

три характерных области. При высоких температурах ($T \geq 300$ К) доминирует проводимость, связанная с переносом зарядов между частицами, являющимися пространственно ближайшими соседями, и должна наблюдаться отчетливо выраженная энергия активации. При низких температурах доминируют переходы между частицами, не являющимися ближайшими соседями, и зависимость σ от T описывается законом (1) с $n \approx 0,5$, а при очень низких температурах $\sigma(T)$ описывается формулой (1) с $n \approx 1/3$. Конкретные температурные области, в которых должны соблюдаться указанные зависимости, как показано в работе [6], зависят от вида функции распределения расстояний между частицами.

Для объяснения зависимости σ от T в исследованных композиционных полимерных материалах может быть применена описанная модель, так как они имеют много общего с металлокерамикой. В обоих случаях металлические кластеры, имея высокую дисперсность, распределены и по размежрам [7]. Действительно, анализ полученных экспериментальных результатов $\sigma(T)$ в рамках развитых в работах [5, 6] представлений показывает, что зависимость $\sigma(T)$ в металлополимерах, полученных на основе поли-акрилата и высокодисперсного никеля, при $V_1 < V_c$ может быть описана формулой (1) при высоких температурах ($T \geq T_a$) с $n \approx 1$, и при низких температурах ($T \leq T_c$) с $n \approx 0,5$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abeles B., Ping Sheng, Coutts M. D., Arie V. // Advances Phys. 1975. V. 24. P. 407.
2. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. С. 416.
3. Забродский А. Г. // Физика и техника полупроводников. 1977. № 11. С. 595.
4. Забродский А. Г. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1984. Т. 86. № 2. С. 727.
5. Sheng P., Abeles B., Arie Y. // Phys. Rev. Letters. 1973. V. 31. № 1. P. 44.
6. Hill R. M., Coutts T. J. // Thin Solid Films. 1977. V. 24. № 2. P. 201.
7. Губин С. П., Кособудский И. Д. // Успехи химии. 1983. Т. 11. № 8. С. 1350.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
4.X.1986

УДК 541(24+64)

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ТОНКИХ СЛОЯХ РАСПЛАВА ПОЛИСТИРОЛА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ

Гудова Э. Г., Липатов Ю. С., Тодосийчук Т. Т.

Ранее [1] были сформулированы принципы, объясняющие возникновение микрогетерогенности поверхностных слоев полимеров на границе раздела с твердым телом. Одна из причин этого явления — различие в поверхностной энергии и поверхностной активности фракций полимера, отличающихся по ММ. Из теории адсорбции полимеров из растворов известно, что на поверхности твердого тела преимущественно адсорбируются высокомолекулярные фракции. Однако до настоящего времени была опубликована только одна работа, в которой была сделана попытка оценить адсорбцию различных по ММ фракций не из раствора, а из расплава полимера [2]. Задача настоящей работы — установление влияния твердой поверхности на изменение ММР в граничных слоях расплава полимера, прилегающих к поверхности, и оценка той толщины граничного слоя, на которой проявлялось дальнодействующее влияние поверхности и в пределах которой возникала микрогетерогенность, обусловленная различным ММР.

Эксперимент осуществляли путем формирования на твердой поверхности (в данном случае стекло) слоя расплава конечной толщины с последующим анализом изменения ММР полимера на разных расстояниях от границы раздела после длительного контакта расплава с поверхностью.

Для исследования была взята модельная смесь двух полимергомологов — ПС с $M_n = 0,7 \cdot 10^5$, $M_w = 1,6 \cdot 10^5$, $M_z = 2,8 \cdot 10^5$ и $M_w/M_n = 2,14$ и ПС с $M_n = 4,3 \cdot 10^5$, $M_w = 9,9 \cdot 10^5$, $M_z = 1,2 \cdot 10^6$, $M_w/M_n = 2,070$. Характеристики смеси $M_n = 0,58 \cdot 10^5$, $M_w = 1,43 \cdot 10^5$, $M_z = 2,65 \cdot 10^5$, M_w/M_n (смесь) = 2,47, M_z/M_w (смесь) = 1,85. Пленку получали методом прессования на стекле. При расчете толщины пленки по известному количеству нанесенного полимера и площади поверхности плотность ее принимали равной плотности исходного полимера.

Для определения ММР полимера на разном удалении от границы раздела проводили послойное снятие полимера путем травления пленок в плазме безэлектродного высокочастотного разряда. Этот метод позволяет проводить обработку образца в мягком режиме травления и послойное удаление полимера с поверхности без его деструкции [3]. Оценка методом эксплозионной хроматографии молекулярных характеристик пленок ПС до и после травления в плазме не обнаружила изменения ММР полимеров в процессе травления.

ММ и ММР оставшегося слоя определяли стандартным методом скоростной седиментации на ультрацентрифуге МОМ-3180 в метилэтилкетоне [4].

