

УДК 541.64.533.92

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ ВОЛОКОН В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ НЕПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ГАЗОВ

© 1993 г. С. В. Шаповалов, Т. Л. Лебедева, А. А. Калачев, Н. А. Платэ

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912, Москва, Ленинский пр., 29*

Поступила в редакцию 28.07.92 г.

Исследованы плазмохимические превращения в поликарбонатных волокнах в зависимости от условий разряда методом объемного и поверхностного ИК-фурье спектрального анализа. Протекание процессов перестройки надмолекулярной структуры, а также зависимость накопления ряда продуктов плазмохимической модификации (окисления и деструкции) от времени носят экстремальный характер. Обнаружена высокая интенсивность процессов модификации при предельно малых временах обработки (порядка нескольких секунд). Плазмохимическая модификация кислородом содержащим и водородным разрядом в отличие от разряда в аргоне протекает по всей глубине волокон (10 - 20 мкм). Это приводит к появлению сшитых структур различного характера и разному распределению стабильных продуктов плазмолиза по объему волокна в зависимости от плазмообразующего газа.

Плазмохимическая модификация (ПХМ) является эффективным инструментом изменения поверхностных свойств полимерных материалов [1 - 3]. В частности, такой подход позволяет улучшить смачиваемость, адгезию, антистатические, биосовместимые и другие свойства полимеров. Однако большинство работ посвящено ПХМ карбоцепных полимеров. ПХМ гетероцепных полимеров исследована относительно слабо и в основном касается модификации ПЭТФ и полисилоксана. При этом такой важный класс полимерных конструкционных пластиков, как ПА, оказался практически неисследованным, хотя именно ПА обладают уникальными прочностными свойствами и занимают одно из ведущих мест в мировом промышленном производстве полимерных материалов.

В промышленности ПА используют в основном в виде волокон и тканей, которые обладают богатым набором структурных форм, идентифицируемых методом ИК-спектроскопии [4]. Проведенный в работе [5] научометрический анализ плазмохимии с использованием проблемно-ориентированного банка данных показал, что ПХМ-волокон и тканей является сравнительно новой областью даже на фоне такого молодого направления, как ПХМ-полимеров. Использование ПХМ-волокон и тканей позволяет ожидать наиболее сильных эффектов, так как эти полимерные изделия отличаются развитой удельной поверхностью, а толщина моноволокна соизмерима с глубиной поверхностной ПХМ. В литературе

имеются краткие сообщения, касающиеся ПХМ волокон из поликарбоната (ПКА) [3].

Обычно для модификации поверхности используют низкотемпературную плазму (НТП) [7]. Так как НТП представляет собой сложную систему активных частиц и излучения, перераспределение энергии между которыми очень трудно описать теоретически и определить в динамике экспериментально [8], традиционно такие системы рассматривают в виде "черного ящика" с учетом вкладываемой в разряд мощности и природы плазмообразующего газа.

Изучение эффектов модификации полимеров в НТП дает возможность разделить вклады воздействия плазмы на поверхностные и объемные. Первые связаны с изменениями в очень тонком (несколько нанометров) поверхностном слое, вторые могут затрагивать слои до нескольких десятков микрон [9].

Цель настоящей работы – исследование плазмохимических превращений в ПКА-волокнах и тканях под действием НТП неполимеризующихся газов (аргон, водород, кислород) методом объемного и поверхностного ИК-фурье спектроскопического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали ПКА-ткань (нейлон-6), артикул 56003, ОСТ 17-232-86 из комплексной нити линейной плотности 3.3 текс (ГОСТ 10063-83), ПКА-мононить

линейной плотности 3.3 текс (ГОСТ 10063-83). Толщина ткани составляла 65 ± 1 мкм.

Предварительно из образцов ПКА удаляли за- масливатель промывкой тетрахлорэтаном в течение 8 ч и сушкой на воздухе и в вакууме при 313 К.

Образцы ПКА-ткани размером 4.5×9.0 см обрабатывали НТП на экспериментальной установке, основу которой составлял цилиндрический реактор объемом 0.6 л. Тлеющий разряд переменного тока возбуждали в реакторе с помощью двух кольцевых электродов, присоединенных к лабораторному ВЧ-генератору "Экран-1" (частота тока 40.68 МГц) со встроенными измерителями падающей и отраженной мощностей, согласующим устройством и плавной регулировкой мощности. Образец располагали параллельно оси реактора в центре тлеющего разряда. Давление в системе контролировали датчиком абсолютного давления фирмы "Baratron" (США). Молекулярную температуру плазмы измеряли с помощью ИК-пирометра фирмы "Cyclop", модель 31 (Франция), а также с помощью термопар.

Вкладываемую в разряд мощность (разность между падающей и отраженной) дополнительно контролировали калориметрическим методом, основанным на преобразовании ВЧ-мощности в тепло.

ИК-фурье-спектры исходных и модифицированных образцов ПКА снимали на спектрометре IFS-113V фирмы "Bruker" (Германия). Для исследования поверхности использовали приставку МНПВО фирмы "Perkin-Elmer" с кристаллом KRS-5 ($\alpha = 45^\circ$, $n = 20$). Усилие прижима образца к кристаллу поддерживалось постоянным. ИК-фурье-спектры снимали через 4 - 5 мин после контакта с НТП без дополнительной подготовки образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [6], что ПКА в процессе формования может кристаллизоваться в различных физических формах (α , β , γ), а в условиях, неблагоприятных для равновесной кристаллизации, ПКА может образовывать различные мезоморфные структуры с расположением цепей, характерным для ЖК-состояния.

