

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ ПОЛИСТИРОЛА В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ НАКЛОННОГО ПОЛЯРИЗОВАННОГО ЛУЧА

© 2009 г. А. Е. Грищенко, доктор физ.-мат. наук; Н. А. Михайлова, канд. физ.-мат. наук; А. И. Кононов, канд. физ.-мат. наук; Т. В. Рудакова, канд. физ.-мат. наук; А. Б. Мельников, канд. физ.-мат. наук

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург

E-mail: a.grishchenko@mail.ru

Методом наклонного поляризованного луча исследована ориентационная упорядоченность молекул полистирола (ПС) в поверхностных слоях. Показано, что экспериментальные зависимости коэффициента двойного лучепреломления от толщины пленок хорошо описываются экспоненциальной моделью. Получены оценки параметра ориентационного порядка молекулярных сегментов полистирола на межфазной границе и эффективной толщины оптически анизотропного поверхностного слоя.

Коды OCIS: 230.0230, 230.3720.

Поступила в редакцию 15.09.2008.

Введение

Исследование физических свойств различных веществ показывает, что основные экспериментальные характеристики этих веществ существенным образом зависят от размеров исследуемых образцов. Это объясняется тем, что свойства веществ в локальных поверхностных областях и в объеме не совпадают, и с уменьшением размеров образцов (толщина пленки, диаметр волокна) удельный вклад поверхностных областей в суммарные характеристики образца возрастает. Это явление получило наименование масштабного (или размерного) эффекта [1–4]. В случае полимеров масштабный эффект в значительной степени может быть объяснен ориентационной упорядоченностью цепных молекул в поверхностных слоях [5–7].

Одним из эффективных методов, позволяющих получить информацию о структуре поверхностных слоев, является метод наклонного поляризованного луча, основанный на изучении двойного лучепреломления (ДЛП) при прохождении поляризованного света под различными углами к поверхности исследуемых пленок [5–7]. В настоящей работе метод наклонного поляризованного луча применен для изучения оптических свойств и структуры поверхностных слоев пленок полистирола, полученных из фракций с различной молекулярной массой.

Экспериментальная часть

Метод наклонного поляризованного луча, используемый в данной работе, основан на измерении разности фаз δ между обыкновенным и необыкновен-

ным лучами при прохождении поляризованного света через тонкую пленку под углом i (i – угол между направлением луча и нормалью к поверхности пленки) [5]. Разность фаз δ пропорциональна величине $(1 - \cos 2i)$

$$\delta = B(1 - \cos 2i), \quad (1)$$

где B – коэффициент поверхностного ДЛП.

ДЛП в пленках измеряли на установке с визуальной системой регистрации эффекта. Оптическую разность фаз, создаваемую пленкой, определяли с использованием полутеневого компенсатора Брейса и вычисляли по формуле $\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\varphi$. Здесь $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ – разность отсчетов компенсатора при углах падения луча на пленку i и при $i = 0$, $\delta_0 = 0,076$ радиана – разность фаз, создаваемая слюдяной пластинкой компенсатора. Пленки полистирола получали испарением растворов ПС в метаксилоле при комнатной температуре на покровных стеклах. Толщины пленок определялись как отношение массы пленки к произведению площади поверхности и плотности полимера и варьировались соответствующим выбором концентраций растворов.

Результаты и обсуждение

Коэффициент поверхностного ДЛП, определяемый экспериментально, связан с оптическими и структурными параметрами образца [7–8]

$$B = -\frac{\pi N_A \rho}{n^3 \lambda} \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{M_s} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 SH. \quad (2)$$

Здесь N_A – число Авогадро, n и ρ – показатель преломления и плотность исследуемого полимера, λ –

длина волны света, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ – разность главных поляризуемостей статистического сегмента цепной молекулы, M_s – молекулярная масса сегмента, H – толщина исследуемой пленки. Параметр ориентационного порядка S связан со средним значением квадрата косинуса угла ϑ между направлением сегмента и нормалью к поверхности пленки

$$S = \frac{1}{2} \{3 \cos^2 \vartheta - 1\}. \quad (3)$$

Формула (2) справедлива, если ориентационный порядок молекулярных сегментов не меняется с толщиной пленки. Однако, в реальных пленках молекулярная упорядоченность цепных молекул зависит от H , и экспериментальные результаты для реальных пленок различной толщины не могут быть описаны формулой (2). В работе [8] было сделано предположение, что значение параметра ориентационного порядка не остается постоянным, а убывает с увеличением расстояния слоя от поверхности пленки:

$$S = S_0 \exp(-H/H_0), \quad (4)$$

где S_0 – параметр ориентационного порядка вблизи поверхности, H_0 – эффективное значение толщины оптически анизотропного поверхностного слоя полимерной пленки. Тогда для модели с экспоненциальным убыванием параметра ориентационного порядка при удалении слоя от межфазной границы коэффициент поверхностного ДЛП B описывается следующей зависимостью от H [8]:

$$B = -\frac{\pi N_A \rho (\alpha_1 - \alpha_2)}{n^3 \lambda M_s} \times \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 S_0 H_0 (1 - \exp(-H/H_0)), \quad (5)$$

где H_0 – расстояние от поверхности полимерной пленки до слоя, в котором параметр ориентационного порядка $S = \frac{S_0}{e}$. Для экспериментальной проверки работоспособности данной модели были исследованы пленки в широком диапазоне толщин, приготовленные из фракций полистирола с различной молекулярной массой. Молекулярные характеристики фракций полистирола представлены в таблице.

