

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.

о доминирующей роли геометрического фактора. В данном случае можно объяснить независимость поверхностных эффектов от типа подложки и накопление *транс*-изомеров в поверхностных слоях ПС и ПВХ. Однако это предположение не объясняет факт повышенного содержания *гомо*-изомеров в поверхностных слоях ПММА (табл. 1). *Гомо*-изомеры способствуют сворачиванию полимерной цепи, тогда как геометрические ограничения, накладываемые поверхностью на возможные конформации цепи, должны приводить к ее разворачиванию. Как уже упоминалось, ПС, ПММА и ПВХ очень близки друг к другу по химической структуре и физическим свойствам (таблица). Логично предположить, что структурные перестройки в поверхностных слоях указанных полимеров должны происходить по одному и тому же механизму. Для его объяснения, на наш взгляд, необходимо принять во внимание обнаруженный для всех рассматриваемых полимеров экспериментальный факт: повышенное содержание в поверхностных слоях конформеров, обеспечивающих пространственное разделение в макромолекуле ее полярных и неполярных группировок [3, 5].

Известно, что асимметричные низкомолекулярные соединения, имеющие в своем составе группировки, различающиеся по полярности, ориентируются на границе раздела фаз [13–15]. При этом в зависимости от полярности внешней среды на поверхности избирательно локализуются полярные (гидрофильные), либо неполярные (гидрофобные) фрагменты молекул. Ориентационные эффекты способствуют минимизации нескомпенсированных межмолекулярных взаимодействий в поверхностном слое, понижая тем самым межфазную энергию системы [16, 17]. Очевидно, что в отличие от низкомолекулярных соединений (где избирательная поверхностная локализация функциональных групп осуществляется простой переориентацией всей молекулы) специфическая поверхностная ориентация в полимерах возможна только при определенной конформации полимерной цепи.

Если макромолекула состоит из чередующихся звеньев (сегментов) разной полярности (биополимеры, синтетические сополимеры), минимум межфазной энергии достигается при такой конформации цепи, когда звенья одного типа выходят на поверхность, а звенья другого типа оказываются «вытесненными» в нижележащие слои полимера [18, 19]. В случае же гомополимеров, у которых полярные и неполярные группировки сосредоточены в одинаковых участках (элементарных звеньях) полимерной цепи, избирательная поверхностная локализация группировок определенной полярности возможна лишь при такой конформации полимерной цепи (либо ее отдельных протяженных участков), когда все полярные группировки лежат по одну, а все неполярные — по другую сторону от плоскости, проходящей через ось макромолекулы (т. е. группировки разной полярности пространственно разделены) [5].

Исходя из сказанного, можно предположить следующий механизм образования поверхностных слоев. В процессе формирования пленки макромолекулы, находящиеся вблизи границы раздела фаз, стремятся ориентироваться таким образом, чтобы на поверхности (в зависимости от полярности внешней среды) оказались исключительно полярные или, наоборот, неполярные группировки. Если необходимые для этого конформации макромолекул отличаются от равновесных конформаций в растворе полимера, макромолекулы вблизи границы раздела фаз совершают конформационный переход — возникают поверхностные слои со специфической молекулярной структурой. При испарении растворителя эта структура фиксируется в пленке.

Согласно предложенной модели, поверхность полимера, контактирующая со стеклом или любой другой полярной подложкой при формировании пленки, должна быть более полярной, чем поверхность, контактирующая с воздухом или неполярной подложкой. Результаты измерения кра-

Таблица 2

Краевые углы смачивания  $\theta$  некоторых полярных жидкостей  
на поверхности пленок ПС, ПММА и ПВХ

Полимер	Смачивающая жидкость	$\theta^*$ , град	
		А	Б
ПС	Вода	80	62
	S-тетрабромэтан	28	23
ПММА	Вода	69	62
	S-тетрабромэтан	25	18
ПВХ	Вода	69	61

\* А — для поверхности, контактирующей с воздухом при формировании пленки; Б — для поверхности, контактирующей со стеклом.

вых углов смачивания  $\theta$  поверхности исследованных полимерных пленок различными высокополярными жидкостями подтвердили этот вывод<sup>1</sup>. Соответствующие данные представлены в табл. 2. Видно, что поверхности полимеров, контактирующие со стеклом при формировании пленки, смачиваются лучше ( $\theta$  для них меньше), чем поверхности, контактирующие с воздухом.

Кроме этого для ПС и ПММА с помощью модифицированного в приближении геометрического среднего уравнения Жирифалко — Гуда — Фоукса [20, 21] были рассчитаны значения дисперсионной  $\gamma^d$  и полярной  $\gamma^p$  компонент свободной поверхностной энергии. Как видно, полученные значения  $\gamma^d$  и  $\gamma^p$  (в эрг/см<sup>2</sup>) таковы. Для ПС  $\gamma^d=38,2$  (32,1);  $\gamma^p=3,8$  (14,4); для ПММА  $\gamma^d=34,5$  (33,9) и  $\gamma^p=9,5$  (13,6). Первая цифра относится к поверхности, контактирующей с воздухом, в скобках — со стеклом. Поверхность, контактирующая со стеклом при формировании пленки, отличается от поверхности, контактирующей с воздухом, меньшим значением  $\gamma^d$  и существенно большим значением  $\gamma^p$ . Для ПВХ рассчитали долю поверхности  $\alpha$ , занятую полярными группами, с помощью уравнения Коссье для краевого угла смачивания на мозаичной поверхности по методу, предложенному в работе [22]. Оказалось, что на поверхности, контактирующей со стеклом при формировании пленки, содержание полярных групп выше, чем на поверхности, контактирующей с воздухом (соответственно  $\alpha=0,61$  и  $0,52$ ).