Анализ ИК-фурье-спектров пропускания и МНПВО (глубина анализируемого слоя в наших условиях составляла 0.5 мкм) исходных образцов показал, что на поверхности ПКА-воловокон преобладает кристаллическая α -структура (степень α -кристалличности, определенная по методу [10], составила ~78%), а в объеме – аморфная и мезоморфная структуры (степень α -кристалличности ~6%). Хотя спектроскопически различить кристаллическую γ -модификацию и мезоморфную структуру довольно сложно, отсутствие нескольких средней интенсивности полос γ -модификации

(1441, 1310, 1301, 1216 и 1080 см^{-1}) дает основание считать, что помимо кристаллической α -модификации в исследованных образцах ПКА на поверхности есть только аморфная, а в объеме – аморфная и мезоморфная структуры. Следовательно, ПКА-волокно действительно имеет структуру типа ядро–оболочка [6]. Кроме того, на поверхности, как будет показано ниже, отношение крупных зон упорядоченности (кристаллитов) к мелким меньше, чем в объеме. Это означает, что, как было показано в работе [6], в ПКА-волокне существует наиболее ориентированный предповерхностный слой, находящийся на расстоянии 1 - 3 мкм от поверхности и не анализируемый методом МНПВО. Наименее ориентированным является центр волокна.

Детальный анализ ИК-спектров образцов, обработанных в НТП, показал, что под действием разряда как в объеме волокна, так и на поверхности, происходят изменения, связанные в основном с тремя процессами: изменением физической структуры ПКА, деструкцией и сшивкой, окислением.

Отметим сразу, что после плазмообработки независимо от типа плазмообразующего га-

Таблица 1. Частоты характеристических колебаний в ИК-фурье-спектрах МНПВО ПКА-тканей, обработанных в течение 2 с в НТП

Образец ПКА-ткани	Частота, см^{-1}		
	ν_{NH}	Амид I	Амид II
Исходный	3294	1632	1539
После обра- ботки в НТП	3302	1653(плечо)	1541(плечо)
	3277(плечо)	1636	1522
аргона	3304	1636	1541(плечо)
	3287(плечо)		1535
водорода	3302	1634	1533

Примечание. Здесь и в табл. 2 - 4, 6 и 7 полученные результаты относятся к НТП при давлении 13.3 Па и мощности разряда 0.013 Вт / см³.

Таблица 2. Частоты деформационных колебаний CH_2 -групп в ИК-фурье-спектрах МНПВО ПКА-тканей, обработанных в НТП

Продолжительность обработки, с	Частоты, см^{-1} , при обработке в НТП		
	кислорода	аргона	водорода
0	1462; 1458; 1427; 1416		
2	1464; 1458	1464; 1458	1462; 1458
	1425; 1416	1418; 1414	1425; 1414
5	1464; 1458	1466; 1458	1462; 1458
	1418; 1412	1418; 1412	1423; 1414

