

ционную смесь диметакрилата этиленгликоля (10% от объема ММА) приводит к фактически неограниченному росту  $\eta$ , но не оказывается заметным образом на  $D$  антраценового соединения ( $V=290 \text{ \AA}^3$ ) и, следовательно, на  $\eta_{11m}$ . Изменение ММ полимера также не оказывает на  $\eta_{11m}$  столь сильного влияния, как на  $\eta$ . В табл. 2 приведены экспериментальные значения  $\eta_{11m}$  для систем антраценовое соединение ( $V=290 \text{ \AA}^3$ ) + ПММА различной ММ (варьировали при изготовлении образцов изменением концентрации ДАК) в сопоставлении с вычисленными согласно работе [11] значениями макроязкости ПММА  $\eta$ .

Следует также отметить, что уравнение (1) описывает диффузию частиц сферической формы. По данным работы [12], изменение формы диффузанта без изменения его объема приводит к небольшим (<20%) изменениям  $D$  в жидкой среде. При этом наблюдается увеличение  $D$  в ряду сферическая < плоская < линейная молекула. Влияние формы диффундирующей молекулы на  $D$  возможно также и для диффузии в полимерах; это может привести к некоторому разбросу значений  $D$  для молекул различных классов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эйнштейн А., Смолуховский М. // Брауновское движение. Л., 1936. 607 с.
2. Вассерман А. М., Коварский А. Л. // Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. 245 с.
3. Журков С. Н., Рыскин Г. Я. // Журн. техн. физики. 1954. Т. 24. № 5. С. 797.
4. Рейтлингер С. А. // Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 269 с.
5. Лашков Г. И., Вениаминов А. В., Ратнер О. Б. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 435.
6. Вениаминов А. В., Лашков Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 861.
7. Coutandin J., Ehlich H., Sillescu H., Wang C. H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 3. Р. 587.
8. Zhang I., Wang C. H. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 11. Р. 2296.
9. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 494.
10. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г., Наметкин П. С. Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 536.
11. Таев А. А. // Физикохимия полимеров. М., 1963. 528 с.
12. Chan T. C. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 11. Р. 5862.

Государственный оптический  
институт им. С. И. Вавилова

Поступила в редакцию  
27.III.1987

УДК 541.64 : 539.199

#### ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ЭНЕРГЕТИКА МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСТИРОЛА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Третинников О. Н.

Ранее [1] было показано, что для поверхностных слоев пленок ПС характерно более высокое по сравнению с объемом полимера значение температуры стеклования, обусловленное повышенным содержанием на поверхности *транс*-конформеров полимерных цепей. При этом температура стеклования ПС и поворотно-изомерный состав макромолекул этого полимера связаны между собой соотношением

$$T_c = -B \left( \ln \frac{n_g}{2n_t} + \ln k \right), \quad (1)$$

где  $T_c$  — температура стеклования;  $n_g$  и  $n_t$  — соответственно концентрация гоши- и *транс*-поворотных изомеров цепи;  $B$  и  $k$  — константы.

В настоящей работе на основании представленных выше данных сделаны некоторые выводы об особенностях вращательной энергетики макромолекул ПС на границе раздела фаз.

Как известно [2], относительное содержание *гош-*-( $g^+$  и  $g^-$ ) и *транс*-изомеров ( $t$ ) определяется законом распределения Больцмана

$$\frac{n_g}{n_t} = 2e^{-U_{gt}/RT}, \quad (2)$$

где  $U_{gt}$  — разность энергий между *гош-* и *транс*-изомерами,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. Подставляя равенство (2) в соотношение (1), получаем

$$T_c = -B \left( -\frac{U_{gt}}{RT} + \ln k \right)$$

Соответственно для изменения температуры стеклования  $\Delta T_c$  имеем

$$\Delta T_c = B' \Delta U_{gt}, \quad (3)$$

где  $B' = B/RT$ . Из равенства (3) следует, что изменение  $T_c$ , наблюдаемое при переходе от объема ПС к его поверхности, обусловлено особенностями вращательной энергетики макромолекул поверхностного слоя, а именно большей, нежели в объеме ПС, разностью энергий *гош-* и *транс*-вращательных изомеров.

Как известно [3, 4], вращательная энергетика макромолекул определяется двумя характеристиками: разностью энергий вращательных состояний  $U_{gt}$  и высотой потенциального барьера вращения вокруг связей основной цепи полимера  $E$ . Величина  $U_{gt}$  определяет термодинамическую гибкость цепи и дает представление о способности цепи к конформационным превращениям. Величина  $E$  определяет кинетическую гибкость макромолекулы и характеризует скорость конформационных превращений [2, 5]. Оба эти параметра влияют на  $T_c$  полимера [6, 7]. В частности, для полимеров винилового ряда справедливо следующее соотношение, связывающее  $T_c$  с  $U_{gt}$  и  $E$  [8]:  $T_c \approx (U_{gt} + 0,1E)/4,2R$ . Соответственно  $\Delta T_c \approx (\Delta U_{gt} + 0,1 \Delta E)/4,2R$ , т. е. изменение  $T_c$  прямо пропорционально соответствующему изменению  $U_{gt}$  и  $E$ . Тот факт, что изменение  $T_c$  ПС, происходящее при переходе от объема полимера к его поверхности, однозначно определяется изменением только одной величины  $U_{gt}$  (формула (3)), говорит о незначительном изменении величины  $E$ . Можно сказать, что граница раздела фаз оказывает заметное влияние на термодинамическую гибкость макромолекул ПС ( $\Delta U_{gt} \gg 0$ ), но практически не изменяет их кинетическую гибкость ( $\Delta E \approx 0$ ). Влияние границы раздела фаз на вращательную энергию макромолекул ПС схематически изображено на рисунке.

