

УДК 541.64:543.45

О РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ СВОЙСТВ ПЕРЕХОДНЫХ СЛОЕВ ЭЛАСТОМЕРОВ

Притыкин Л. М., Вакула В. Л.

Предложен метод расчета плотности и коэффициента упаковки эластомеров в переходных слоях, основанный на эллипсометрическом измерении показателей преломления на границе раздела фаз. Обсуждается связь найденных характеристик со свойствами эластомеров в межфазной зоне и на границе с воздухом. Развитый подход позволяет получить количественную информацию о поведении эластомеров в условиях межфазного контакта.

Характеристики высокомолекулярных соединений в объеме и слоях, прилегающих к поверхности или границе раздела с другой фазой, существенно различаются. Однако в настоящее время практически отсутствуют прямые методы оценки свойств переходных слоев полимеров и, как следствие, большинство авторов ограничивается качественными суждениями [1, 2] зачастую противоречивыми.

Вместе с тем известный эллипсометрический метод позволяет получить количественную информацию о плотности и упаковке переходных слоев высокомолекулярных соединений, поскольку с его помощью можно измерить показатели преломления n объектов на границах их раздела с воздухом или прозрачной средой [3]. Предпосылки этого подхода основаны на том, что, с одной стороны, величины n являются, как известно, мерой внутрифазного взаимодействия, а с другой — они связаны со значениями поверхностной энергии полимера [4].

Выполненное ранее [5] эллипсометрическое исследование свойств НК и трех бутадиен-акрилонитрильных эластомеров (СКН-18, СКН-26 и СКН-40) на границах раздела со стеклом показало наличие в межфазной зоне непосредственно прилегающего к субстрату весьма тонкого ($d=20-40$ нм) граничного слоя. Ввиду малой толщины d и, как следствие, высокой плотности последнего его влияние маскируется последующими более протяженными и менее плотными переходными слоями, о чем свидетельствует отсутствие связи между величиной d и природой эластомеров. Обратный эффект наблюдается [5] в граничных слоях образцов эластомеров, сформированных из растворов на воздухе, когда d изменяется в пределах от 19 ± 1 нм для наименее полярного НК до $38\pm 1,5$ нм для СКН-40.

При количественной интерпретации этих данных следует исходить из того, что величину истинного мольного объема повторяющегося звена

$$V' = M_i / \rho \quad (1)$$

(M_i — молекулярная масса повторяющегося звена, ρ — плотность полимера) можно, модифицировав известное уравнение Лорентц — Лоренца, выразить через рефрактометрические характеристики

$$V' = \sum_i m_i a_i r_i \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1}, \quad (2)$$

где m и r — соответственно число и удельная рефракция атомов i -сорта в повторяющемся звене, a — атомная масса. Поскольку собственный (ван-

Физические характеристики

Эласто- мер	M_1 , г/моль	$N_A \sum_i \Delta V_i$,	n_D^{19} [5]	$\sum_i m_i a_i r_i$,	k	$\rho, \text{ г/см}^3$		$\sum_i \Delta E_i^*$, кДж/моль [9]
		см ³ /моль [6]		см ³ [9]		I **	II ***	
в объеме								
НК	68,1	49,3	1,5228	22,79	0,661	0,913	0,915	11,774
СКН-18	53,9 *	37,6	1,5224	16,53	0,694	0,995	0,945	11,915
СКН 26	53,8 *	37,1	1,5220	16,26	0,696	1,009	0,962	13,291
СКН-40	53,7 *	36,2	1,5215	15,78	0,699	1,037	0,986	16,079

* Рассчитано суммированием вклада ММ отдельных гомополимеров, пропорциональным мольным концентрациям сомономеров.

** Рассчитано по формуле (5).

*** Литературные данные [10].

дер-ваальсов) мольный объем повторяющегося звена V складывается из отдельных инкрементов ΔV_i [6], согласно определению коэффициента упаковки

$$k = V/V' \quad (3)$$

из записанных соотношений (2) и (3) получаем

$$k = \frac{N_A \sum_i \Delta V_i}{\sum_i m_i a_i r_i} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (4)$$

Величину ρ , менее объективно, чем k , отражающую физическое состояние полимеров, но технологически более значимую, находим из соотношений (1) и (3)

$$\rho = k M_1 / N_A \sum_i \Delta V_i \quad (5)$$

Переходя от объемных характеристик к энергетическим, авторы работ [7, 8] ввели понятие об эффективной энергии когезии $E^* = kE$, определяемой суммированием соответствующих групповых вкладов

$$\sum_i \Delta E_i^* = N_A \delta^2 \sum_i \Delta V_i$$

(δ — параметр растворимости). Подставляя величину ван-дер-ваальсова объема из последнего выражения в отношение (4), получаем связь E^* с коэффициентом упаковки и рефрактометрическими характеристиками

$$\sum_i \Delta E_i^* = k \delta^2 \sum_i m_i a_i r_i \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} \quad (6)$$

Такой подход позволяет также выразить в терминах использованных понятий величину поверхностной энергии полимеров σ , согласно данным работы [9].

