

УДК 541.64:539.199

## О ПРЕИМУЩЕСТВЕННОЙ ОРИЕНТАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

*A. Н. Черкасов, М. Г. Витовская, С. В. Бушин*

Для пленок аморфных полимеров разного химического строения обнаружено явление двойного лучепреломления при прохождении поляризованного света через пленку под углом к поверхности, отличным от нормального. Двойное лучепреломление вызвано существованием сильной плоскостной упорядоченности в расположении макромолекулярных цепей в поверхностных слоях. Определены зависимости степени упорядоченности от толщины пленки и оценены толщины анизотропных слоев. Показано, что толщины таких слоев достигают значения десятков микрон, что соответствует параллельной укладке десятков тысяч макромолекул в слое.

В литературе отмечались факты возникновения спонтанного ориентационного порядка в пленках аморфных полимеров, не подвергавшихся специальным воздействиям [1–5]. Однако имеющиеся данные по этому вопросу носят в основном качественный характер и в некоторых случаях противоречат друг другу [3, 4].

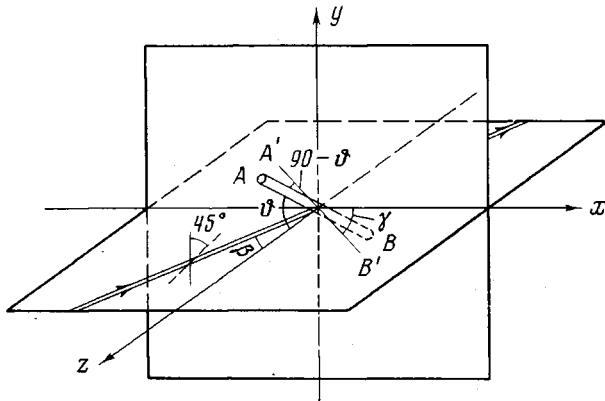


Рис. 1. Прохождение луча через полимерную пленку (пояснения в тексте)

В настоящей работе мы провели детальное изучение спонтанной упорядоченности в аморфных полимерных пленках и постарались дать некоторые количественные характеристики этого явления.

Для регистрации спонтанной ориентации макромолекул был использован метод определения зависимости двойного лучепреломления от угла падения луча, предложенный Штейном [6]. Однако в работе [6] конечным результатом явилось определение трех показателей преломления (двух, лежащих в плоскости пленки и равных друг другу, и третьего, перпендикулярного ее поверхности). Покажем, что данным методом можно

получить более детальную информацию об ориентации анизотропных элементов полимерных цепей.

Рассмотрим, что произойдет, когда плоскополяризованный свет проходит через полимерную пленку под некоторым углом  $\beta$  к ее поверхности (рис. 1). Пусть плоскость пленки  $xy$  ориентирована вертикально ( $y$  — вертикальная ось), а падающий луч лежит в горизонтальной плоскости  $xz$  и поляризован под углом  $45^\circ$  к вертикалам. Двойное лучепреломление обусловлено разностью поляризуемостей анизотропных элементов цепи  $\Delta_{\gamma\theta}$  вдоль вертикальной и горизонтальной осей в плоскости, нормальной лучу. Искомая разность поляризуемостей является функцией полярного угла  $\theta$  и азимутального угла  $\gamma$  ориентации элементов цепи, отсчитываемых соответственно от осей  $z$  и  $x$ . Нетрудно показать, что выражение для  $\Delta_{\gamma\theta}$  будет иметь вид

$$\Delta_{\gamma\theta} = (a_{||} - a_{\perp}) [\sin^2 \theta (\sin^2 \gamma + \sin^2 \beta - \cos^2 \gamma \cos^2 \beta) - \sin^2 \beta], \quad (1)$$

где  $(a_{||} - a_{\perp})$  — разность главных поляризуемостей анизотропного элемента цепи.

В качестве анизотропного элемента естественно выбрать мономерное звено.

Удельную поляризуемость  $P_H$  находим, интегрируя выражение (1) по углам  $\gamma$  и  $\theta$  и приводя результат к единице объема. При этом предполагается, что распределения ориентаций мономеров по углам  $\gamma$  и  $\theta$  независимы. Распределение по углу  $\gamma$  является равномерным (плотность вероятности  $f(\gamma) = 1/2\pi$ ), поскольку при нормальном падении луча пленка оптически изотропна.

$$P_H = -N_0(a_{||} - a_{\perp}) \sin^2 \beta \int_0^{\pi} \int_0^H \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} f_H(\theta) d\theta dH, \quad (2)$$

где  $N_0$  — число мономеров в ед. объема;  $P_H$  и  $f_H(\theta)$  — поляризуемость и плотность распределения по углу  $\theta$  в слое  $dH$  соответственно.

