

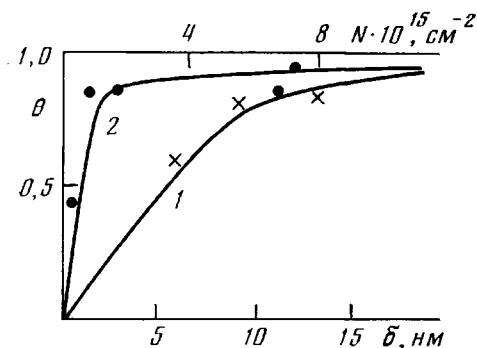
МАКРОМОЛЕКУЛА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОГО ТЕЛА

Поздняков О. Ф., Редков Б. П.

Сведений о молекулярной организации самой внешней поверхности полимеров очень мало, но они важны для разработки таких проблем, как трение и износ, физико-механическая модификация пленок, адгезия [1].

В настоящем сообщении приводятся результаты, полученные при изучении поверхности полимеров методами масс-спектрометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о существовании особого состояния внешней поверхности полимера — макромолекулы на поверхности собственного полимера в отличие от состояния в блоке [2, 3].



Зависимость относительной интенсивности θ линии фотоэлектронного спектра ПММА – углерода C1s основной цепи – от поверхностной концентрации мономерных звеньев N перенесенного полимера на подложке из никеля (1) и тантала (2). Концентрацию увеличивали путем повышения температуры формирования соединения; использовали ПММА, полученный методом радикальной полимеризации $M_n = 2,6 \cdot 10^6$

находятся в виде отдельных свободных клубков, практически «неперепутанных» с соседними цепями и поэтому слабо связанных с полимером.

Такой вывод можно сделать из результатов опытов по переносу полимеров (ПММА, ПС, ПТФЭ) на металлическую подложку при их механическом контакте при комнатной температуре и последующем разрушении контакта [4]. В этих работах обнаружен эффект переноса макромолекул с поверхности блочного полимерного образца на подложку и установлено (на примере ПММА — количественно [4]), что перенесение макромолекул осуществляется практически без разрыва цепей. Доля разорванных макромолекул составляет $\sim 3\%$. Серия последовательных контактов подложки с одной и той же поверхностью полимера показывает, что от опыта к опыту количество переносимого полимера снижается и в итоге устанавливается постоянный уровень переноса в отдельном акте $\sim 10^{14} \text{ ММА}/\text{см}^2$. Исходное состояние поверхности полимера и соответственно более высокий уровень переноса ($\sim 10^{15} \text{ ММА}/\text{см}^2$) восстанавливается каждый раз после прогревания полимера выше T_c [5]. Эти опыты свидетельствуют о том, что особое состояние поверхности полимера, при котором макромолекулы находятся в виде квазисвободных клубков, является равновесным и не определяется действием поверхности контролера в процессе адгезионного взаимодействия.

Выход о состоянии макромолекул на поверхности полимера, основанный только на результатах опытов по переносу полимера, неоднозначен, поскольку остается неизвестным молекулярный механизм процесса переноса. Возможен перенос «микрокрупинок» полимера, сопровождающий, например, абразивный износ, когда на большое число перенесенных макромолекул будет также приходиться мало разрывов цепей.

Важным аргументом, показывающим, что переносимым элементом является действительно макромолекула, стали результаты опытов по исследованию адгезии на молекулярном уровне. Использованный нами ме-

тод, как известно [6], позволяет исследовать поверхностные слои вещества на глубину до 2–3 нм, и следовательно, сигнал фотоэлектронного спектра пропорционален степени покрытия полимером подложки θ ($\theta = I : I_0$, где I — интенсивность сигнала спектра какого-либо атома макромолекулы, I_0 — интенсивность сигнала, соответствующего полному покрытию полимером подложки).

На рисунке показана зависимость θ от массы перенесенного полимера, которая определялась масс-спектрометрически [4]. Видно, что полное покрытие полимером подложки достигается при толщине слоя 3–10 нм (изгиб на графике $\theta=f(\delta)$), и, следовательно, характерный размер переносимого элемента имеет величину, близкую к размеру клубка макромолекулы [3].

Таким образом, факт перенесения неповрежденных макромолекул с поверхности полимера и молекулярный характер этого процесса указывают на правильность предлагаемой модели строения поверхности полимерного тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев: Наук. думка, 1972.
2. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 315.
3. Аллен Дж. В кн.: Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. М.: Химия, 1980, с. 19.
4. Поздняков О. Ф., Редков Б. П., Табаров С. Х. Механика композитных материалов, 1981, № 6, с. 1107.
5. Поздняков О. Ф. В кн.: «Кинетика деформирования и разрушения композитных материалов». Л.: ЛИЯФ АН СССР, 1983, с. 57.
6. Кларк Д. Т. В кн.: Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. М.: Химия, 1980, с. 115.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
12.II.1986

УДК 541.64 : 536.7 : 547.458.82

ФРАГМЕНТЫ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРIMОГО АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Панина Н. И., Аверьянова В. М.

Перспективность практического применения ацетатов целлюлозы (АЦ) с содержанием 10–30% связанный уксусной кислоты определяется сочетанием растворимости в воде со специфическими свойствами природных полимеров, что позволяет создавать на их основе студнеобразные композиции, используемые в пищевой промышленности, медицине, парфюмерии.

Нами исследована зависимость температуры смешения от концентрации полимера в системе водорастворимый АЦ – вода – глицерин и рассчитаны термодинамические параметры. Это позволит определить пути целенаправленного формирования материалов на основе водорастворимых АЦ и будет способствовать выбору оптимальных условий получения высококачественных продуктов [1].

Объектами исследования служили студнеобразные образцы водорастворимого АЦ, полученные при добавлении глицерина в водные растворы полимера. Водорастворимый АЦ синтезировали из вторичного АЦ методом омыления с использова-