

УДК 541.64:543.422.4

© 1990 г. О. Н. Третинников, Р. Г. Жбанков

**ИСТИННАЯ (СРЕДНЕКВАДРАТИЧНАЯ) ТОЛЩИНА
ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ
И ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

Рассмотрены методологические аспекты сопоставимости экспериментальных и теоретических значений толщины поверхностных слоев в твердых полимерах. Дано определение истинной толщины поверхностного слоя как среднеквадратичной удаленности от поверхности сегментов полимерных цепей с возмущенной под влиянием границы раздела фаз конформацией. Разработана методика ИК-спектроскопического определения профиля концентрации поворотных изомеров макромолекулярных цепей и на этой основе — истинной толщины поверхностных слоев в твердых полимерах. Возможности методики продемонстрированы на примере пленок ПС.

Наличие в полимерах вблизи границы раздела фаз поверхностных (межфазных) слоев со специфическими структурой и свойствами является в настоящее время общепризнанным фактом. Однако механизм их образования по-прежнему остается дискуссионным. В частности, толщина поверхностных слоев, предсказываемая теоретически в рамках адсорбционных моделей [1–3], оказывается в 10^2 – 10^3 раз меньше соответствующих экспериментальных значений [4–6]. Такое сильное различие объясняют адсорбцией молекулярных агрегатов в реальных полимерных системах [4, 7], а также спецификой релаксации избыточного свободного объема в поверхностных слоях [6]. Между тем вопрос о корректности сопоставления имеющихся экспериментальных данных о толщине поверхностных слоев с теоретическими в литературе не обсуждался.

В данной работе рассмотрены методологические аспекты сопоставимости экспериментальных и теоретических значений толщины поверхностных слоев в твердых полимерах, сформулировано понятие истинной толщины поверхностного слоя и разработана методика ее ИК-спектроскопического определения, возможности которой продемонстрированы на примере пленок ПС.

В теоретических исследованиях обычно определяется среднеквадратичная толщина поверхностного (адсорбционного) слоя [1]

$$d_{rms}^{(T)} = \left(\int_0^{\infty} \sigma^2 c_a(\sigma) d\sigma / \int_0^{\infty} c_a(\sigma) d\sigma \right)^{1/2},$$

где $c_a(\sigma)$ — концентрация сегментов адсорбированных полимерных цепей как функция расстояния до поверхности. $d_{rms}^{(T)}$ имеет конкретный физический смысл — это среднеквадратичная удаленность от поверхности сегментов адсорбированных полимерных цепей. В эксперименте до сих пор определяли так называемую эффективную толщину d_{ef} . В рамках строгого определения [8] это расстояние от поверхности, при котором значение исследуемой характеристики в пределах погрешности эксперимента перестает отличаться от ее значения в объеме. Величина d_{ef} изменяется в зависимости от изучаемого свойства и точности применяемой методики и в этом смысле имеет условный характер [1, 9]. Изменение того или иного свойства в зависимости от расстояния до поверхности, как правило, не поддается

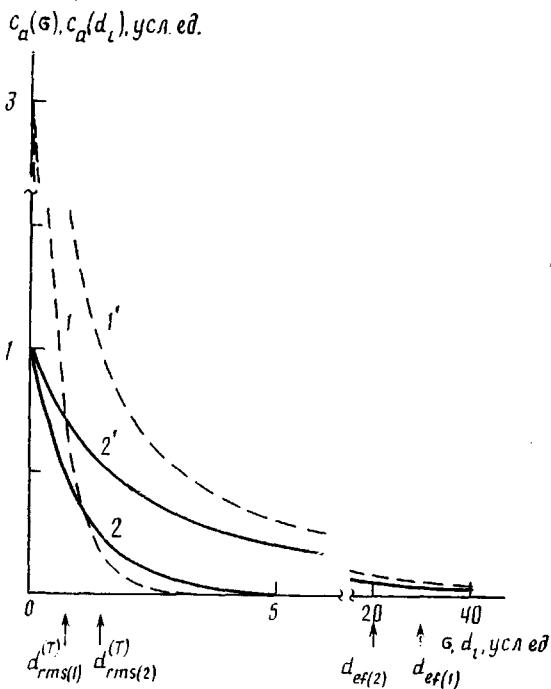


Рис. 1. Модельные профили концентрации сегментов адсорбированных полимерных цепей экспоненциального вида (1, 2) и соответствующие им зависимости для усредненных по толщине слоя величин c_a (1', 2').