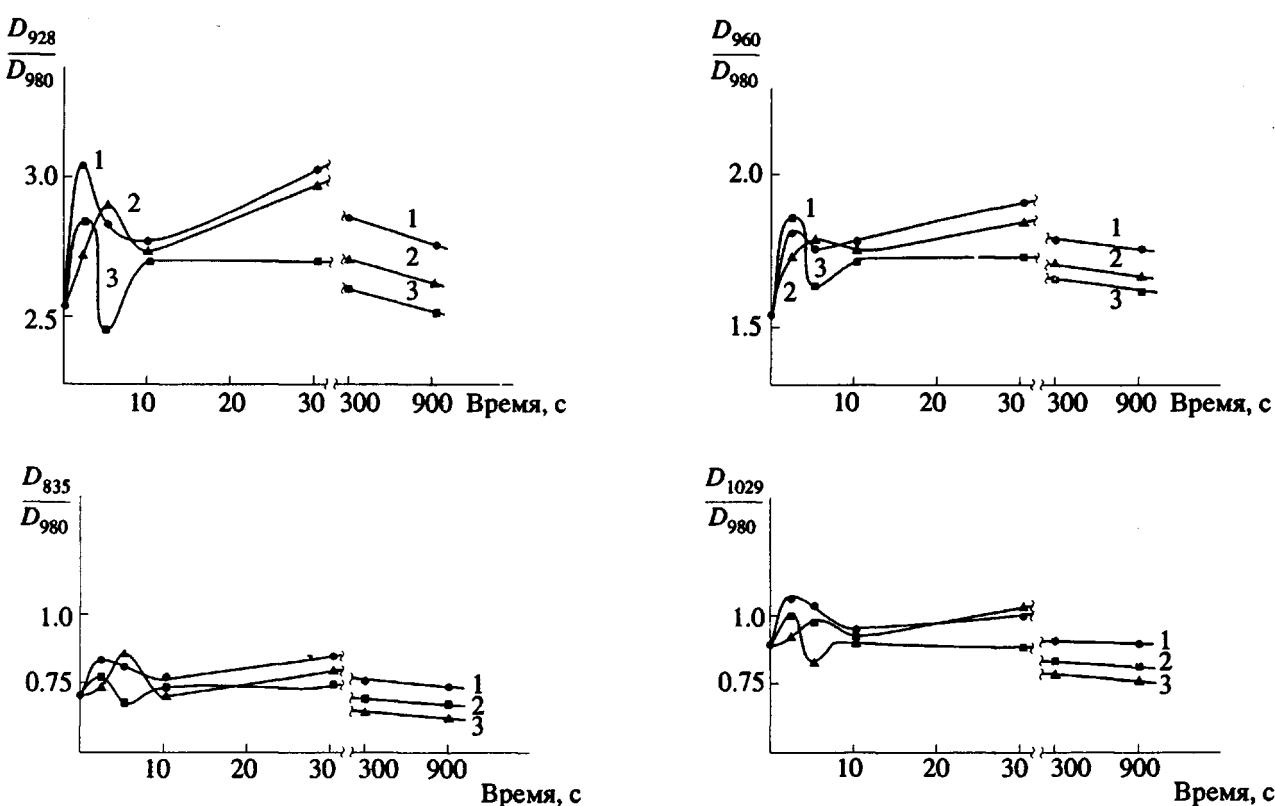


Рис. 1. Зависимости изменения степени упорядоченности ПКА-волокна от времени обработки в НТП аргона (1), кислорода (2), водорода (3). Мощность разряда $0.013 \text{ Вт}/\text{см}^3$, $p = 13.3 \text{ Па}$.

за и времени обработки уменьшается контраст ИК-фурье-спектров МНПВО. Больше всего это проявляется при малых (2 и 5 с) и больших (300 и 900 с) временах обработки. Уменьшение контраста спектров обычно связывают с изменением морфологии поверхности, развитием ее рельефа в результате травления преимущественно аморфных участков [11]. Действительно, уже при 2 с обработки в НТП кислорода с поверхности исчезает аморфная фаза (993 см^{-1}), при 5 и 10 с на поверхности появляются мезоморфные структуры (972 и 983 см^{-1}), при больших временах обработки на поверхности есть только кристаллическая структура.

Первым актом деструкции ПКА является разрыв водородных межцепочных связей, который происходит на поверхности уже при 2 с воздействия НТП (O_2 , Ar, H₂). Как видно из табл. 1, в ИК-спектрах это проявляется соответствующими сдвигами частот колебаний амидогрупп. Результат, полученный нами в НТП за 2 с, соответствует термической деструкции ПКА при 395 К [12].

Для ПЭ взаимодействие цепей проявляется в расщеплении полосы деформационного колебания метиленовой группы [13], которое возрастает с увеличением взаимодействия. В табл. 2 приведены полученные нами величины описанного рас-

щепления для фрагмента $(CH_2)_5$ молекулы ПКА при разрыве водородных связей.

Таким образом, если кратковременный плазменный локальный нагрев аналогичен отжигу, при котором обычно протекают процессы упорядочения, то эти процессы должны иметь место и при малых временах ПХМ.

Наиболее существенные изменения физической структуры происходят в объеме волокна. Уже через 2 с отмечается рост мезофазы (увеличивается интенсивность полосы 621 см^{-1}), а при 5 с становится заметным увеличение степени α -кристал-

Таблица 3. Соотношение оптических плотностей D_{712}/D_{730} в ИК-фурье-спектрах пропускания ПКА-тканей, обработанных в НТП

Продолжительность обработки, с	Соотношение оптических плотностей D_{712}/D_{730} при обработке в НТП		
	кислорода	аргона	водорода
0	0.990	0.990	0.990
2	1.063	1.054	—*
5	—*	1.058	1.058
10	1.052	1.058	1.067

* Оценить не удалось.

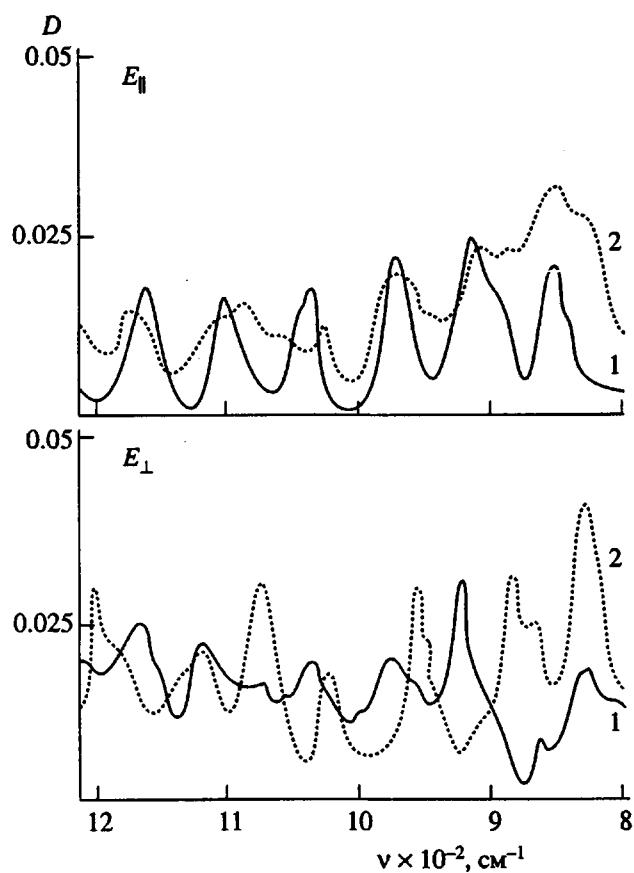


Рис. 2. ИК-фурье-спектры пропускания ПКА исходного волокна (1) и волокна, обработанного в НТП кислорода (2), в поляризованном свете. Продолжительность обработки 2 с, мощность разряда 0.013 Вт/см³, $p = 13.3$ Па.