На рис. 1 представлены графики зависимости δ от $(1 - \cos 2i)$, полученные экспериментально.

Как видно из рисунка, эти зависимости оказались линейными, что позволило для каждой пленки определить коэффициент ДЛП B . На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости коэффициента ДЛП от толщины пленок, полученных из исследованных фракций полистирола. Как видно из рис. 2,

Характеристики фракций полистирола и свойства поверхностных слоев их тонких пленок

№ фракции	$[\eta]$, см ³ /г	$M \times 10^{-3}$, Да	$H_0 \times 10^3$, см	S_0
1*	—	37,9	—	-0,012
2	50	110	4,3	-0,012
3	180	680	4,2	-0,019
4	270	1200	3,6	-0,016
5	300	1400	5,0	-0,010

* Отсутствие экспериментальных данных при больших толщинах пленок, полученных из этой фракции, не позволило определить значение H_0 .

Примечание. $[\eta]$ – характеристическая вязкость, M – молекулярная масса, H_0 – эффективная толщина анизотропного слоя, S_0 – параметр ориентационного порядка вблизи поверхности.

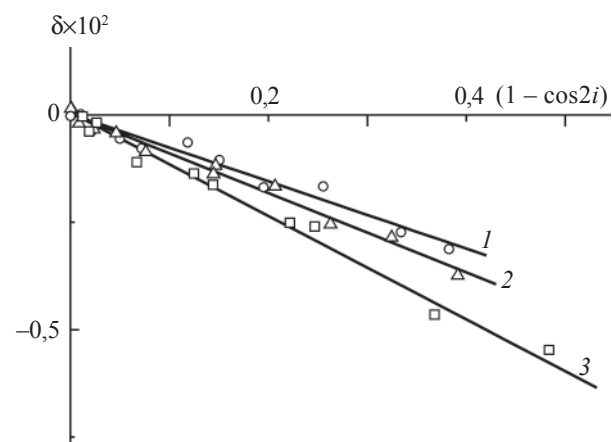


Рис. 1. Зависимости δ от $(1 - \cos 2i)$ для пленок полистирола (фракция 3) толщиной $1,2 \times 10^{-3}$ см (1), $9,1 \times 10^{-3}$ см (2), $8,6 \times 10^{-3}$ см (3).

экспериментальные зависимости достаточно хорошо аппроксимируются экспонентами и позволяют определить параметры H_0 и S_0 , входящие в формулу (5). Значения H_0 и S_0 для пяти исследованных фракций представлены в таблице.

Как видно из таблицы, параметр ориентационного порядка S_0 оказался отрицательным, что соответствует ориентации фрагментов цепных молекул полистирола вблизи межфазной границы преимущественно параллельно поверхности пленок [8–11]. При этом абсолютные значения S_0 полистирола соответствуют аналогичным, характеризующим структуру поверхностных слоев других гибкоцепных полимеров. Обращают на себя внимание макроскопические значения толщин анизотропных слоев пленок полистирола. Видно, что эти толщины на пять порядков превосходят диаметр молекулярной цепи полисти-