Стрелками указаны соответствующие значения $d_{rms}^{(T)}$ и d_{ef}

непосредственному экспериментальному изучению. Обычно регистрируется усредненное по толщине зондируемого слоя d_t значение исследуемой характеристики. После чего d_{ef} определяют как значение d_t , при котором измеряемая величина и ее объемное значение совпадают в пределах погрешности эксперимента. Можно показать, что при таком подходе к определению d_{ef} теряется не только количественное, но и качественное соответствие между $d_{rms}^{(T)}$ и d_{ef} . На рис. 1 показаны два концентрационных профиля $c_a(\sigma)$ экспоненциального вида ($c_a = c_a^0 e^{-\sigma/d_p}$) и соответствующие им зависимости для усредненных по толщине зондируемого слоя величин

$$c_a(d_t) = \frac{1}{d_t} \int_0^{d_t} c_a(\sigma) d\sigma. \text{ Здесь же указаны значения } d_{rms}^{(T)} \text{ и } d_{ef}. \text{ При этом } d_{ef}$$

определенна для абсолютной погрешности эксперимента равной 0,05 усл. ед. c_a . Видно, что значения d_{ef} превышают соответствующие значения $d_{rms}^{(T)}$

более чем в 20 раз. Причем $d_{ef(1)} > d_{ef(2)}$, тогда как $d_{rms(1)}^{(T)} < d_{rms(2)}^{(T)}$.

Из сказанного следует, что корректное сопоставление теоретических данных о толщине поверхностных слоев с экспериментальными возможно только в рамках одинакового для обоих случаев подхода к определению этой величины, а именно подхода, основанного на представлениях о среднеквадратичной толщине слоя. Однако в твердом полимере невозможно экспериментально различить (или разделить) сегменты адсорбированных и неадсорбированных цепей. Соответственно прямое измерение c_a не представляется возможным. Но в результате адсорбции изменяется конформационный набор полимерной цепи, что можно зафиксировать экспериментально. Например, для полимера с транс-(t) гош-поворотной (g) изомерией основной цепи результатом адсорбции будет изменение относительного содержания этих конформеров в поверхностном слое по сравнению с таковым в объеме. В этом случае d_{rms} может быть определена следующим

образом¹:

$$d_{rms}^{(ex)} = \left(\int_0^{\infty} \sigma^2 \left[\frac{c_t}{c}(\sigma) - \left(\frac{c_t}{c} \right)_{\infty} \right] d\sigma / \int_0^{\infty} \left[\frac{c_t}{c}(\sigma) - \left(\frac{c_t}{c} \right)_{\infty} \right] d\sigma \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где c_t и c_g — концентрация сегментов, имеющих соответственно t - или g -конформацию; $c = c_t + c_g$ — полная концентрация сегментов; $\left(\frac{c_t}{c} \right)_{\infty} = \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{c_t}{c}(\sigma)$. Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют, что плотность в поверхностных слоях твердых полимеров отличается от ее объемных значений не более чем на 3% [4, 10, 11]. Следовательно, с точностью 3% можно положить $c = \text{const}$. Тогда выражение (1) примет вид

$$d_{rms}^{(ex)} = \left[\int_0^{\infty} \sigma^2 \left(\frac{c_t(\sigma)}{c} - \frac{c_t^{\infty}}{c} \right) d\sigma / \int_0^{\infty} \left(\frac{c_t(\sigma)}{c} - \frac{c_t^{\infty}}{c} \right) d\sigma \right]^{1/2} \quad (2)$$

В случае двухфазной системы полимер — среда с плоской разделяющей поверхностью концентрационный профиль в общем виде можно задать следующим образом:

$$\frac{c_t(\sigma)}{c} = \frac{c_t^{\infty}}{c} + \left(\frac{c_t^0}{c} - \frac{c_t^{\infty}}{c} \right) F(\sigma/d_p), \quad (3)$$

где

$$\frac{c_t^0}{c} = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{c_t(\sigma)}{c}, \quad \frac{c_t^{\infty}}{c} = \lim_{\sigma \rightarrow \infty} \frac{c_t(\sigma)}{c} \quad (4)$$