Итак, единственной переменной величиной, входящей в зависимости (4) и (6), является показатель преломления n . По его известным значениям [5] были рассчитаны коэффициенты упаковки, плотность и энергия когезии эластомеров в переходных слоях. Полученные результаты приведены в таблице.

Прежде всего обращает на себя внимание закономерное увеличение плотности¹ и коэффициента упаковки слоя эластомеров на границе со стеклом по сравнению с величинами, характеризующими объем фазы. Обнаруженный прирост составляет 2,3% и прямо свидетельствует о справедливости высказанных ранее [5, 11] предположений о более плотной

¹ Достоверность данного метода расчета плотности подтверждается соответствием найденных и известных из литературы [10] значений ρ , хотя, строго говоря, нами не учтено влияние степени кристалличности объектов.

эластомеров и их переходных слоев

d , нм [5]	n_D^{18} [5]	k	ρ , г/см ³	$\sum_i \Delta E_i^*$, кДж/моль	d , нм [5]	n_D^{18} [5]	k	ρ , г/см ³	$\sum_i \Delta E_i^*$, кДж/моль
на границе эластомер — воздух					на границе эластомер — стекло				
19±1	1,0370	0,053	0,073	11,810	10±1	1,5370	0,676	0,934	11,930
22±1	1,0360	0,054	0,077	12,020	10±1	1,5370	0,710	1,018	12,025
26±1,5	1,0360	0,054	0,078	13,074	10±1	1,5360	0,711	1,031	13,328
38±1,5	1,0360	0,055	0,082	16,198	10±1	1,5360	0,715	1,061	16,073

упаковке высокомолекулярных соединений в граничных слоях. Толщина последних корреляционно связана с плотностью полимеров на их границе с воздухом (рис. 1), причем соответствующая зависимость линейна для близких по химической природе бутадиен-акрилонитрильных эластомеров.

С другой стороны, отсутствие на границе с воздухом ориентирующего влияния твердого субстрата (стекла) приводит к существенному разрыванию переходных слоев, что выражается, как следует из расчетов, в снижении величин плотности и коэффициента упаковки более чем на порядок (этот эффект не наблюдается как в отсутствие контрапола, так и в объеме фазы; однако здесь указанное обстоятельство обусловлено влиянием соседних макромолекул, т. е. фактором упаковки). Свойства эластомеров на границе с воздухом определяются главным образом структурными факторами, поскольку с ростом полярности макромолекул величина d , закономерно увеличиваясь, изменяется в широких пределах (18,0—39,5 нм) при практически постоянном значении k (0,053—0,055 г/см³). Вместе с тем эффективная энергия когезии эластомеров в объеме и в переходных слоях на границе с воздухом и стеклом практически постоянна (таблица).

Полученные данные приводят, по нашему мнению, к выводу о том, что изменение физических характеристик эластомеров в переходных слоях определяется изменением гибкости макромолекулярных цепей s . Такое предположение неоднократно высказывалось в литературе, однако прямая проверка его справедливости, насколько нам известно, не осуществлялась ввиду отсутствия надежных значений s для широкого круга объектов.

Действительно, существующие экспериментальные методы оценки s [12] применимы лишь к линейным полимерам простого строения (например, $s_{\text{НК}}=2,0$ [13]). Определяя эту величину как отношение энергий когезии сегмента и повторяющегося звена, найдено, что для эластомеров СКН-18, СКН-26 и СКН-40 гибкость их макромолекул характеризуется значениями 3,9, 4,6 и 6,0 соответственно [14].

Эти параметры были сопоставлены с толщиной и рассчитанными характеристиками переходных слоев эластомеров. Как следует из рис. 2, между s и d , ρ и k наблюдается прямая связь, для нитрильных сополимеров имеющая характер, близкий к линейному. Из рис. 2, б видна также зависимость подвижности макромолекулярных цепей всего круга объектов от экспериментально найденных значений плотности в объеме и плотности переходных слоев на границе с воздухом. Если первый факт свидетельствует не более чем об усредненном характере приводимых в литературе значений ρ [10], то второй имеет принципиальное значение. Линейность зависимости, представленной на рис. 2, б прямой II, иллюстрирует определяющую роль гибкости макромолекул в изменении плотности переходных слоев сформированных на воздухе пленок эластомеров. Формирование же последних в контакте со стеклом ограничивает, как и следовало ожидать, подвижность макромолекулярных цепей, и в результате зависимость, показанная на рис. 2, б (кривая I), несколько отклоняется от линейной.

