

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 4

УДК 536.7:534.8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПОЛИМЕРОВ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ МЕТОДОМ

П. К. Царев, Ю. С. Липатов

Определена энтропия объема и поверхностного слоя полиметилметакрилата (ПММА) с помощью переходной функции ультразвуковых колебаний. Установлено, что энтропия поверхности меньше энтропии объема за счет поверхностного натяжения. Вычисленная разность энтропий использована для расчета поверхностного натяжения твердого полимера. Получены частотная и температурная зависимости энтропии поверхностного слоя ПММА. Показано, что кривые зависимости не являются монотонными функциями, а имеют особые точки при определенных значениях температуры.

В ряде работ было установлено отличие механических свойств поверхностных слоев полимеров от их свойств в объеме [1, 2], объясняемое уменьшением числа возможных конформаций, которые полимерная цепь может принять на границе раздела. В связи с этим представляется весьма важным найти количественную меру этих изменений. Наиболее универсальной характеристикой для такой оценки является, как известно, энтропия

$$S = -\ln p, \quad (1)$$

где p — степень неопределенности в расположении молекул. Энтропию поверхностного слоя полимера, так же как и его механические свойства, можно определить динамическим методом с помощью поверхностных ультразвуковых волн [2]. Известно, что механизм распространения звука в среде заключается в передаче импульса силы от одной частицы к другой. Поэтому природа частиц и степень порядка в их расположении определяют характеристики распространения звука. В результате звуковой сигнал, прошедший через среду, изменяет свою форму в зависимости от структуры среды, характеризуемой степенью порядка или беспорядка в расположении молекул. Звуковой сигнал, прошедший через среду, несет информацию о ее состоянии. Информация является вероятностной величиной, характеризуется степенью «осведомленности» о состоянии среды и измеряется логарифмом вероятности передачи сообщения [3]

$$I = -\ln p \quad (2)$$

Как видно, выражения для информации и энтропии идентичны. В соответствии с [3, 4] выражаемая понятием «энтропия» степень неопределенности оказывается характеристикой процесса, которая связана с передачей сообщения, т. е. с информацией.

Информация непрерывного сигнала, изменяющегося во времени, выражается в виде [5]

$$I = - \int_0^t p(t) \ln p(t) dt, \quad (3)$$

где $p(t)$ — временная функция вероятности передачи сообщения.

Этот определенный интеграл может быть подсчитан приближенно как сумма площадей, полученных от произведения дискретных значений функции на приращение аргумента

$$I = -\Delta t \sum_0^{i=n} p_i \ln p_i, \quad (4)$$

где Δt — приращение аргумента или шаг, через который берутся значения функции, p_i — дискретные значения временной функции вероятности.

Временная функция вероятности $p(t)$ непрерывного сигнала подсчитывается как интеграл вероятности величины L , являющейся суммой квадратов амплитуды a , взятых через равный промежуток времени Δt до заданного значения t_i по кривой переходной функции. Получение переходных функций для случая распространения поверхностных ультразвуковых волн было описано нами ранее [2] и применено для определения механических моделей строения поверхностных слоев полимеров. Полученные этим методом значения p_i для каждого временного интервала подставляются в уравнение (4), по которому рассчитываются величины, характеризующие информационную способность непрерывного сигнала, прошедшего через среду. Для этого случая энтропия рассчитывается по уравнению, аналогичному уравнению (4), с учетом всех элементов системы, участвующих в передаче звука [3, 6]

$$S = N_A k \Delta t \sum_0^{i=n} p_i \ln p_i, \quad (5)$$

где N_A — число Авогадро, k — постоянная Больцмана.

Экспериментальное определение энтропии поверхностного слоя производили на установке, описанной в работе [2]. В поверхностном слое возбуждались с помощью пьезоизлучателя колебания. На пьезоизлучатель подавали периодические, с частотой 50 Гц, прямоугольные импульсы, заполненные высокочастотными колебаниями. Прошедший по поверхностному слою сигнал принимался пьезоприемником и высвечивался на экране осциллографа. По фотографии сигнала строили кривую переходной функции и составляли таблицы ее значений через каждые 25 мксек. Для каждого значения функции определяли величину L_i и соответствующий ей интеграл вероятности

$$p_i = \frac{2}{2\pi} \int_0^{L_i} e^{-\frac{t^2}{2}} dt \quad (6)$$

На рис. 1 приведена кривая переходного процесса. Проиллюстрируем пример расчета. Примем $i=2$. Тогда значение амплитуды берется по кривой переходного процесса соответствующей ординате 50 мксек. Это значение равно 0,35, при этом a_2 будет равно 0,1225 и величина L_2 определится как

$$L_2 = \sum_0^{i=2} a_i^2 = a_0^2 + a_1^2 + a_2^2 = 0 + 0,025 + 0,122 = 0,148$$

Соответствующая величина табличного интеграла вероятности равна 0,3182; отсюда $p_2 = 0,3182$. Далее по уравнению (5) определяется энтропия сигнала S . При этом расчет ведется по нормализованной кривой переходной функции, т. е. по кривой, максимальное значение которой приравнено к единице. В этом случае рассчитанное значение энтропии будет зависеть не от мощности прошедшего сигнала, а только от структурных особенностей среды.

Проведенные таким образом расчеты энтропии поверхностного слоя показали, что ее величина составляет для полиметилметакрилата (ПММА) 0,093, в то время как для объема она равна 0,107 ет·сек/см³град.

Причины уменьшения энтропии поверхностного слоя полимеров уже обсуждались [7]. В частности, можно считать, что уменьшение энтропии в поверхностном слое является результатом действия сил поверхностного натяжения, приводящих к некоторому упорядочению в расположении взаимодействующих частиц и переходу цепей полимера в менее вероятное состояние, характеризуемое понижением энтропии.