личности, которое возрастает со временем ПХМ. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности полос 693 и 577 см⁻¹. Одновременно повышается интенсивность полосы 3300 см⁻¹ (ν_{NH}). Известно [14], что молярный коэффициент поглощения ν_{NH} у кристаллической α -модификации в ~6 раз больше, чем у аморфной.

В ИК-спектре ПКА имеется несколько характеристических полос, которые обычно относят к упорядоченной части полимера [15]. Так, при 960 см⁻¹ поглощают области наивысшей (трехмерной) упорядоченности. Области меньшей упорядоченности характеризуются полосами 1029, 928 и 835 см⁻¹, где полоса 835 см⁻¹ появляется при возникновении порядка только в звеньях $(\text{CH}_2)_5$. В ИК-спектре кристаллической α -модификации ПКА присутствуют все эти полосы. Для исходных образцов ПКА соотношение оптических плотностей, D_{960}/D_{835} , составляет 3.78 (по данным ИК-пропускания) и 2.36 (по данным ИК-спектра МНПВО). Это означает, что на глубине >0.5 мкм существуют более упорядоченные зоны (так называемый предповерхностный слой [6]).

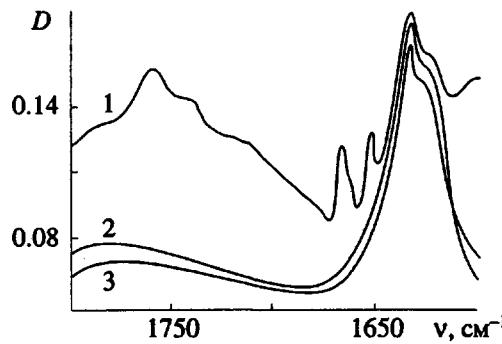


Рис. 3. Дифференциальные ИК-фурье-спектры МНПВО ПКА-тканей, обработанных в НТП кислорода (1), аргона (2), водорода (3). Продолжительность обработки 2 с, мощность разряда 0.013 Вт/см³, $p = 13.3$ Па.

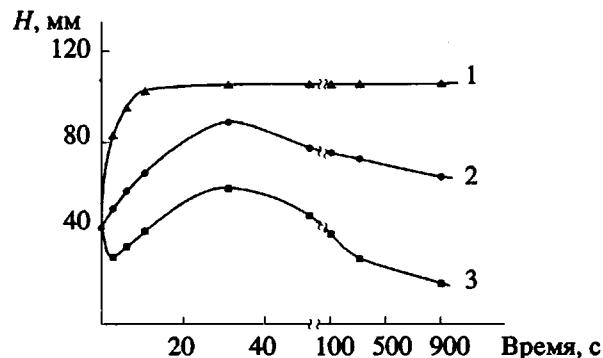


Рис. 4. Зависимость смачиваемости (капиллярного подъема воды за 15 мин) ПКА-ткани от времени обработки в НТП кислорода (1), аргона (2), водорода (3). Мощность разряда 0.013 Вт/см³, $p = 13.3$ Па.

Результаты сопоставления ИК-полос поглощения, характеризующих упорядоченные и неупорядоченные области (рис. 1), показывают, что уже при времени обработки 2 с резко увеличивается степень упорядочения. При 5 - 10 с, когда в ИК-фурье-спектрах идентифицируются первые продукты деструкции, наблюдаются процессы разупорядочения. И далее, с увеличением продолжительности обработки до 30 с в НТП

Таблица 4. Соотношение оптических плотностей D_{790}/D_{730} в ИК-фурье-спектрах пропускания и МНПВО (в скобках) ПКА-тканей, обработанных в НТП

Продолжительность обработки, с	Соотношение оптических плотностей D_{790}/D_{730} при обработке в НТП		
	кислорода	аргона	водорода
0	1.10(0.85)	1.10(0.85)	1.10(0.85)
2	0.83(0.85)	0.66(0.86)	0.88(0.78)
5	0.84(0.87)	0.88(0.84)	0.74(0.80)
10	0.82(0.84)	0.85(0.88)	0.83(0.76)

аргона и кислорода соотношение D_i/D_{980} увеличивается, а в НТП водорода – практически не меняется.

Однако увеличение упорядочения идет не только путем α -кристаллизации. Как видно из табл. 3, относительная интенсивность полосы 712 см^{-1} , наиболее чувствительной к конформационным изменениям в мезофазе, также увеличивается. При этом рост степени упорядочения происходит за счет залечивания микродефектов в мезоморфной фазе и ориентации аморфной фазы. Это следует из уменьшения (табл. 4) относительной интенсивности полосы 790 см^{-1} , отвечающей маятниковым колебаниям метиленовых групп, находящихся в $G\text{-}T$ -конформации, для любой фазы.