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} F(\sigma/d_p) = 1, \quad \lim_{\sigma \rightarrow \infty} F(\sigma/d_p) = 0, \quad (5)$$

d_p — параметр, который в рамках заданного явного вида функции F характеризует крутизну концентрационного профиля. Возмущающее действие поверхностных сил на конформацию полимерной цепи максимально вблизи границы раздела фаз и монотонно убывает с увеличением расстояния до поверхности. Поэтому функция F должна быть монотонной. Простейшими функциями, удовлетворяющими требованию монотонности и условиям (5), являются экспонента и функция Гаусса. Они, как правило, и постулируются в теоретических расчетах [1]. Зная явный вид функции F , можно определить функцию f , описывающую связь экспериментально измеряемых величин x, y с параметрами профиля. Это в свою очередь позволит из экспериментальных данных² $y_i = f(x_i, c_t^0/c, c_t^{\infty}/c, d_p)$ методом наименьших квадратов определить параметры $c_t^0/c, c_t^{\infty}/c$ и d_p , а затем по формуле (2) найти $d_{rms}^{(ex)}$.

Одним из наиболее эффективных методов исследования конформаций полимерных цепей является ИК-спектроскопия. В варианте МНПВО она позволяет анализировать конформационные характеристики макромолекул в тонких (~ 1 мкм) приповерхностных слоях. В случае изотропной, слабо-поглощающей ($\frac{\alpha\lambda}{4\pi} < 0,1$), толстой ($d \gg \lambda$) пленки интенсивность A в ИК-спектре МНПВО при длине волны λ связана с соответствующим коэффи-

¹ Здесь и далее для определенности рассматривается относительная концентрация t -конформеров (c_t/c) . Очевидно, что все результаты будут в равной степени справедливы и для c_g/c , поскольку $\frac{c_g}{c} = 1 - \frac{c_t}{c}$.

² $i=1, 2, \dots, N$; N — количество экспериментальных точек.

циентом поглощения α соотношением [12]

$$A(\lambda) = P \int_0^{\infty} \alpha(\lambda, \sigma) e^{-2\sigma/l_p(\lambda)} d\sigma, \quad (6)$$

где P — параметр, зависящий от условий эксперимента; l_p — расстояние от поверхности, на котором амплитуда световой волны ослабляется в e раз. Равенство (6) содержит зависящий от λ экспоненциальный член. Это не позволяет установить в явном виде связь интегральной интенсивности полосы в спектре МНПВО с соответствующим интегральным коэффициентом поглощения, а значит, и с концентрацией поглощающих центров. Задача может быть решена лишь в частном случае: если полуширина аналитической полосы ($\Delta\nu_{1/2}$) не зависит от σ . Тогда интенсивность в максимуме полосы ИК-спектра МНПВО связана с концентрацией поглощающих центров $c(\sigma)$ следующим образом [12]:

$$A(\lambda_{\max}) = P \epsilon_{\max} \int_0^{\infty} c(\sigma) e^{-2\sigma/l_p(\lambda_{\max})} d\sigma,$$

где ϵ_{\max} — коэффициент экстинкции в максимуме полосы; λ_{\max} — отвечающая этому максимуму длина волны. Отсюда для отношения интенсивностей в максимумах полос, обусловленных поглощением света t - или g -изомерами, с учетом $c_t(\sigma) + c_g(\sigma) = c = \text{const}$ получаем

$$\frac{A_{\max}^g}{A_{\max}^t} = \frac{\epsilon_{\max}^g}{\epsilon_{\max}^t} \cdot \frac{\frac{l_p^g}{2} - \int_0^{\infty} \frac{c_t(\sigma)}{c} e^{-2\sigma/l_p^g} d\sigma}{\int_0^{\infty} \frac{c_t(\sigma)}{c} e^{-2\sigma/l_p^t} d\sigma}, \quad (7)$$

где $A_{\max}^t = A(\lambda_{\max}^t)$, $A_{\max}^g = A(\lambda_{\max}^g)$, $l_p^t = l_p(\lambda_{\max}^t)$, $l_p^g = l_p(\lambda_{\max}^g)$, а верхние индексы указывают на принадлежность данной спектральной характеристики полосе поглощения t - или g -конформеров. Выражение (7) позволяет, исходя из набора экспериментальных значений A_{\max}^g/A_{\max}^t при различных значениях l_p , определить параметры искомого концентрационного профиля.

