

Таблица 2

Некоторые характеристики макромолекул  
спин-меченых ПВП

Степень алкилирования, %	$\bar{V} \cdot 10^{-5}, \text{ \AA}^3$	$\bar{c}_N, \text{ моль/л}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$R_{\text{эфф}}, \text{ \AA}$
10	25	0,23	0,033	84
25	13	0,41	0,083	68
35	9,2	0,32	0,087	60

Представленные данные позволяют, по-видимому, сделать вывод о возможности использования предлагаемого метода определения локальных концентраций звеньев в растворах макромолекул для количественного решения вопросов пространственной организации синтетических полимеров.

Авторы выражают благодарность С. Г. Стародубцеву за предоставление образца ПВП со степенью алкилирования 10% и В. Н. Пармону за полезное обсуждение работы.

Институт химической физики АН СССР  
Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
8 V 1974

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кокорин, Н. А. Венгерова, Ю. Э. Кириш, К. И. Замараев, Докл. АН СССР, 202, 597, 1972.
2. Ю. Э. Кириш, В. Я. Ковнер, А. И. Кокорин, К. И. Замараев, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 212, 138, 1973.
3. Ю. Э. Кириш, С. Г. Стародубцев, Ю. Б. Гребенщиков, Г. И. Лихтенштейн, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 196, 1357, 1970.
4. А. И. Кокорин, Ю. Э. Кириш, К. И. Замараев, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 208, 1391, 1973.
5. Г. М. Луковкин, Диссертация, 1974.
6. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Я. С. Лебедев, В. И. Муромцев, ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов, «Химия», 1972.
8. А. И. Кокорин, К. И. Замараев, Г. Л. Григорян, В. П. Иванов, Э. Г. Розанцев, Биофизика, 17, 34, 1972.
9. А. И. Кокорин, Диссертация, 1973.
10. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.

УДК 541.64:543.422.4:532.72

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В ГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ МНОГОКРАТНОГО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ИК-СПЕКТРОВ

В. В. Лаврентьев, В. Я. Попов, Р. М. Васенин

Разработана методика исследования диффузии низкомолекулярных веществ в граничных слоях полимерных пленок методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения ИК-спектров. Метод позволяет по спектральным характеристикам определять кинетику изменения концентрации диффундирующего вещества в приповерхностном слое в зависимости от состояния последнего. В качестве иллюстрации представлены результаты исследования диффузии ацетона в полизобутилен. Показано, что при повторной диффузии ацетона процесс идет медленнее. Рассмотрены возможности метода в исследованиях диффузионных процессов.

Важность изучения структуры и свойств тонких полимерных пленок и поверхностных или граничных слоев стимулирует развитие специальных физических методов их исследования. Одним из таких методов является метод многократного нару-

шенного полного внутреннего отражения (МНПВО) ИК-спектров, физические принципы которого подробно рассмотрены в работе [1].

Спектроскопия МНПВО дает принципиальную возможность измерения скорости диффузии в тонких поверхностных слоях, которая во многом определяется состоянием поверхности, типом подложки и другими факторами. Для этой цели нами была разработана методика исследования диффузии низкомолекулярных жидкостей в пленки полимеров методом МНПВО ИК-спектров. Метод МНПВО дает возможность получать спектр полимера, находящегося на рабочей поверхности элемента МНПВО, в граничном слое, определяемом глубиной проникновения света во вторую среду. Глубина проникновения может составлять доли микрометров. Изменения структуры поверхностного слоя вызывают изменения в спектре МНПВО.

Метод МНПВО ИК-спектров основан на анализе интенсивности отраженного света  $I$  при полном внутреннем отражении от границы раздела двух сред. Коэффициент отражения описывается уравнением, близким по форме к закону Ламберта – Бера

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha c N d_{\text{eff}}}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — показатель поглощения;  $c$  — концентрация;  $N$  — число отражений, определяемое геометрией элемента МНПВО.

Эффективная толщина для перпендикулярно поляризованной компоненты света

$$d_{\text{eff}} = d_{\text{rl}} \frac{2n_{21} \cos \theta}{1 - n_{21}^2} \quad (2)$$

Глубина проникновения луча

$$d_{\text{rl}} = \frac{\lambda / n_1}{2\pi / \sin^2 \theta - n_{21}^2} \quad (3)$$

( $n_1$  и  $n_2$  — показатели преломления элемента и исследуемой среды соответственно,  $n_{21} = n_2 / n_1$  — относительный показатель преломления). Как следует из формулы (3),  $d_{\text{rl}}$  определяется оптическими константами двух сред  $n_1$  и  $n_2$  и углом падения  $\theta$  для данной длины волны  $\lambda$ . Изменяя один из параметров ( $n_1$  или  $\theta$ ), можно изменять глубину проникновения луча, тем самым меняя толщину слоя вещества, захватываемого светом.