Таким образом, после воздействия НТП полимер приобретает морфологически развитую поверхность. При этом для всех типов синтетических волокон (ПЭТФ, ПКА, ПП, ПАН [16]) характерно появление после обработки в НТП рельефа поперечного относительно оси волокна. На наш взгляд, подобный эффект объясняется предысторией волокна. При изучении ИК-спектров исходного ПКА в поляризованном свете можно убедиться, что в основных кристаллитах цепи полимера расположены перпендикулярно оси волокна (рис. 2). После обработки в НТП кислорода эффект перпендикулярной ориентации еще более возрастает: появляется полоса 1202 см^{-1} (α -модификация), резко увеличиваются полосы 960 и 835 см^{-1} (незначительный рост этих полос наблюдается и вдоль волокна).

На более глубоких стадиях ПХМ (при продолжительности обработки порядка 900 с) происходит разрушение упорядоченных областей (рис. 1). При этом сравнительно мелкие кристаллиты (835 и 928 см^{-1}), как термодинамически менее устойчивые, оказываются наиболее чувствительными к процессам разупорядочивания.

При обработке разрядом большей мощности ($0.05 \text{ Вт}/\text{см}^3$), когда температура образца превышает температуру стеклования ПКА и составляет $\sim 323 \text{ К}$, разупорядочение проявляется уже после 30 с обработки (для НТП кислорода и водорода – во всех кристаллитах, для НТП аргона – только в самых мелких кристаллитах) (табл. 5).

Известно [17 - 19], что деструкция ПКА протекает в основном с разрывом связей C–C и C–N, находящихся в β -положении в карбонильной группе. В результате образуются следующие концевые фрагменты: $\text{C(O)}-\text{NH}_2$; $\text{NHC(O)}-\text{CH}_3$; C_4H_9 ; C_5H_{11} . Кроме того, поскольку в ПКА всегда присутствуют небольшие количества воды [6], возможен гидролиз амидной связи с последующим дезаминированием и декарбоксилированием,

когда также образуются фрагменты $\text{C(O)}\text{OH}$, CH_2NH_2 , CH_2NHCH_2 , C_5H_{11} и ионные пары типа $\text{NH}_2^+ \cdot \text{OOC}$.

Независимо от природы плазмообразующего газа уже после 10 с обработки в ИК-спектре МНПВО (на поверхности) обнаруживается появление фрагмента C_5H_{11} (723 см^{-1}). Подобные алкильные фрагменты могут появиться при деструкции в двух случаях: деструкции по связи C–N с образованием первичного амида; гидролизе амидной связи с последующим декарбоксилированием. Аналитическими проявлениями в ИК-спектрах соответственно будут уменьшение оптической плотности полосы Амид II при практически постоянной или возрастающей интенсивности полосы Амид I и уменьшение оптической плотности полосы Амид I при практически постоянной интенсивности полосы Амид II. Как видно

Таблица 5. Соотношение оптических плотностей D_i/D_{980} в ИК-фурье-спектрах пропускания ПКА-тканей, обработанных в НТП*

$v_i, \text{ см}^{-1}$	Исходный ПКА	Соотношение оптических плотностей D_i/D_{980} при обработке в НТП**		
		кислорода	аргона	водорода
960	1.56	1.85/1.47	1.70/1.51	1.90/1.75
1029	0.88	1.02/0.78	0.90/0.82	1.02/0.90
928	2.52	2.96/2.36	2.70/2.44	3.03/2.75
835	0.72	0.81/0.69	0.77/0.70	0.85/0.63

* Продолжительность обработки 30 с.

** В числителе – получено при мощности разряда 0.013 , в знаменателе – $0.05 \text{ Вт}/\text{см}^3$.

Таблица 6. Оптические плотности полос поглощения амидогрупп в ИК-фурье-спектрах МНПВО ПКА-тканей, обработанных в НТП

Отнесение [6]	Оптические плотности при времени обработки, с						
	0	2	5	10	30	300	900
НТП кислорода							
Амид I	0.13	0.17	0.19	0.15	0.23	–	–
Амид II	0.08	0.10	0.10	0.10	0.11	–	–
НТП аргона							
Амид I	0.13	0.23	0.25	0.16	0.29	0.15	0.15
Амид II	0.08	0.11	0.09	0.09	0.10	0.10	0.10
НТП водорода							
Амид I	0.13	0.15	0.21	0.18	0.17	0.19	0.18
Амид II	0.08	0.11	0.15	0.10	0.12	0.11	0.11

Таблица 7. Оптические плотности некоторых полос поглощения кислородсодержащих групп в дифференциальных ИК-фурье-спектрах пропускания ПКА-тканей, обработанных в НТП