Задача построения концентрационного профиля может быть решена и в рамках метода ИК-спектроскопии пропускания, причем независимо от того, изменяется или нет полуширина конформационно-чувствительных полос в результате структурных перестроек в поверхностных слоях. Однако и здесь имеются свои ограничения. ИК-спектр пропускания отражает интегральные (усредненные по толщине) характеристики пленки и, следовательно, не чувствителен к возможным различиям структуры с одной и другой ее стороны. Поэтому строгое решение задачи возможно в том случае, когда структурные характеристики поверхностных слоев (профили концентрации поворотных изомеров) с обеих сторон пленки одинаковы³. Рассмотрим плоскопараллельную пленку толщиной d . Совместим начало координат с одной из ее поверхностей, а ось σ направим по нормали так, что координата второй поверхности будет $\sigma=d$. Тогда для интегральных интенсивностей A_{int} полос t - и g -конформеров можно записать

$$A_{int}^t(d) = \epsilon_{int}^t \int_0^d c_t(\sigma) d\sigma, \quad A_{int}^g(d) = \epsilon_{int}^g \int_0^d c_g(\sigma) d\sigma, \quad (8)$$

где ϵ_{int}^t и ϵ_{int}^g — интегральные коэффициенты экстинкции. Если плотность по толщине пленки постоянна, т. е. $c_t(\sigma) + c_g(\sigma) = c = \text{const}$, то из равенств

³ Строгое решение возможно также для пленки с поверхностным слоем только с одной ее стороны. Но на практике это не реализуется.

(8) получаем, что усредненная по толщине пленки величина относительной концентрации t -конформеров

$$\frac{c_t(d)}{c} = \frac{1}{d} \int_0^d \frac{c_t(\sigma)}{c} d\sigma \quad (9)$$

связана с A_{int}^t и A_{int}^g следующим образом:

$$\frac{c_t(d)}{c} = \left(1 + \frac{\varepsilon_{int}^t}{\varepsilon_{int}^g} \cdot \frac{A_{int}^g(d)}{A_{int}^t(d)} \right)^{-1} \quad (10)$$

Отношение $\varepsilon_{int}^t/\varepsilon_{int}^g$ можно определить графически из уравнения прямой, вытекающего из равенств (8) и условия $c_t(\sigma) + c_g(\sigma) = c = \text{const}$

$$\frac{A_{int}^t(d)}{d} = -(\varepsilon_{int}^t/\varepsilon_{int}^g) \frac{A_{int}^g(d)}{d} + \varepsilon_{int}^t \cdot c$$

или

$$\alpha_{int}^t(d) = -(\varepsilon_{int}^t/\varepsilon_{int}^g) \alpha_{int}^g(d) + \varepsilon_{int}^t \cdot c, \quad (11)$$

где $\alpha_{int}^t(d)$ и $\alpha_{int}^g(d)$ — интегральные коэффициенты поглощения для пленки толщиной d . Задаваясь конкретным видом концентрационного профиля, можно найти его параметры, исходя из выражения (9) и экспериментальной зависимости $c_t(d_i)/c$, определяемой из ИК-спектров пропускания по формуле (10). Концентрационный профиль в пленке можно задать в нескольких приближениях.

Полимерная цепь подвержена влиянию поверхностных сил только ближайшей к ней поверхности

$$\frac{c_t(\sigma)}{c} = \begin{cases} \frac{c_t^\infty}{c} + \left(\frac{c_t^0}{c} - \frac{c_t^\infty}{c} \right) F(\sigma/d_p), & 0 \leq \sigma \leq \frac{1}{2}d \\ \frac{c_t^\infty}{c} + \left(\frac{c_t^0}{c} - \frac{c_t^\infty}{c} \right) F(\sigma'/d_p), & \frac{1}{2}d < \sigma \leq d, \quad \sigma' = d - \sigma \end{cases} \quad (12)$$

На полимерную цепь оказывают влияние независимо друг от друга обе поверхности

$$\frac{c_t(\sigma)}{c} = \frac{c_t^\infty}{c} + \left(\frac{c_t^0}{c} - \frac{c_t^\infty}{c} \right) [F(\sigma/d_p) + F(\sigma'/d_p)], \quad 0 \leq \sigma \leq d \quad \sigma' = d - \sigma \quad (13)$$

Влияние поверхностей на макромолекулу взаимозависимо

$$\frac{c_t(\sigma)}{c} = \frac{c_t^\infty}{c} + \left(\frac{c_t^0}{c} - \frac{c_t^\infty}{c} \right) [F(\sigma/d_p) + F(\sigma'/d_p)] W(\sigma/d_p, d/d_p), \\ 0 \leq \sigma \leq d, \quad \sigma' = d - \sigma,$$

где $W(\sigma/d_p, d/d_p)$ — член, учитывающий взаимодействие поверхностей.