Используя соотношение Лорентц — Лоренца для экспериментально наблюдаемой величины — разности фаз  $\delta$ , получим

$$\delta = -\frac{2\pi}{\lambda \bar{n}} \left( \frac{\bar{n}^2 + 2}{3} \right)^2 N_0(a_{||} - a_{\perp}) \sin^2 \beta \int_0^{\pi} \int_0^H \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} f_H(\theta) d\theta dH, \quad (3)$$

где  $\bar{n}$  — средний показатель преломления;  $H$  — толщина пленки.

Заменяя угол прохождения луча  $\beta$  на угол падения  $i$  и используя выражение для фактора ориентационной упорядоченности  $S$

$$S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{1}{H} \int_0^{\pi} \int_0^H \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} f(\theta) d\theta dH, \quad (4)$$

получаем

$$\delta = -\frac{\pi}{\lambda \bar{n}^3} \left( \frac{\bar{n}^2 + 2}{3} \right)^2 N_0(a_{||} - a_{\perp}) SH (1 - \cos 2i) \quad (5)$$

Формула (5) есть общее выражение для зависимости двойного лучепреломления от угла падения луча на поверхность пленки. Если в пленке отсутствует преимущественная ориентация молекулярных цепей ( $\cos^2 \theta = -1/3$ ,  $S=0$ ), пленка будет изотропной при любом угле падения. Если в ней имеется упорядоченность молекулярных цепей ( $S \neq 0$ ), при прохождении луча перпендикулярно поверхности пленка будет казаться оптически изотропной, однако, если луч отклонится от перпендикуляра, в пленке

возникнет двойное лучепреломление, пропорциональное  $1 - \cos 2i$

$$\delta = B(1 - \cos 2i) \quad (6)$$

Коэффициент пропорциональности

$$B = -\frac{\pi N_0 H (a_{||} - a_{\perp})}{n^3 \lambda} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) S, \quad (7)$$

равный разности фаз, возникающей в пленке при прохождении луча под углом  $45^\circ$  к поверхности, связан как с оптическими свойствами макромолекул, так и с их ориентационной упорядоченностью.

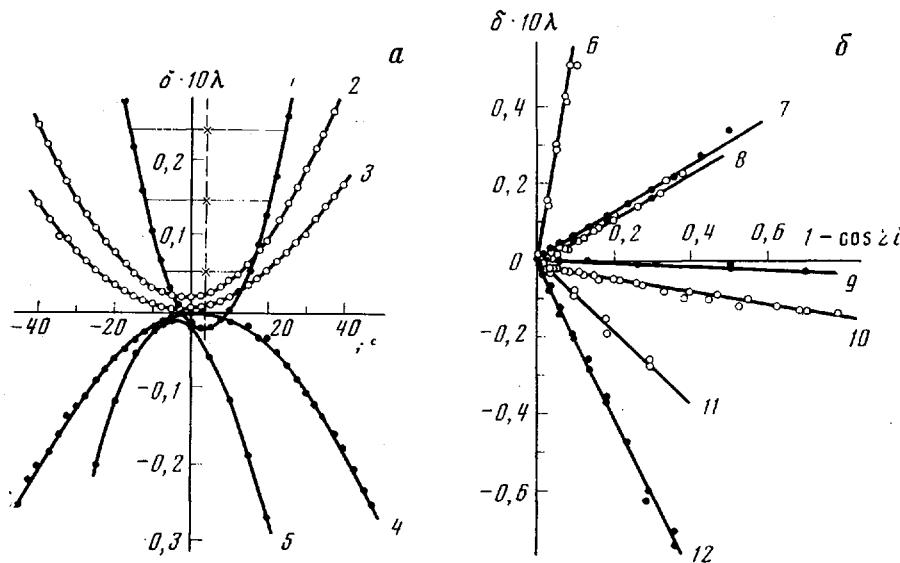


Рис. 2. Зависимость двойного лучепреломления  $\delta$  от угла падения луча  $i^\circ$  (а) и  $(1 - \cos 2i)$  (б):