Отнесение [6]	ν , см ⁻¹	Оптические плотности при времени обработки, с				
		2	5	10	30	30*
$\nu_{C=C}$ в трансвиниленах и структурах типа $CH=CHC(O)$	НТП кислорода					
	1663	1.15	0.67	0.91	1.11	1.30
$\nu_{C=O}$ в ненасыщенных альдегидах и карбоновых кислотах	1676	1.43	0.91	1.16	1.28	1.38
	1684	1.74	1.39	1.65	1.53	1.65
$\nu_{C=O}$ в альдегидах, кетонах, сложных эфирах, карбоновых кислотах	1695	1.69	1.25	1.05	1.70	1.70
	1718	0.97	0.63	0.95	1.14	1.15
$\nu_{C=C}$ в трансвиниленах и структурах типа $CH=CHC(O)$	1734	1.55	0.85	1.52	1.43	1.44
	1740	0.79	—**	1.02	0.80	1.11
$\nu_{C=O}$ в альдегидах, кетонах, сложных эфирах, карбоновых кислотах	1751	0.94	0.57	1.21	0.88	0.80
	НТП аргона					
$\nu_{C=C}$ в трансвиниленах и структурах типа $CH=CHC(O)$	1663	1.14	0.38	0.53	1.08	1.33
	1676	1.34	0.55	—**	1.28	1.42
$\nu_{C=O}$ в ненасыщенных альдегидах и карбоновых кислотах	1684	1.84	0.92	—**	1.28	1.42
	1695	1.38	0.92	1.30	1.56	1.44
$\nu_{C=O}$ в альдегидах, кетонах, сложных эфирах, карбоновых кислотах	1718	1.09	0.53	0.69	1.01	0.84
	1734	1.72	0.82	1.02	1.41	1.12
$\nu_{C=C}$ в трансвиниленах и структурах типа $CH=CHC(O)$	1740	1.03	0.47	0.50	0.78	—**
	1751	1.24	0.43	0.54	0.88	0.77
$\nu_{C=O}$ в ненасыщенных альдегидах и карбоновых кислотах	НТП водорода					
	1663	1.39	2.10	1.98	1.25	1.02
$\nu_{C=O}$ в альдегидах, кетонах, сложных эфирах, карбоновых кислотах	1676	1.67	—**	—**	1.48	1.36
	1688	2.28	2.60	2.25	1.76	2.27
$\nu_{C=C}$ в трансвиниленах и структурах типа $CH=CHC(O)$	1695	2.03	1.91	1.90	1.08	2.25
	1718	1.21	1.23	1.23	—**	1.38
$\nu_{C=O}$ в альдегидах, кетонах, сложных эфирах, карбоновых кислотах	1734	1.58	1.82	1.74	1.05	1.86
	1740	0.86	—**	1.05	0.72	0.94
$\nu_{C=C}$ в трансвиниленах и структурах типа $CH=CHC(O)$	1751	0.93	1.26	1.14	0.85	1.17

* Образцы обработаны при мощности $0.05 \text{ Вт}/\text{см}^2$.

** Оценить не удалось.

из табл. 6, уже через 2 с обработки интенсивность полос Амид I и Амид II начинает увеличиваться. Это связано с разрывом межцепных водородных связей (дипольный момент связи $C=O$ увеличивается) [6, 20] и согласуется с данными табл. 1. После 5 с обработки начинается деструкция в основном путем гидролиза с последующим декарбоксилированием, но в НТП водорода одновременно идет деструкция по связям $C-N$, находящимся в β -положении к карбонильной группе.

Таким образом, декарбоксилирование ПКА происходит после 5 с обработки и только тогда в плазме инертных газов (Ar , H_2) возможно присутствие кислорода. Однако наличие в объеме волокна ПКА, обработанного в НТП, продуктов окисления (целого ряда кислородсодержащих групп различной структуры) наблюдается начиная с 2 с (табл. 7) и изменение их концентрации в зависимости от времени обработки носит достаточно сложный характер.