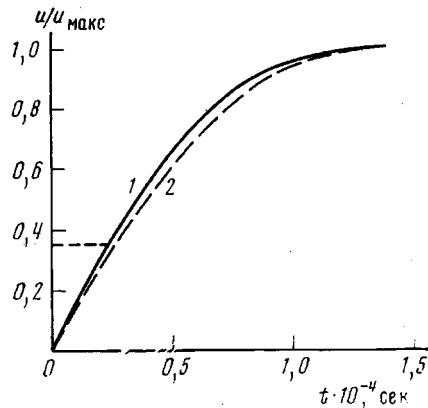


Рис. 1

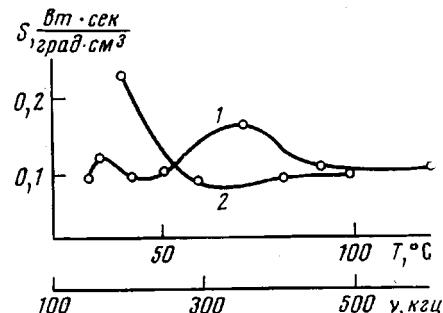


Рис. 2

Рис. 1. Кривые переходного процесса ПММА на частоте 430 кгц при 303° К поверхности слоя (1) и объема (2)

Рис. 2. Зависимость энтропии поверхностного слоя ПММА от температуры (1) и частоты (2)

Действительно, из разности величин энтропии поверхности и объема можно оценить величину поверхностного натяжения полимера.

Из термодинамики высокоэластической деформации известно, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T = f; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l = -S, \quad (7)$$

где F — свободная энергия, l — длина, f — растягивающая сила, S — энтропия. Дифференцируя первое уравнение по T и второе по длине l , получим

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right) = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial l} = \frac{\partial f}{\partial T} \quad \text{и} \quad \frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial l} = -\frac{\partial S}{\partial l},$$

откуда следует, что $\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial l}$ или $\partial f = -\partial S \frac{1}{\partial l / \partial T}$
и

$$f = -\Delta S \frac{dT}{dl} \quad (8)$$

Это уравнение можно применить для описания состояния поверхностного слоя макромолекул.

Если рассматривать в нашем случае $f = \sigma$ как силу, действующую в поверхностном слое на единицу длины и вызывающую расширение поверхности на $(dl)^2$, т. е. как поверхностное натяжение σ , то в этом случае ΔS является разностью энтропии поверхности и объема, т. е. избыточной величиной, как и поверхностное натяжение.

Тогда

$$\sigma = -\Delta S \frac{1}{dq/dT}, \quad (9)$$

где $dq/dT = K$ — температурный коэффициент расширения поверхности.

Используя для ПММА значение $K=8,2 \cdot 10^{-5}$ ([8], стр. 250), рассчитали его поверхностное напряжение, оказавшееся равным 42,6 дин/см. Эта величина находится в соответствии с величинами, найденными термодинамическими методами ([8], стр. 279), если учесть, что она определена для частоты 430 кгц.

Таким образом, реальность найденной величины может служить подтверждением возможности применения уравнения (9) для оценки σ . Кроме того, ясно, что допущения, сделанные при выводе этого уравнения, не оказывают сильного влияния на результат.

Необходимо отметить, что ультразвуковые поверхностные волны, распространяясь по поверхности, проникают в глубину, определяемую длиной волны. Следовательно, этими волнами исследуется слой определенной толщины, в нашем случае большей, чем толщина поверхностного слоя, определяемая чисто термодинамически. Это, однако, не имеет существенного значения для определения энтропии поверхности и объема, так как в результате измерения энтропии поверхностного слоя с помощью поверхностных ультразвуковых волн мы получаем сумму энтропий собственно поверхности и объема, который занимает поверхностный слой. Если из этой суммы вычесть энтропию объема, полученную с помощью продольных волн, то получим энтропию поверхности. В результате исследования была определена зависимость энтропии поверхностного слоя ПММА от температуры (рис. 2). Для этого были сняты кривые переходного процесса при разных температурах на частоте 430 кгц. Приведение их к стандартной частоте 1 кгц производили пересчетом значений величин температур по известному эмпирическому правилу, согласно которому возрастание частоты на один десятичный порядок эквивалентно понижению температуры на 7° [9].

При исследовании зависимости энтропии поверхностного слоя от частоты (рис. 2) было обнаружено увеличение энтропии в области частоты 200 кгц; однако узкий интервал исследованных частот (200–555 кгц) не позволяет в настоящее время интерпретировать это наблюдение.

Установленное в данной работе различие величин энтропии полимера в поверхностном слое и в объеме подтверждает представление о том, что в поверхностном слое макромолекулы находятся в менее вероятной конформации [10]. Определение разности энтропий поверхностного слоя и объема может быть также использовано для вычисления поверхностного напряжения полимера.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
19 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Бабич, Ю. С. Липатов. Сб. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров, «Наукова думка», 1972
2. П. К. Царев, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A12, 282, 1970.
3. А. М. Яглом, И. М. Яглом, Вероятность и информация, «Наука», 1973, стр. 68.
4. Е. С. Вентцель, Теория вероятности, «Наука», 1964, стр. 468.
5. И. С. Гоноровский, Радиотехнические цепи и сигналы, «Советское радио», 1967, стр. 95.
6. Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс, Фейнмановские лекции по физике, «Мир», 1966, вып. 4, стр. 142.
7. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 38.
8. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 250.
9. С. Г. Турлей, Х. Кесккула, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 87.
10. Ю. С. Липатов, Физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 147.