1 — дифенилацетат целлюлозы (ДФАЦ), 2 — ацетобутират целлюлозы (АЦБЦ), 3 — ацетат целлюлозы (АЦ), 4 — ПС, 5 — фенилкарбомат целлюлозы (ФКЦ), 6 — полиимид (ПИМ), 7 — этилцеллюлоза (ЭЦ), 8 — монофенилацетат целлюлозы (МФАЦ), 9 — поликоксилексилметакрилат (ПЦГМА), 10 — ПММА, 11 — поли- $\alpha$ -метилстирол (П- $\alpha$ -МС), 12 — циклический полифенилсилsesquioxан (ЦЛФС)

Исследование двойного лучепреломления проводили на установке по изучению фотоупругости пленок [7], на которой печь и система подачи напряжений были заменены поворотным кругом с приспособлением для фиксации пленок. Поворот проводили вокруг вертикальной оси. Погрешность установки пленок под заданным углом к лучу не превышала  $1^\circ$ . Падающий свет был поляризован под углом  $45^\circ$  к вертикали. Для регистрации возникающего двойного лучепреломления использовали слюдяные компенсаторы с разностью хода  $\delta_0 = 0,028\lambda$  и  $\delta_0 = 0,0945\lambda$ .

Объектами исследования служили пленки полимеров различного химического строения — виниловые, имидные, лестничный полифенилсилsesquioxан и производные целлюлозы (таблица) \*. Пленки готовили выпариванием растворов на стеклянных подложках. Пленки полиимиды ПМ готовили из растворов полиамидной кислоты с их последующей термической имидизацией.

Следует отметить, что при прохождении света под углом к пленкам кроме явления двойного лучепреломления наблюдалось также изменение плоскости поляризации проходящего луча вследствие отражения (формулы Френеля). Хотя это изменение не превышало  $5-6^\circ$ , оно вызывало сильное просветление поля зрения, которое ограничивало интервал изменения углами падения  $45-50^\circ$ .

На рис. 2, а представлены типичные экспериментальные зависимости двойного лучепреломления  $\delta$  (разности фаз) от угла падения луча на поверхность полимерной пленки для некоторых исследовавшихся полимеров.

Для определения коэффициентов поверхностного двойного лучепреломления за-

\* Авторы благодарят А. К. Хрипунова за предоставление образцов моноацетата, дифенилацетата и ацетата целлюлозы и Е. Н. Явич за предоставление пленок полиимиды.

### Основные характеристики исследовавшихся полимеров

Образец, №	Название полимера *	$B \cdot 10^2 \lambda$	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \cdot 10^{25}, \text{ см}^3$	$M \cdot 10^{-4}$	$A \cdot 10^6, \text{ см}$	$H_0 \cdot 10^5, \text{ см}$
1	ПС	-2,1	-18	100	20	12
2	ПС	-2,1	-18	175	20	12
3	ПС	-1,9	-18	190	20	11
4	ПММА	-0,15	-1,4 [8]	20	15	9
5	ЦЛФС	-24	-26	50	140	200
6	П- $\alpha$ МС	-7,8	-20	50	23	44
7	ЭЦ (2,5)	6,6	20	4	200	70
8	МФАЦ (2)	6,6	9	33	260	170
9	ДФАЦ (1,5)	9,9	40	22	180	90
10	ФКИ (2,3)	-7,4	-26	15	210	120
11	ИЦГМА	-0,05	5	-	-	-
12	АЦ (2,45)	1,8	-	70	-	-
13	АЦБЦ(2,3)	2,7	-	4	-	-
14	ПМ	55	160	-	20	200
15	Стекло	0	-	-	-	-

\* В скобках приведена степень замещения.

Приложение. Молекулярные массы образцов 1—7, 10, 11 определены по значениям их характеристических вязкостей; образцов 12 и 13 — по характеристическим вязкостям и коэффициентам диффузии, а образцов 8 и 9 взяты из работы [9]. Анизотропия мономерного звена ПМ взята по значению  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  для соответствующего полиамида.

Висимости рис. 2, а нужно представить в виде прямых, отложив значения  $\delta$  от  $1 - \cos 2i$ , согласно уравнению (6). Однако вследствие погрешностей в первоначальной установке пленок перпендикулярно падающему лучу, а также вследствие локальных изгибов пленок иногда наблюдались несоответствия между минимумом кривой  $\delta$  от  $i$  и нулем оси абсцисс. Примером может служить зависимость  $\delta$  от  $i$  для пленки ДФАЦ (рис. 2, а, кривая 1), где это несоответствие достигает  $4^\circ$ . В этих случаях положение минимума кривой  $\delta$  от  $i$  определяли по ее медиане, как это и показано на рис. 2, а.