Определение параметров профиля по предлагаемой методике требует привлечения итерационных методов расчета, поэтому важно свести к минимуму число варьируемых параметров. Этого можно достичь, определив c_t^∞/c по следующей методике (назовем ее «компенсационной»). Экспериментально наблюдаемое значение $c_t(d_i)/c$ для достаточно толстой пленки есть результирующая от поверхностных и объемных значений этой величины. Следовательно, разностная характеристика $\frac{c_t(d_i)}{c} - \frac{c_t(d_j)}{c}$ двух различающихся по толщине пленок ($d_i \neq d_j$) будет определяться только объемными свойствами, поскольку вклады поверхностных слоев взаимно ском-

пенсируются. Исходя из выражения (9), свойств определенного интеграла и приближенного равенства

$$\int_{d_j}^{d_i} \frac{c_t(\sigma)}{c} d\sigma \approx \frac{c_t^\infty}{c} (d_i - d_j) \quad (14)$$

получаем

$$\frac{c_t^\infty}{c} \approx \left(\frac{c_t(d_i)}{c} - \frac{c_t(d_j)}{c} \right) \frac{d_i}{d_i - d_j} + \frac{c_t(d_j)}{c} = \left(\frac{c_t^\infty}{c} \right)_{calc} \quad (15)$$

Точность определения c_t^∞/c с помощью выражения (15) будет тем выше, чем строже выполнено условие (14). Рассмотрим простейший пример — пленку с поверхностным слоем с одной ее стороны, обусловленным экспоненциальным концентрационным профилем (рис. 2, а). На рис. 2, б показано изменение $(c_t^\infty/c)_{calc}$ в зависимости от d_i и d_j . Видно, что даже в области сильного влияния поверхностного слоя на интегральные характеристики пленки $\left(\left(\frac{c_t(d_i)}{c} - \frac{c_t^\infty}{c} \right) / \left(\frac{c_t^\infty}{c} \right) > 0,15 \right)$ значения $(c_t^\infty/c)_{calc}$ и

c_t^∞/c различаются менее чем на 1 %. Из рис. 2, б видно также, что малая чувствительность $(c_t^\infty/c)_{calc}$ к вариации значений d_i и d_j в конечном интервале толщин может служить признаком того, что условие (14) выполнено достаточно строго и значение $(c_t^\infty/c)_{calc}$ соответствует величине c_t^∞/c .

Покажем возможности разработанной методики на примере пленок ПС.

Исследовали промышленный ПС с $M_n = 2,4 \cdot 10^5$ и содержанием сицио-, изо- и гетеротактических триад 73, 12 и 15 %. Получение пленок, регистрация и обработка ИК-спектров описаны в работе [13], разделение сложного спектрального контура в области 500–600 см⁻¹ на элементарные составляющие лорентцевой формы в [14].

Ранее методом ИК-спектроскопии МНПВО было показано, что поверхностные слои имеются с обеих сторон исследуемых пленок, причем информационные характеристики этих слоев количественно совпадают [5, 14]. Измерения показателя преломления свидетельствуют о том, что плотность тонких (0,05–5 мкм) пленок ПС с точностью 2 % совпадает с таковой для массивных образцов [10, 11]. Это позволяет достаточно строго применить предложенную выше методику для определения среднеквадратичной толщины поверхностных слоев в ПС.

В ИК-спектре ПС чувствительной к конформации скелета макроцепи является сложная полоса в области 500–600 см⁻¹ [15–17]. Исследования образцов ПС с различной стереохимической конфигурацией цепи [15], а также модельных соединений [16] свидетельствуют о том, что эта полоса обусловлена двумя элементарными компонентами: при 540–544 и 557–565 см⁻¹. Выделение этих компонент из исходной спектральной кривой проводили с помощью ЭВМ, используя итерационный алгоритм, предложенный в работе [18]. Форму полос задавали функцией Лорентца, которая, как известно [19], наиболее близка к реальному контуру в случае однокомпонентных веществ. Для оценки устойчивости результатов разделения проводили многократную запись спектров (для пленок толщиной 1,75 и 19,6 мкм) с последующей их математической обработкой. Полученные и интегральные интенсивности полос воспроизводились в пределах $\pm 2\%$. Согласно теоретическим оценкам [20], погрешность разделения сложного спектрального контура, образованного двумя элементарными полосами, одна из которых отчетливо обнаруживает себя в виде плеча на результирующей кривой (что имеет место в рассматриваемом случае), не превышает $\pm 5\%$.