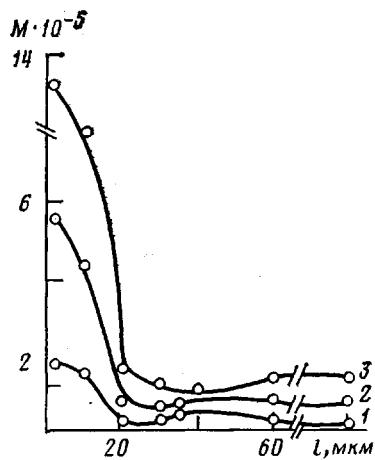


Рис. 1

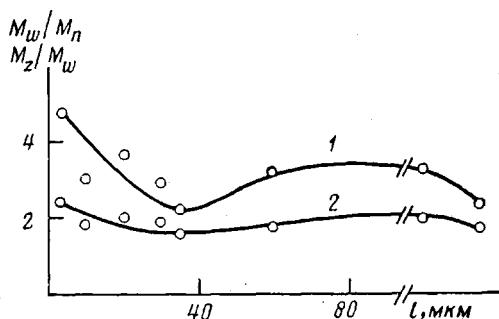


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости средних M_n (1), M_w (2) и M_z (3) от удаления от поверхности
Рис. 2. Зависимости характеристик ММР от удаления от поверхности: 1 — M_w/M_n ,
2 — M_z/M_w

На рис. 1 приведены кривые изменения средних ММ (M_n , M_w , M_z) в пленках ПС на разных удалениях l от твердой поверхности. Видно, что при $l \geq 20$ мкм наблюдается сложный характер изменения ММ, причем на самой границе формируются полимерные слои преимущественно из высокомолекулярных фракций.

В области $l \leq 10$ мкм наблюдается значительное увеличение ММ по сравнению с исходным. Одновременно, как видно из рис. 2, значительно уменьшается полидисперсность образца, что свидетельствует о преимущественном концентрировании на границе раздела высокомолекулярных фракций полимера. С увеличением расстояния дальнодействующее влияние поверхности на характер ММР уменьшается. При удалении от поверхности >20 мкм наблюдается незначительное изменение молекулярных характеристик ПС по сравнению с исходным. Изменение ММР в зависимости от толщины пленки (рис. 2) имеет весьма сложный характер: до 20 мкм незначительно изменяется полидисперсность по сравнению с исходным; при дальнейшем увеличении расстояния от поверхности (30–35 мкм) ММР в пленках ПС становится сравнимо с исходными значениями при незначительном изменении ММ. Такой характер полидисперсности свидетельствует о том, что на данном удалении от поверхности наблюдается дефицит высокомолекулярных фракций и преимущественная их концентрация вблизи границы раздела. Это предположение подтверждается результатами определения поверхностного натяжения γ пленок ПС, сформированных из расплава на ПТФЭ и на стеклянной подложке. Значение γ для пленок, сформированных на стекле, выше, чем на ПТФЭ, что, по данным работы [5] и соотношению $\gamma = \gamma_\infty - K/\bar{M}_n^{1/2}$ (K — константа), связы-

вающему ММ полимера со значением γ , можно объяснить избирательной адсорбцией на твердой поверхности высокомолекулярных фракций с более высоким γ , вследствие чего их переход на твердую поверхность термодинамически более выгоден, так как приводит к максимальному снижению свободной межфазной энергии на границе раздела полимер — подложка.

Таким образом, при анализе молекулярных характеристик пленок ПС, сформированных из расплава на поверхности стекла, установлен факт преимущественной адсорбции высокомолекулярных фракций. Эти данные показывают, что закономерности адсорбционного взаимодействия с твердой поверхностью макромолекул, находящихся в расплаве, должны соответствовать закономерностям адсорбции из растворов. Кроме того, в результате преимущественного взаимодействия с твердой поверхностью высокомолекулярных фракций возникает неоднородное распределение фракций разной ММ по толщине пленки, причем эта неоднородность распределяется на расстояниях от поверхности, значительно превышающих размеры молекулярных клубков. Таким образом, вследствие преимущественной адсорбции высокомолекулярных фракций на границе раздела расплав полимера — твердое тело возникает граничный слой достаточной протяженности (20–30 мкм), в котором, вследствие неоднородного распределения по ММ, должна наблюдаться также и неоднородность всех свойств, определяемых ММ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. 260 с.
2. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Тодосийчук Т. Т., Нестеров А. Е. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259, № 5. С. 1132.
3. Лебедев Е. В., Липатов Ю. С., Безрук Л. И. // Новые методы исследования полимеров. Киев, 1975.
4. Цветков В. Н., Эскин В. К., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.
5. Legrand D. G., Gaines G. L. // J. Colloid and Interface Sci. 1969. V. 31. № 2. P. 162.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
9.X.1986

УДК 541(127+64):539.3

КИНЕТИКА РАЗРУШЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Савин Е. С.

Теоретическое изучение элементарных актов разрушения ориентированных полимеров — флуктуационных разрывов напряженных макромолекул — как в области высоких, так и низких температур с учетом квантовых эффектов было проведено на одномерной модели распада нагруженной цепочки атомов [1–5]. При этом предполагали, что при достаточно большом натяжении цепи существенны лишь продольные флуктуации, а ее разрыв можно считать необратимым. Однако данная модель приближена, полимерные молекулы обладают широким набором скелетных колебаний (продольных, изгибных, торсионных), на которые по разному влияет растягивающее нагружение. В работах [6, 7] на основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о необходимости рассматривать вклад не только продольных, а и других видов колебаний молекул в формирование разрывных флуктуаций. В настоящей работе для случая малого внешнего напряжения рассматривается задача о флуктуационном разрыве химических связей в ориентированном полимере с учетом продольных и изгибных колебаний нагруженных макромолекул.

В качестве модели, отражающей специфику сил взаимодействия в полимере (сильные связи внутри полимерной цепи и слабое взаимодействие