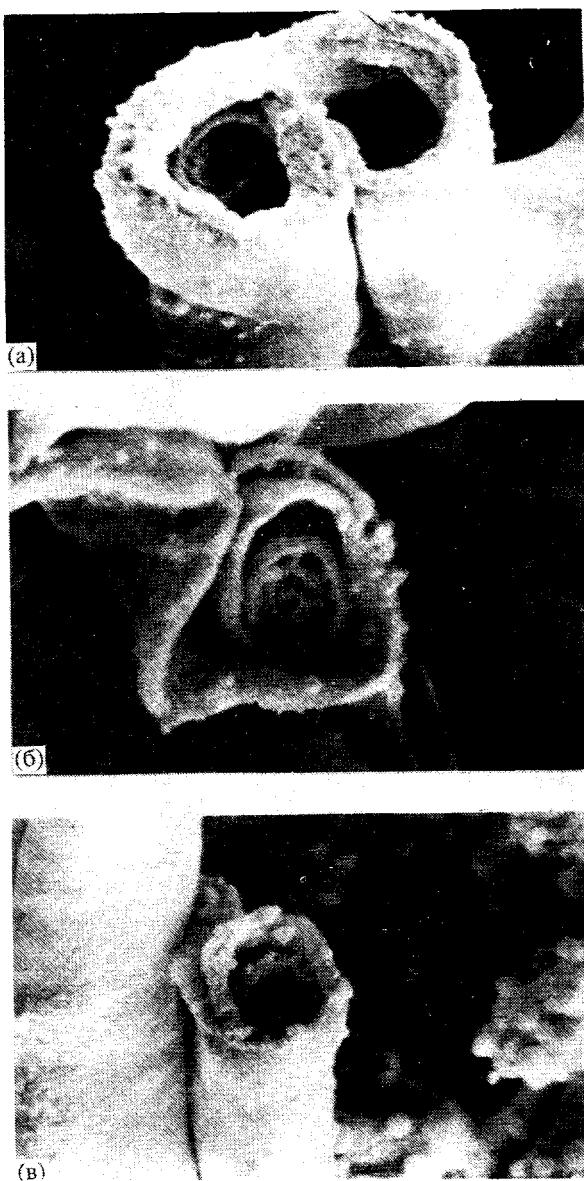


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки выделенных пространственно сшитых структур ПКА мононити, образовавшихся под действием НТП аргона (а), кислорода (б), водорода (в). Продолжительность обработки 20 мин при мощности разряда $0.05 \text{ Вт}/\text{см}^2 \times 7200$.

Поскольку, как было показано выше, в плазме Ag и H_2 связанный кислород может появиться только после 5 с, образование кислородсодержащих групп в объеме волокна связано со вторичными процессами. Эффективнее всего эти группы накапливаются под воздействием НТП водорода, затем аргона и в последнюю очередь – кислорода. Кроме того, в водородном разряде особенно эффективно образуются ненасыщенные фрагменты. Преимущество НТП водорода может быть связано с образованием более высокой концентрации радикалов, так как водород в усло-

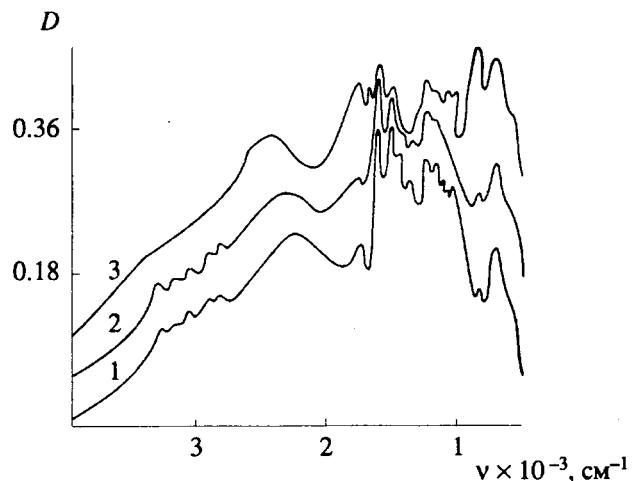


Рис. 6. ИК-фурье-спектры пропускания гель-фракций, выделенных из ПКА-тканей, обработанных в НТП кислорода (1), аргона (2), водорода (3). Продолжительность обработки 20 мин при мощности разряда $0.05 \text{ Вт}/\text{см}^2$.

виях разряда образует активную атомарную форму, способную взаимодействовать с ПКА с образованием свободнорадикальных центров [22], и с высокой проникающей способностью атомарного водорода.

Иначе сказывается природа плазмообразующего газа на образование кислородсодержащих групп на поверхности ПКА-волокна. Наиболее ярко это проявляется при малых и больших временах обработки. Сопоставление данных ИК-фурье-спектров (рис. 3) и смачиваемости ПКА, которую оценивали по высоте подъема воды (рис. 4), показало, что через 2 с только в НТП кислорода происходит образование на поверхности кислородсодержащих групп, что приводит к резкому увеличению смачиваемости. В случае НТП аргона смачиваемость практически не меняется, а в случае НТП водорода даже несколько уменьшается. Этот факт может быть связан с поворотом имеющихся полярных групп ПКА внутрь волокна из-за (как было показано выше) перестройки надмолекулярной структуры [23].

После 5 с воздействия плазмы всех типов на поверхность ПКА происходит эффективное элиминирование кислородсодержащих продуктов деструкции в плазму, и разряд начинает действовать как кислородсодержащий. На поверхности образуются полярные ионогенные группы, и смачиваемость увеличивается.

При больших временах обработки поток кислорода из матрицы в плазму снижается вследствие сшивки поверхности, истощения поверхностного слоя кислородсодержащими группами и т.д. Это приводит к снижению смачиваемости в случае НТП аргона и в большей степени водорода. А для НТП кислорода, по-видимому, насту-

пает некое равновесие между НТП и поверхностью ПКА-матрицы. Данные ИК-фурье-спектров подтверждаются результатами, полученными ранее [24] и свидетельствующими о снижении относительной концентрации кислорода на поверхности ПКА при длительном воздействии НТП аргона и увеличении содержания кислорода в случае НТП кислородсодержащего газа.

Таким образом, при длительных временах обработки зависимость результатов плазмохимической модификации ПКА-волокон от типа плазмообразующего газа становится все более очевидной. По данным ДСК, через 25 мин обработки ПКА-волокна в НТП кислорода (давление 133 Па; мощность 0.05 Вт/см³) температура стеклования ПКА уменьшается (313 К вместо 318 К), а в НТП аргона возрастает (324 К). При этом плотность упаковки волокна после воздействия НТП аргона тоже увеличивается, а НТП кислорода уменьшается. Аналогичный вывод сделан нами по результатам параметрического и электронно-микроскопического анализов ПКА-волокон, модифицированных в НТП [25].