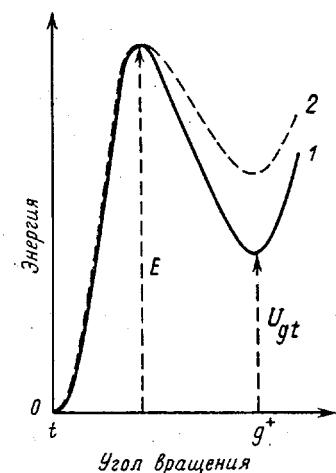


Диаграмма вращательной энергетики макромолекулы ПС в объеме (1) и на поверхности (2)

нально соответствующему изменению  $U_{gt}$  и  $E$ . Тот факт, что изменение  $T_c$  ПС, происходящее при переходе от объема полимера к его поверхности, однозначно определяется изменением только одной величины  $U_{gt}$  (формула (3)), говорит о незначительном изменении величины  $E$ . Можно сказать, что граница раздела фаз оказывает заметное влияние на термодинамическую гибкость макромолекул ПС ( $\Delta U_{gt} \gg 0$ ), но практически не изменяет их кинетическую гибкость ( $\Delta E \approx 0$ ). Влияние границы раздела фаз на вращательную энергию макромолекул ПС схематически изображено на рисунке.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 146.
2. Miller A. A. // Polymer. 1978. V. 20. № 8. P. 927.
3. Бирштейн Т. М., Птицин О. Б. Конформации макромолекул. М., 1964. 391 с.
4. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М., 1971. 440 с.
5. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1968. С. 86.

6. Волькенштейн М. В., Птицин О. Б. // Докл. АН СССР. 1955. Т. 103. № 5. С. 795.  
 7. Adam G., Gibbs J. H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.  
 8. Miller A. A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 5. P. 859.

Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию  
27.III 1987

УДК 541.64 : 539.2

## МЕХАНИЗМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ (ГРАНИЧНЫХ) СЛОЯХ ПОЛИМЕРОВ

Третинников О. И., Жбанков Р. Г.

Образование в полимерах поверхностных слоев, специфичных по структуре и свойствам, объясняют различными причинами: энергетическим взаимодействием макромолекул полимера с поверхностью [1] и чисто геометрическими (пространственными) ограничениями, накладываемыми поверхностью на возможные конформации полимерной цепи [2].

В настоящей работе проанализированы существующие точки зрения на механизм структурообразования в поверхностных слоях полимеров. В основу положены результаты исследования ряда близких по химической структуре и физическим свойствам полимеров: ПС, ПММА и ПВХ [3–6]. Мы ограничиваемся, таким образом, случаем аморфных линейных гомополимеров, поверхностные слои которых получены методом формования из раствора в условиях, исключающих какие-либо химические превращения в полимере. Как было установлено в работах [3–6], поверхностные слои анализируемых полимеров, формирующиеся на границе с воздухом, идентичны по молекулярной структуре слоям на границе со стеклом. Нужно допустить, что механизм формирования этих слоев одинаков.

Образование поверхностных слоев на границе с воздухом означает, что энергетическое влияние подложки не является главной причиной наблюдаемых поверхностных эффектов. Казалось бы, что это свидетельствует

Таблица 1

Физико-химические свойства ПС, ПММА и ПВХ [7–12] и некоторые характеристики поверхностных слоев пленок этих полимеров [3–6]

Полимер	Содержание синдигогических триад, %	$f^*$	$\delta_p^*$ , (нэ/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$T_c^{\circ}$	Энергетически наиболее выгодные конформации (для синдиогенных конфигураций)**	Разность энергий между конформациями, кДж/моль	Конформационный переход в макромолекулах близка границы раздела фаз ***	Эффективная толщина поверхностного слоя, мкм
ПС	60	2,2–2,4	8,5–9,3	100	<i>tttt</i> , <i>ttg+g+</i>	9,2	<i>ttg+g+ → tttt</i>	6,0
ПММА	80	1,8–2,2	9,1–9,5	115	<i>tt</i> , <i>tg+</i>	10,5	<i>tt → tg+</i>	5,5
ПВХ	70	2,8	9,4–10,1	80	<i>tttt</i> , <i>ttg+g+</i>	9,2	<i>ttg+g+ → tttt</i>	1,5

\* Параметр жесткости полимерной цепи  $f = (\bar{n}^2)^{1/2}/(\bar{n}_0^2)^{1/2}/((\bar{n}^2)^{1/2})$  — среднеквадратичные расстояния между концами цепи соответственно в  $\theta$ -растворителе и при допущении свободного вращения звеньев);  $\delta_p$  — плотность энергии когезии полимера, выраженная в значениях параметра растворимости;  $T_c$  — температура стеклования.

\*\* Первой указана конформация с минимальной энергией.

\*\*\* Направление конформационного перехода не зависит от полярности подложки.