На рис. 2, б приведены типичные зависимости двойного лучепреломления  $\delta$  от величины  $1 - \cos 2i$ . Видно, что в соответствии с уравнением (6) получается набор прямых, по наклону которых можно определить величину и знак коэффициента поверхности двойного лучепреломления. Значения коэффициентов  $B$ , определенных по наклонам прямых рис. 3, представлены в таблице.

Важным вопросом при изучении спонтанной ориентации в полимерных пленках является вопрос о локализации упорядоченного слоя, т. е. локализована ли упорядоченность только в поверхностном слое, или она распределена по толщине пленок равномерно. Для выяснения этого вопроса были исследованы наборы пленок разной толщины. Из рис. 3 видно, что нет существенной зависимости двойного лучепреломления от толщины, если пленки имеют толщину выше 0,015—0,05 мм, из чего можно сделать вывод, что упорядоченность в ориентации молекулярных цепей сосредоточена в поверхностных слоях исследуемых пленок. Для пленок тоньше 0,015—0,05 мм наблюдается падение двойного лучепреломления с уменьшением толщины. Учитывая это, исследования проводили только с пленками, имеющими толщины не <0,05 мм.

Как известно, в пленках некоторых полимеров (например ЦЛФС) наблюдается надмолекулярная упорядоченность в расположении молекулярных цепей в плоскости пленки, проявляющаяся в существовании спонтанной оптической анизотропии  $\Delta n_{sp}$  [7, 10]. При исследовании поверхностного двойного лучепреломления таких пленок кривые  $\delta$  от  $i$  (и соответственно прямые  $\delta$  от  $1 - \cos 2i$ ) отсекают на оси ординат отрезки, равные величине спонтанной анизотропии пленок  $\delta_{sp}$ . Для выяснения вопроса, как величина спонтанной анизотропии влияет на поверхностное двойное лучепреломление, были исследованы пленки ЦЛФС с различными значениями  $\delta_{sp}$ . Так, на рис. 4 представлены зависимости  $\delta$  от  $1 - \cos 2i$  для таких пленок. Коэффициенты поверхностного двойного лучепреломления при этом оставались постоянными ( $B = (-0,21 \pm 0,01) \lambda$ ), что свидетельствует об отсутствии влияния спонтанной упорядоченности в пленках на поверхностное двойное лучепреломление.

Поскольку при нормальном падении луча на поверхность полимерной пленки двойное лучепреломление в ней отсутствует, упорядоченность в расположении молекулярных цепей в поверхностных слоях должна

подчиняться, как уже отмечалось, условию равномерного распределения участков цепей по азимутальному углу  $\gamma$  (рис. 1). Этому условию могут отвечать два типа упорядоченности в поверхностных слоях (рис. 5). Это, во-первых, плоская упорядоченность, выражаящаяся в расположении молекулярных цепей в среднем в плоскостях, параллельных поверхности пленки (рис. 5) и, во-вторых, нормальная упорядоченность, когда молекулярные цепи расположены в среднем нормально поверхности пленки

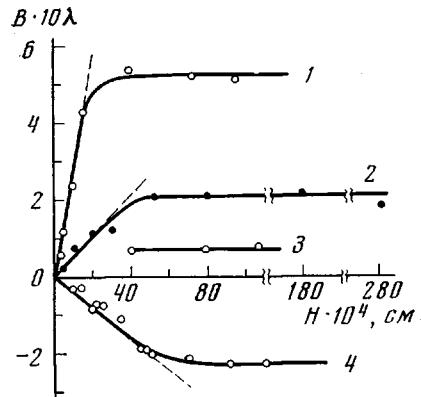


Рис. 3

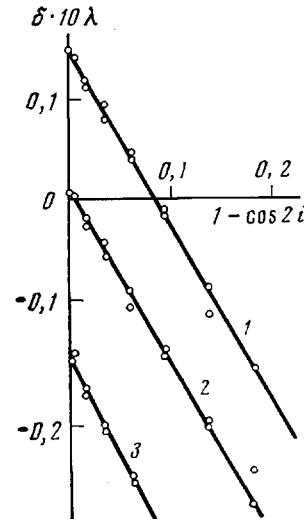


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость коэффициента поверхностного двойного лучепреломления  $B$  от толщины пленки  $H$  для ПМ (1), ПС (2), (масштаб оси ординат увеличен в 10 раз), ЭЦ (3) и ЦЛФС (4)