Изменения структуры волокна могут быть также связаны с накоплением в ПКА-матрице стабильных продуктов плазмолиза, например пространственно спищих структур. Действительно, если ПКА-волокна, модифицированные в НТП разных газов, препарировать путем травления срезов волокна муравьиной кислотой (99.7%), то, как видно из рис. 5, под действием НТП аргона образуется плотно спищенная оболочка. При действии НТП кислорода и водорода затрагивается весь объем волокна, в результате чего образуются объемные спищие структуры.

Химическая природа и структура сшивок также во многом определяется типом плазмообразующего газа. Анализ ИК-фурье-спектров (рис. 6) сшивок, выделенных в виде нерастворимой фракции, показал, что в НТП кислорода и аргона формируются структуры, близкие по своей природе: очень мало водородсодержащих групп (CH, CH₂, NH, OH), заметное количество эфирных (1000 - 1250 см⁻¹) и карбонильных (1740 см⁻¹) групп. Имеются также перекисные группы (870 см⁻¹). Интересно, что в НТП аргона кислородсодержащих групп в сшивках образуется больше, чем в НТП кислорода. Сшивки, полученные в НТП водорода, заметно отличаются: водородсодержащих групп практически нет, существенно больше карбонильных и перекисных групп. Присутствует довольно много ненасыщенных структур (1684 и 1695 см⁻¹). Общим для всех плазменных газов является наличие в ИК-спектре фоново-диффузного контура, включая широкую полосу 2000 - 2500 см⁻¹, характерного для графитоподобных структур [26].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yasuda H. // J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 1984. N. 38. P. 253.
2. Yasuda H. // Radiat. Phys. Chem. 1977. V. 9. P. 805.
3. Осада Й. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1815.
4. Dechant J., Dazn R., Kimer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie, 1972. P. 472.
5. Жук Э.С., Калачев А.А., Ковалева Л.С. Научно-техническая информация. Серия 1. Организация и методика информации. 1990. № 1. С. 26.
6. Кудрявцева Г.И., Носов Н.М., Волохина А.В. Полиамидные волокна. М.: Химия, 1976. С. 264.
7. Yasuda H. // J. Macromol. Sci. Chem. 1976. V. 10. N. 3. P. 383.
8. Русланов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984.
9. Василец В.Н., Тихомиров Л.Г., Пономарев А.Н. // Химия высоких энергий. 1981. Т. 15. № 1. С. 77.
10. Новак И.И. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 11. С. 1645.
11. Garton A., Stufgeon P.Z., Carlson D.J., Wiles D.M. // J. Mater. Sci. 1978. V. 13. N. 10. P. 2205.
12. Казарян Л.Г., Зезина Л.А., Павлов Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 949.
13. Boerio J., Koenig J.L. // J. Chem.Phys. 1970. V. 52. P. 3425.
14. Wood F., King G. // J. Textile Inst. Trans. 1963. V. 54. P. 111.
15. Гафуров У.Г. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 584.
16. Митченко Ю.И., Тарасова А.Г., Крылова В.В., Кукушкина С.А., Чеголя А.С. // Хим. волокна. 1982. № 4. С. 34.
17. Коварская Б.М., Блюменфельд А.Б., Левантовская И.И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1977. С. 264.
18. Chiang T.G., Sibilla J.P. // J. Polym. Sci. A - 1. 1972. N. 10. P. 605.
19. Которленко Л.А., Гарденина А.П., Олейник В.Г. // Укр. хим. журн. 1964. Т. 30. С. 370.
20. Garcia D., Howard W. // Amer. Chem. Soc. Prepr. 1984. V. 25. № 2. P. 192.
21. Максимов А.И., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 10. С. 1167.
22. Wagida T., Takeda K., Kavamura H., Tanaka I., Tagagishi T. // Chem. Express. 1987. V. 2. N. 11. P. 711.
23. Yasuda H., Sharma A.K., Yasuda T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. N. 19. P. 1285.
24. Шаповалов С.В., Калачев А.А., Тюганова М.А., Михайлова С.С., Царевская И.Ю., Платэ Н.А. // Хим. волокна. 1990. № 2. С. 38.
25. Калачев А.А., Краснокутская Е.В., Шаповалов С.В., Царевская И.Ю., Яворская Е.Г., Тюганова М.А., Платэ Н.А. // Хим. волокна. 1988. № 6. С. 30.
26. Бердюгин В.В., Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Коршак Ю.В., Шарыгин П.П., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 2. С. 362.

Modification of Polycaproamide Fibers in Low-Temperature Plasma of Nonpolymerizing Gases

S. V. Shapovalov, T. L. Lebedeva, A. A. Kalachev, and N. A. Platé

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii Pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract – Plasmochemical processes in polycaproamide fibers and their dependence on discharge conditions were studied by volume and surface FTIR spectroscopy. It is shown that the processes of rearrangement of supramolecular structure and the accumulation of some of the products of plasmochemical modification (oxidation and destruction products) reveal a number of maxima and minima. The intensity of modification processes was found to be very high at extremely short treatment times (on the order of a few seconds). Plasmochemical modification by oxygen and hydrogen discharge, in contrast to argon discharge, affects the entire volume of fibers (10 - 20 μm) and leads to the formation of different types of cross-linked structures and to different volume distributions of stable products of plasmolysis. The form of the distribution depends on the nature of the plasma-forming gas.