Вывод о том, что превалирующее влияние на свойства переходных слоев эластомеров оказывает гибкость их макромолекул, может быть подтвержден

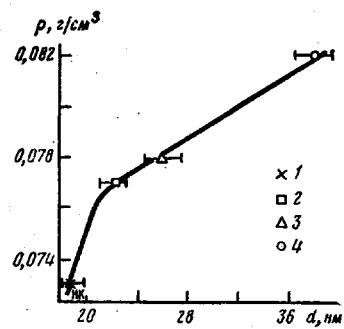


Рис. 1

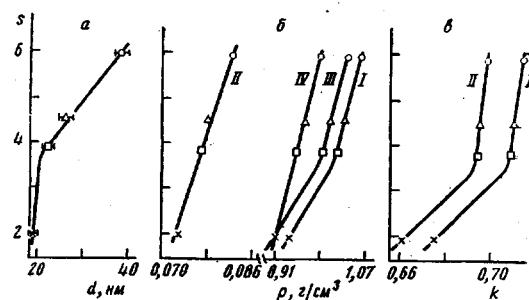


Рис. 2

Рис. 1. Связь толщины и плотности переходных слоев НК и бутадиен-акрилонитрильных эластомеров на их границе с воздухом. Здесь и на рис. 2, 3: НК (1), СКН-18 (2), СКН-26 (3), СКН-40 (4)

Рис. 2. Связь гибкости макромолекул НК и бутадиен-акрилонитрильных эластомеров с характеристиками их переходных слоев: толщиной на границе с воздухом (а), плотностью на границе со стеклом I и воздухом II, объемной расчетной III и экспериментальной IV плотностью (б), коэффициентом упаковки на границе со стеклом I и воздухом II (в)

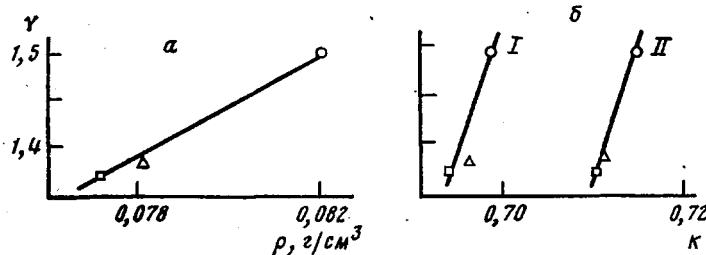


Рис. 3. Связь параметра заторможенности внутреннего вращения в цепях бутадиен-акрилонитрильных эластомеров с плотностью их переходных слоев на границе с воздухом (а) и коэффициентом упаковки в объеме I и в переходных слоях на границе со стеклом II (б)

ден также путем привлечения в качестве меры гибкости параметра заторможенности внутреннего вращения в цепях высокомолекулярных соединений γ . Сопоставление его известных значений [15] с рассчитанными для эластомеров ряда СКН значениями ρ и k свидетельствует о линейной зависимости γ от ρ для переходных слоев эластомеров на границе с воздухом (рис. 3, а), если на их строение не оказывает ориентирующего влияния твердый субстрат. Аналогичный характер имеют зависимости γ от коэффициента упаковки эластомеров в объеме и переходных слоях на границе со стеклом (рис. 3, б), что связано с более глубоким физическим смыслом k по сравнению с ρ .

Таким образом, развитый подход позволяет объективно оценить различие в свойствах эластомеров в объеме и переходных слоях, обеспечивая возможность количественной оценки физических характеристик последних. Предложенный метод имеет особое значение для исследования закономерностей поведения высокомолекулярных соединений в условиях совмещения, адгезионного взаимодействия, фрикционного контакта и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980, с. 212, 228.
2. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 152.
3. Горшков М. М. Эллипсометрия. М.: Советское радио, 1974.
4. Притыкин Л. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 4, с. 277.
5. Лаврентьев В. В., Горшков М. М., Вакула В. Л. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 3, с. 352.
6. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
7. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 4, с. 857.
8. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1004.
9. Притыкин Л. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 757.
10. Справочник резинщика. М.: Химия, 1971, с. 31, 124.
11. Вакула В. Л. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1974.
12. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1984.
13. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Еремина М. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1381.
14. Вакула В. Л., Притыкин Л. М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия, 1984.
15. Поддубный И. Я., Подалинский А. В. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 780.

Днепропетровский завод
химических изделий

Поступила в редакцию
29.III.1982

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института им. Л. Я. Карпова

ON REFRACTOMETRIC EVALUATION OF PROPERTIES OF BOUNDARY LAYERS OF ELASTOMERS

Pritykin L. M., Vakula V. L.

Summary

The method of calculation of density and coefficient of packing of elastomers in boundary layers is proposed based on ellipsometric measuring of refraction indexes on the interface. The relation of found characteristics with properties of elastomers in interphase and on the boundary with air is discussed. The proposed approach permits to obtain the quantitative information about the behaviour of elastomers in conditions of interphase contact.