Оптическая плотность полосы поглощения линейно связана с концентрацией: по изменению оптической плотности соответствующей полосы поглощения можно судить об изменении концентрации вещества в граничном слое

$$\frac{d}{dt} \left( \lg \frac{I_0}{I} \right) = \alpha' N d_{\text{eff}} \frac{dc}{dt} \quad (4)$$

Методика исследования диффузии жидкостей в граничные или приповерхностные слои полимерных пленок состоит в следующем. Пленка исследуемого вещества наполняется на рабочую поверхность элемента МНПВО (рис. 1) и помещается в кювету приставки, которая заполняется диффундирующими жидкостью со стороны свободной поверхности пленки, диффузия происходит перпендикулярно поверхности пленки. Кинетика диффузии в пленке регистрируется по изменению интенсивности полосы поглощения диффундирующего вещества в спектре МНПВО, соответственно концентрации вещества в слое  $d_{\text{rl}}$ . Решение уравнения Фика при постоянном коэффициенте диффузии  $D$  для пластины толщиной  $l$ , на одной стороне которой  $x=0$ , поддерживается постоянная концентрация  $c_0$ , а другая  $x=l$  — непроницаема, дает распределение концентрации вещества в пластине [2]

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp \left[ \frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2} \right] \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \quad (5)$$

Считая, что регистрируется средняя концентрация в слое  $d_{\text{rl}} \ll l$  в точке  $x = l - d_{\text{rl}}/2$ , в первом приближении получаем уравнение изменения концентрации вблизи задней поверхности пленки, которое описывает кинетическую кривую диффузии

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left[ \frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2} \right] \quad (6)$$

В качестве примера использования экспериментальной методики ниже приведены результаты по исследованию диффузии ацетона в пленки ПИБ. Пленки получали испарением 2%-ных растворов ПИБ в толуоле на поверхности элемента МНПВО (материал КРС-5,  $\theta=60^\circ$ ,  $N=14$ ). Концентрацию диффузанта в приповерхностном слое

фиксировали по полосе поглощения ацетона в области  $1715 \text{ см}^{-1}$  при  $30^\circ$  на приборе UR-20. Регистрацию вели непрерывно с момента заполнения кюветы. Кинетические кривые диффузии для пленок различной толщины (рис. 2) характеризуются тремя параметрами: временем появления сигнала  $t$  с момента заполнения кюветы, углом наклона начального участка и величиной равновесной концентрации  $c_0$ . Каждый из этих параметров является характеристикой системы полимер — растворитель. Как видно из рис. 2, с увеличением толщины пленки уменьшается угол наклона начального участка, увеличивается время появления сигнала и время наступления насыщения. Зависимость  $t$  (времени запаздывания) от квадрата толщины пленки линей-

Рис. 1. Схема кюветы для исследования диффузии методом МНПВО ИК-спектров

Рис. 2. Кинетические кривые диффузии ацетона в пленки ПИБ ( $1-3$ ) и повторной диффузии в те же пленки после полного удаления ацетона ( $1'-3'$ ) при  $l=22$  ( $1, 1'$ ),  $32$  ( $2, 2'$ ) и  $43 \text{ мкм}$  ( $3, 3'$ )

Рис. 3. Зависимость времени появления сигнала от квадрата толщины пленки

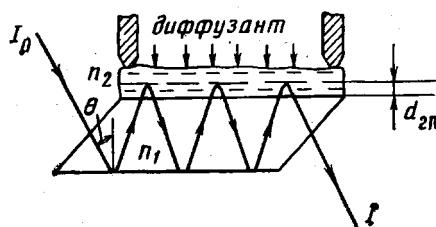


Рис. 1

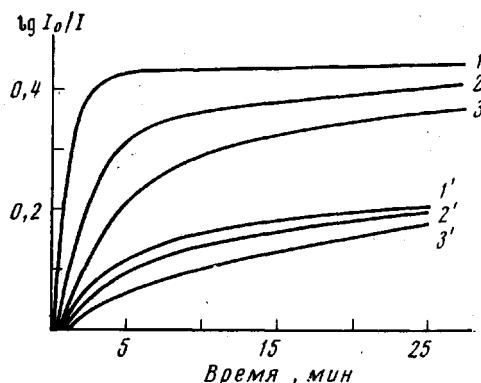


Рис. 2

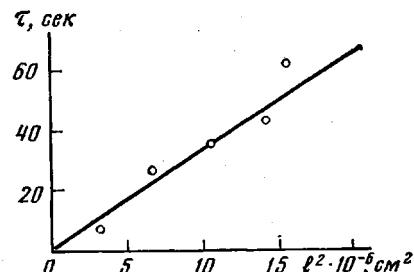


Рис. 3

на (рис. 3). Коэффициент диффузии  $D$ , полученный из наклона прямой, равен  $0.8 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Зависимость хода кинетических кривых от толщины пленок согласуется с теоретической, и в координатах  $c/c_0 - t/l^2$  кинетические кривые для разных толщин совпадают с хорошей точностью. Учитывая, что в ацетоне ПИБ набухает ограниченно, после насыщения пленки ацетоном исследовали десорбцию ацетона из пленки и затем повторную диффузию. Как видно из рис. 2, процесс повторной диффузии идет гораздо медленнее, и соответственно увеличивается время появления сигнала. По всей видимости, это связано с изменением структуры пленки [3]. Проделенные исследования по диффузии воды в пленки ПВС в зависимости от способа приготовления пленки (10%-ный раствор в воде, быстрая сушка, медленная сушка, отжиг) показали чувствительность метода к способу приготовления пленки.

Таким образом, метод МНПВО может быть использован для исследования тонких пленок и поверхностных слоев полимеров по кинетике диффузии низкомолекулярных веществ.

Разработанная схема и экспериментальная методика могут быть использованы для изучения процессов диффузии и набухания в очень тонких слоях, в которых другими методами изучение этих процессов весьма трудоемко или вообще невозможно. Кроме того, методика позволяет исследовать раздельно диффузию нескольких компонентов смесей, если последние имеют разные спектральные характеристики.

2-й Московский государственный медицинский институт им. Н. И. Пирогова

Поступила в редакцию 17 VI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», 1970.
2. J. Grank, The Mathematics of Diffusion, Oxford, 1956.
3. F. A. Long, R. J. Kokes, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2232, 1953.