Рис. 4. Зависимости двойного лучепреломления  $\delta$  от  $1-\cos 2i$  для пленок ЦЛФС с  $\delta_{сп}=0,14\lambda$  (1), 0 (2),  $-0,015\lambda$  (3)

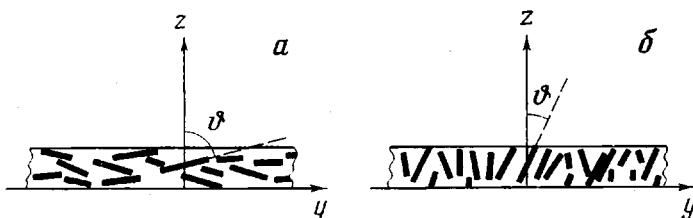


Рис. 5. Возможные типы упорядоченности в поверхностных слоях полимерных пленок, вызывающие двойное лучепреломление:  $\alpha$  – плоскостная упорядоченность,  $\beta$  – нормальная упорядоченность

(рис. 5, б). И в том и в другом случае при нормальном падении луча пленка будет вести себя как оптически изотропная, а при отклонении луча от нормали в ней будет возникать двойное лучепреломление, пропорциональное по абсолютной величине переменной  $1-\cos 2i$ . Однако знак двойного лучепреломления, возникающего при этом, будет различным, что позволяет определить тип упорядоченности поверхностного слоя.

Нетрудно видеть, что в случае, когда цепи ориентированы в плоскости поверхности пленки  $123^\circ > \vartheta > 57^\circ$ , фактор ориентационного порядка отрицателен ( $S = -0,5$  при полной плоскостной упорядоченности), а в том случае, когда цепи расположены нормально к поверхности  $57^\circ > \vartheta > -57^\circ$ ,  $S > 0$ , достигая при нормальной упорядоченности единицы. Таким образом, в случае плоскостной упорядоченности знак  $S$  должен совпадать со знаком

оптической анизотропии мономерного звена, а для нормальной упорядоченности быть ему противоположным.

Из сравнения коэффициентов  $B$ , приведенных в таблице, со значениями  $a_{\parallel}-a_{\perp}$ , можно сделать вывод, что во всех пленках, исследованных нами, имеет место упорядоченность молекулярных цепей в плоскости поверхности, аналогичная упорядоченности холестерических жидкких кристаллов. Здесь следует иметь в виду, что значения  $a_{\parallel}-a_{\perp}$ , приведенные в таблице, определены по значениям сегментной анизотропии ( $\alpha_1-\alpha_2$ ), измеренным в растворах, и могут различаться по знаку с величинами в блоке в тех случаях, когда  $a_{\parallel}-a_{\perp}$  малы по абсолютной величине. Так, например, на рис. 2, б приведена прямая 10 зависимости  $\delta$  от  $1-\cos 2i$  для образца атактического ПММА. Как видно, пленке ПММА соответствует отрицательное поверхностное двойное лучепреломление, совпадающее по знаку с сегментной анизотропией, измеренной в блоке вблизи температуры стеклования [8], в то время как в растворе сегментная анизотропия ПММА положительна. По-видимому, аналогичная ситуация имеет место для образца ПЦГМА (рис. 2, б, прямая 9).

Чтобы получить вид распределения упорядоченности по толщине пленки, можно воспользоваться зависимостями коэффициента  $B$  от  $H$  (рис. 3). Так, дифференцируя выражение (7) по  $H$  и используя формулу (4), можно получить

$$S(H) = \frac{d}{dH} \int_0^H S_H dH = - \left( \frac{3}{\bar{n}^2 + 2} \right)^2 \frac{\bar{n}^3 \lambda}{N_0 (a_{\parallel} - a_{\perp})} \frac{dB}{dH}, \quad (8)$$

т. е. видно, что с точностью до постоянного множителя зависимость фактора упорядоченности от толщины пленки совпадает с производной зависимости  $B$  от  $H$ . Из рис. 6, на котором приведены полученные таким образом распределения плоскостного порядка в пленках ПМ, ПС и ЦЛФС, видно, что упорядоченность в пленках полимеров характеризуется отрицательными значениями параметра  $S$  и распределена на весьма большие расстояния. Обращает на себя внимание высокая степень порядка в пленках ПМ (кривая 1), свидетельствующая о почти полной плоскостной ориентации молекул этого полимера.