Из приведенных данных видно, что при изменении полярности подложки полярность поверхности у ПС изменяется сильнее, чем у ПММА. Этот факт находит достаточно простое объяснение в рамках предложенной выше модели формирования поверхностных слоев. Пусть концентрация конформеров, обеспечивающих пространственное разделение в макромолекуле ее полярных и неполярных групп, в объемных слоях ПС и ПММА равна соответственно  $n_V^{PC}$  и  $n_V^{PMMA}$ . На поверхности концентрация указанных конформеров возрастает (по описанным выше причинам) и становится равной  $n_{\sigma}^{PC}=n_V^{PC}+\Delta n^{PC}$  и  $n_{\sigma}^{PMMA}=n_V^{PMMA}+\Delta n^{PMMA}$ . Для глубинных слоев ПММА эти конформеры энергетически невыгодны, тогда как в случае ПС им отвечает минимальная энергия (таблица). Отсюда следует, что

$$n_V^{PC} \gg n_V^{PMMA} \quad (1)$$

Поскольку макромолекулы ПС и ПММА характеризуются примерно одинаковой жесткостью цепи и практически равной величиной межмоле-

<sup>1</sup> Методика измерения краевых углов смачивания описана в работе [5].

кулярных взаимодействий (таблица), степень конформационных превращений в поверхностных слоях данных полимеров должна быть примерно одинаковой, т. е.

$$\Delta n_{\sigma}^{\text{ПС}} \approx \Delta n_{\sigma}^{\text{ПММА}} \quad (2)$$

Экспериментальным подтверждением этого является практическое равенство эффективных толщин поверхностных слоев для ПС и ПММА (табл. 1). Из соотношений (1) и (2) следует, что  $n_{\sigma}^{\text{ПС}} \gg n_{\sigma}^{\text{ПММА}}$ , т. е. в поверхностных слоях ПС концентрация конформеров, характеризующихся пространственным разделением полярных и неполярных групп, выше, чем в случае ПММА. Если к этому добавить, что возможности для оптимальной укладки в поверхностном слое макромолекул обоих полимеров одинаковы (так как практически одинаковы гибкость цепей и межмолекулярные взаимодействия между ними), становится понятным, почему полярность поверхности ПС более чувствительна к изменению полярности внешней среды.

Не исключено, что описанный в работе механизм структурообразования в поверхностных слоях имеет достаточно общий для полимерных систем характер. Следует полагать, что аналогичные эффекты будут наблюдаться при формировании поверхностных слоев не только из растворов, но и из расплавов полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Малинский Ю. М. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 8. С. 1511.
2. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М. 1977. С. 12.
3. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 40. № 1. С. 99.
4. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984, Т. 26. № 2. С. 146.
5. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н., Третинникова Г. К. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 104.
6. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2200.
7. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М. 1972. С. 442, 618, 1044; Т. 2. 1974. С. 205.
8. Tager A. A. Физикохимия полимеров. М. 1968. 536 с.
9. Jasse B., Koenig J. L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 10. P. 1869.
10. Miller A. A. // Polymer. 1979. V. 20. № 8. P. 931.
11. Григорьева Ф. П., Бирштейн Т. М., Готлиб Ю. Я. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 3. С. 580.
12. O'Reilly J. M., Mosher R. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 8. P. 1187.
13. Langmuir I. // J. Amer. Chem. Soc. 1917. V. 39. № 9. P. 1848.
14. Harkins W. D., Davies E. C. H., Clark G. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1917. V. 39. № 4. P. 541.
15. Абрамзон А. А. // Коллоид. журн. 1967. Т. 29. № 4. С. 467.
16. Ребиндер П. А. // Химия коллоидов. Л. 1932. С. 184.
17. Горюнов Ю. В., Перцов Н. В., Сумм Б. Д. Эффект Ребиндера. М. 1966. 128 с.
18. Кульман Р. А. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 187. № 5. С. 1092.
19. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. № 3. С. 624.
20. Ко Y. K., Ratner B. D., Hoffman A. S. // J. Colloid and Interface Sci. 1981. V. 82. № 1. P. 25.
21. Пугачевич П. П., Бегляров Э. М., Лавыгин И. А. Поверхностные явления в полимерах. М., 1982. С. 158.
22. Миронюк Н. В., Бусол Т. Ф., Тарасевич Б. Н., Горюнов Ю. В., Измайлова В. Н., Сумм Б. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 5. С. 391.

Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию  
27.III 1987