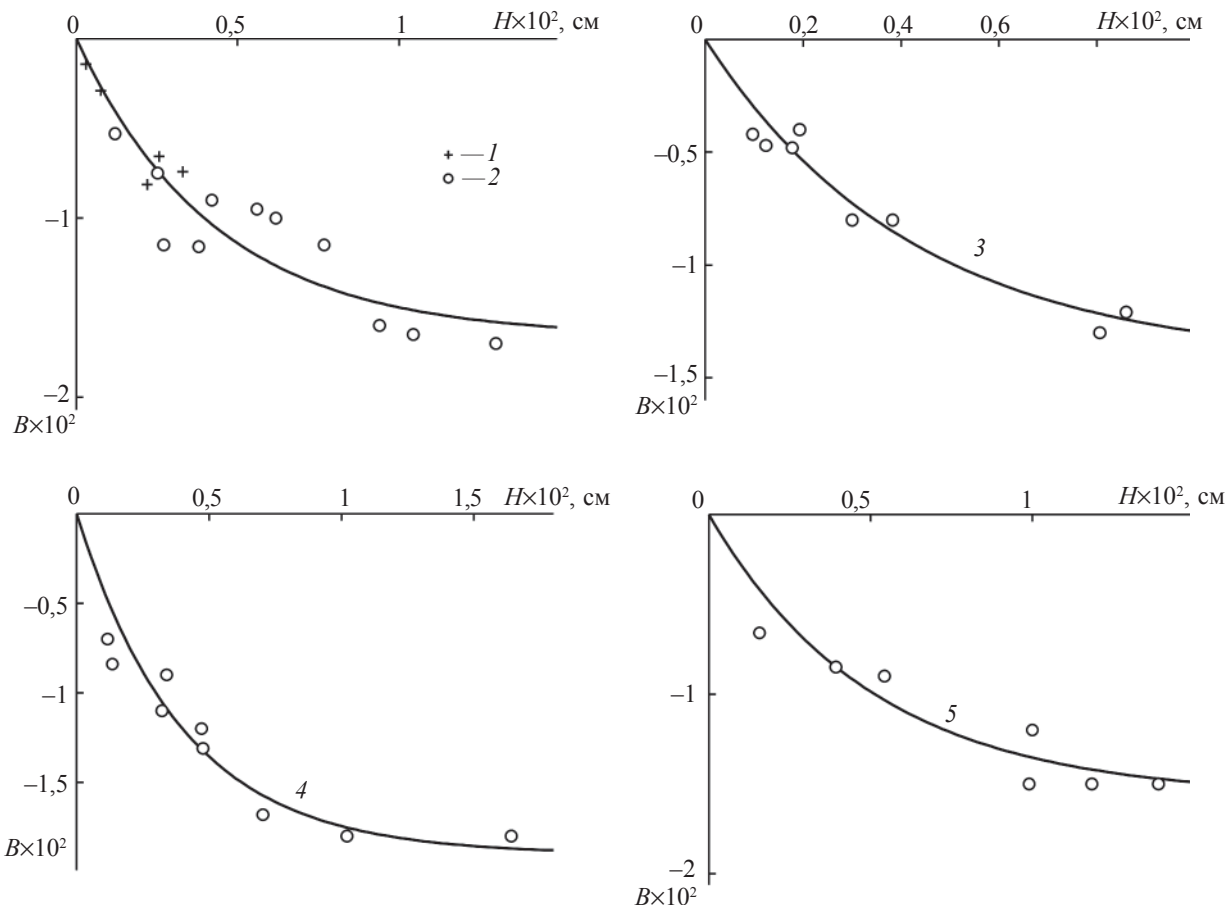


Рис. 2. Зависимости коэффициента ДЛП пленок полистирола от толщины. Номера кривых соответствуют номерам фракций в таблице.

рола. Сравнение характеристик поверхностных слоев пленок, полученных для фракций полистирола с различными молекулярными массами, не обнаружило зависимости H_0 и S_0 от степени полимеризации. То есть в области больших молекулярных масс ($M > 10^4$ Дл) влиянием концевых групп молекул полистирола на ориентационную упорядоченность молекулярных цепей на межфазной границе можно пренебречь.

Заключение

Таким образом, предположение об экспоненциальном уменьшении параметра ориентационного порядка при удалении слоя от межфазной границы подтверждается экспериментально. При этом теория ДЛП, возникающего при наклонном прохождении поляризованного светового луча через пленку, дает возможность получить количественные характеристики структуры поверхностных слоев полимерных пленок – параметр ориентационного порядка цепных молекул на межфазной границе и эффективное

значение толщины оптически анизотропного поверхностного слоя. Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Министерства образования и науки “Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008) гг.” (код 2.1.1.4139).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ростиашивили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 190 с.
2. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 259 с.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 383 с.
4. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 344 с.
5. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. О преимущественной ориентации макромолекул в поверхностных слоях полимерных пленок // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18 А. № 7. С. 1628–1634.
6. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: изд. СПбГУ, 1996. 194 с.

7. Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. Ориентационный порядок в поверхностных слоях полимерных материалов // УФН. 1997. Т. 167. № 3. С. 269–285.
 8. Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А. Структура оптически анизотропных поверхностных слоев и распределение ориентационного порядка по толщине полимерных пленок // Высокомолек. соед. 1999. Т. 41 Б. № 8. С. 1347–1350.
 9. Наумова Л.В., Грищенко А.Е. Зависимость ориентационной упорядоченности цепных молекул на межфазных границах от термодинамической жесткости // Высокомолек. соед. 2005. Т. 47 Б. № 11. С. 2056–2059.
 10. Павлов Г.М., Грищенко А.Е. Термодинамическая жесткость цепных молекул полисахаридов и ориентационная упорядоченность в поверхностных слоях их пленок // Высокомолек. соед. 2005. Т. 47 Б. № 10. С. 1882–1886.
 11. Грищенко А.Е., Худякова О.В., Михайлова Н.А., Губарев А.С., Ионов А.Н., Николаева М.Н., Светличный В.М. Исследование молекулярных характеристик и структура поверхностных слоев полисилоксанимидов // Высокомолек. соед. 2007. Т. 49 А. № 5. С. 813–819.
-