Для оценки упорядоченности в пленках полимеров, где не имелось данных по зависимости коэффициента поверхностного двойного лучепреломления от толщины, можно ввести понятие эквивалентного поверхностного слоя. Предположим, что в поверхностном слое полимера сохраняется полная плоскостная упорядоченность в расположении молекулярных цепей до глубины  $H_0$ , после чего упорядоченность полностью исчезает. Чтобы получить значение толщины такого эквивалентного слоя, нужно в формулу (7) подставить значение параметра  $S=-0,5$ , соответствующее полному плоскостному порядку

$$H_0 = \frac{2B\bar{n}^3\lambda}{N_0\pi(a_{\parallel}-a_{\perp})} \left( \frac{3}{\bar{n}^2+2} \right)^2 \quad (9)$$

В таблице приведены значения  $H_0$ , вычисленные по формуле (9). Поскольку в реальных полимерных пленках упорядоченность молекуляр-

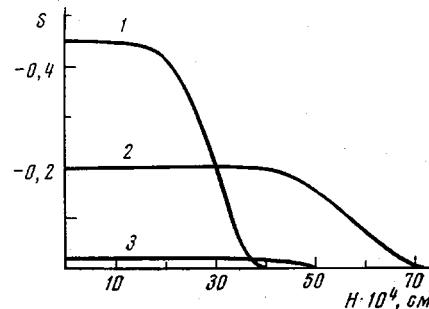


Рис. 6. Зависимость фактора ориентационной упорядоченности  $S = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$  от толщины  $H$  для пленок ПМ (1), ЦЛФС (2) и ПС (3)

ных цепей является неполной (рис. 6), следует иметь в виду, что полученные значения  $H_0$  есть не что иное, как минимальная оценка толщины анизотропного слоя. Однако полученные значения  $H_0$  являются чрезвычайно высокими, соответствующа параллельной укладке десятков тысяч молекулярных цепей. Чем же вызвана столь высокая упорядоченность? В настоящее время в литературе имеется много данных о влиянии твердой поверхности на ориентацию макромолекул в растворах и расплавах полимеров (см. например, работу [2]). Можно поэтому предполагать, что плоскостная укладка молекулярных цепей в пленках обусловлена ориентирующим действием поверхности подложки. Ориентация может происходить за счет чисто стерических причин, т. е. сегменты макромолекул, сорбированные поверхностью, имеют плоскостную ориентацию, которая убывает с толщиной из-за гибкости цепей. Нетрудно видеть, что толщина упорядоченного слоя в этом случае должна быть соизмерима с длиной сегмента  $A$ . С другой стороны, возможно специфическое взаимодействие поверхности с полимерными цепями, передающееся на некоторое расстояние через межмолекулярное взаимодействие. Если сравнить оценочные значения  $H_0$  (таблица) с длиной сегмента, то окажется, что эти значения превосходят величины  $A$  примерно на 3–4 порядка, что подтверждает предположение о специфическом влиянии поверхности подложки. Вместе с тем можно заметить, что наибольшая упорядоченность  $H_0$  наблюдается, как правило, для молекул жесткоцепных полимеров, что связано, по-видимому, с более легкой ориентацией жестких молекулярных цепей.

Авторы благодарят Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиба и А. М. Скворцова за полезное обсуждение и консультации по данной работе.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
30 I 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Matsuro, S. Nomura, T. Kawai, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 2057, 1973.
2. Ю. М. Малинский, Успехи химии, 39, 1511, 1970.
3. R. D. Suduth, C. E. Rogers, Polymer Letters, 11, 241, 1973.
4. P. Drechsler, J. L. Haard, F. A. Long, J. Polymer Sci., 10, 241, 1953.
5. Г. Ф. Далецкий, Докл. АН СССР, 54, 313, 1946; 74, 625, 1950.
6. R. S. Stein, J. Polymer Sci., 24, 383, 1957.
7. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, Высокомолек. соед., A14, 2603, 1972.
8. А. Е. Грищенко, М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Е. П. Воробьева, Н. Н. Сапрыкина, Л. И. Мезенцева, Высокомолек. соед., A9, 1280, 1967.
9. А. К. Хрипунов, О. П. Козьмина, И. Н. Штеникова, Г. И. Охрименко, Ж. прикл. химии, 18, 2581, 1970.
10. А. Н. Черкасов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 2494, 1974.