, что свидетельствует об исчезновении *цис*-бутадиеновых структур.

Как видно на рис. 1, б (кривая 2), под действием щелочи фторполимерное покрытие снимается. Обработка модифицированной пленки из НЛ соляной кислотой не приводит к разрушению привитого слоя, но вызывает гидрохлорирование поверхности пленки из НЛ (рис. 1, б, кривая 3).

На ИК-спектре пленки из НЛ, прошедшей три стадии модификации, появляются полосы, характерные для политетрафторэтилена. Отсутствие пространственно сплошных структур в финишном покрытии после обработки в тлеющем разряде можно объяснить высокой степенью кристалличности супензионного фторопласта (до 98%) и, следовательно, малой движимостью его цепей [6] (рис. 1, в).

Обработка пленок, прошедших все стадии модификации, в кислоте и щелочи приводит к частичному разрушению финишного покрытия. Сравнение устойчивости модифицированной пленки к действию кислот и щелочей показало, что кислота в большей степени нарушает сплошность супензионного покрытия, а щелочь приводит к разрушению фторполимерной пленки, синтезированной на второй стадии. Поэтому в спектре пленок из НЛ с полностью сформированным покрытием после обработки кислотой наблюдается увеличение интенсивности полос, характерных для фторполимерного подслоя, а после обработки щелочью возрастает интенсивность полос, относящихся к колебаниям групп исходного НЛ (рис. 1, в, кривые 2, 3).

Частичное нарушение сплошности покрытия в результате действия агрессивных сред подтверждается электронно-микроскопическим изучением морфологии поверхности пленок с финишным покрытием. На рис. 2 видно, что под действием кислоты разрушаются связи между частицами фторопласта, аналогичные изменения происходят и после обработки щелочью. Однако следует отметить, что, несмотря на частичное разрушение, полученное покрытие удовлетворяет заданным требованиям. Гидрофобность стерилизованной пленки с покрытием практически не изменяется, а коэффициент трения снижается в 1,5–2 раза, вероятно, вследствие компенсирования поверхностных зарядов после обработки в электролитах.

Санитарно-химические исследования показали, что модифицированные образцы, обработанные в агрессивных средах, удовлетворяют гигиеническим требованиям.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ясуда Х. Полимеризация в плазме/Пер. с яп. М., 1988. 285 с.
2. Горелик Р. А., Духовской Е. А., Клейман А. М., Клейменов А. Н., Ляпунов А. Я., Сокол В. М., Тальрозе В. Л., Хомяков А. В. А. с. 1085993 СССР // Б. И. 1984. № 14. С. 82.
3. Духовской Е. А., Залавков В. А., Пономарев А. Н., Клейман А. М., Силин А. А., Тальрозе В. Л., Тихомиров Л. А., Хомяков А. В. А. с. 1081183 СССР // Б. И. 1984. № 11. С. 80.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Л., 1963. 355 с.
5. Инфракрасная спектроскопия полимеров/Под ред. Деханта И. М., 1976. 472 с.
6. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Д. С. Фторопласти. Л., 1978. 230 с.

Московский институт тонкой  
химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
26.12.88

УДК 541.64 : 536.4

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЛЕНОК, СОДЕРЖАЩИХ ЖЕЛАТИН И ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

Н. А. Лашек, Л. И. Хомутов

Методами ДТА и ТГА изучено термическое поведение пленок, содержащих в своем составе желатину и ПВС. Показано существование температурно-концентрационной области, в которой после плавления пленок не наблюдается интенсивных термических превращений.

Способы переработки в изделия и техническое применение ряда кристаллических полимеров природного происхождения и синтетических ограничены соизмеримостью их температур плавления и термохимических превращений, причем часто плавлению предшествует деструкция. В связи с этим естествен постоянный интерес к методам модификации, которые позволили бы понизить температуру плавления полимера без снижения его термостойкости.

Обнаружение в системе желатин – ПВС эвтектического состава, температура плавления которого существенно ниже температуры плавления индивидуальных полимеров [1], позволяет обсудить вопрос о возможности расширения использования, в частности, кристаллизующихся полимеров в виде смесей, в связи с чем представляет интерес подробное изучение их термического поведения.

В данной работе с помощью методов ДТА и ТГА изучено термическое поведение пленок, содержащих желатин и ПВС в разных соотношениях. Характеристика исследуемых образцов, методика получения пленок приведены в работе [1]. ДТА проводили при скорости нагревания 10 К/мин в интервале температур 20–400° с использованием в качестве регистратора НТР-75. Пленку прессовали в измерительной ячейке при давлении 500 Па. Динамический ТГА проводили на приборе «Паулик – Паулик – Эрдеи» на воздухе без прессования при скорости нагревания 5 К/мин.

Кривые ДТА пленок желатина и ПВС (рисунок, кривые 1, 5) имеют вид, типичный для кристаллических полимеров. В интервале 20–140° наблюдается плавное падение базисной линии вследствие десорбции влаги. В области 220–230° регистрируется эндотермическое плавление колла-