На рис. 3 представлены соответствующие результаты, полученные для ИК-спектров пленок ПС толщиной 1,75 и 19,6 мкм. Как видно, разделение на составляющие дает полосы поглощения при 540 и 558 см⁻¹, относительная интенсивность и полуширина которых зависят от толщины пленки. Низкочастотная компонента обусловлена *tt*-конформерами цепи, а высокочастотная — *tg*- и *gg*-конформерами [16, 17]. Энергетически наиболее вы-

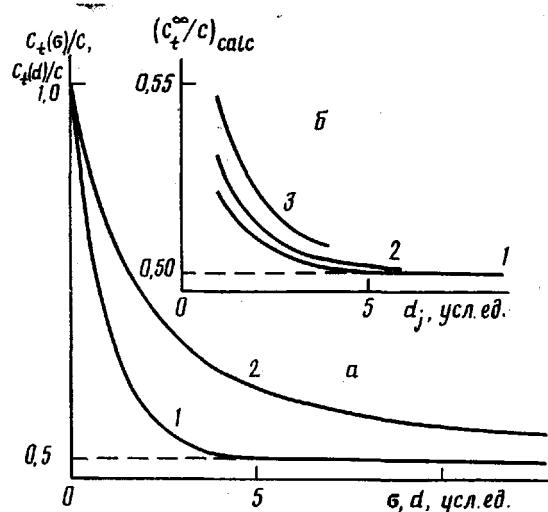


Рис. 2. Модельный экспоненциальный профиль относительной концентрации *t*-конформеров цепей в полимерной пленке (1) и соответствующая зависимость для усредненной по ее толщине величины c_t/c (2); $c_t^0/c=1,0$, $c_t^\infty/c=0,5$, $d_p=1,0$ усл. ед. (а). Показано также (б) изменение определяемого по «компенсационной» методике значения c_t^∞/c в зависимости от выбора толщины «компенсируемой» d_i и «компенсирующей» пленки d_j . $d_i=10$ (1), 7 (2) и 5 усл. ед. (3); результаты получены для зависимости $c_t(d)/c$ (а)

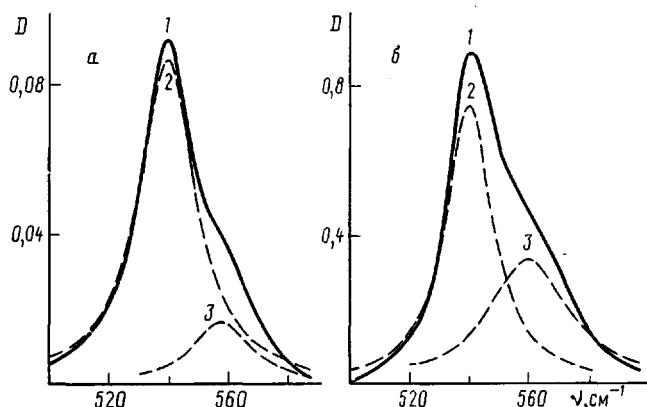


Рис. 3. ИК-спектры пропускания пленок ПС толщиной 1,75 (а) и 19,6 мкм (б) в области конформационно-чувствительных полос: 1 – исходные спектры; 2 и 3 – результаты их разделения на элементарные составляющие лорентцевой формы

годными в ПС являются конформации *tttt* и *tigg* в синдио-, *tgtg* и *tttt* в изо-, *tttt* и *tttg* в гетеротактических фрагментах [21]. Учитывая высокое содержание синдиотактических последовательностей, *gg*-конформация должна быть преобладающей в популяциях, содержащих *gg*- и *tg*-конформеры и соответственно вносить основной вклад в интенсивность полосы при 558 см^{-1} [17]. Следовательно, для рассматриваемых полос поглощения ПС должны быть справедливы все полученные выше соотношения, причем под A^t и A^c следует понимать интенсивности полос при 540 и 558 см^{-1} соответственно. Поэтому методом наименьших квадратов определяем параметры прямой, описывающей экспериментальную зависимость

α_{int}^{540} от α_{int}^{558} (рис. 4): $\varepsilon_{int}^{540}/\varepsilon_{int}^{558}=1,02\pm0,03$, $\varepsilon_{int}^{540}\cdot c=1,96\pm0,02$. Подставив значение $\varepsilon_{int}^{540}/\varepsilon_{int}^{558}$ в соотношение (10), на основании данных по

$A_{int}^{540}(d)$ и $A_{int}^{558}(d)$ строим экспериментальную зависимость $c_t(d_i)/c$

Значения параметров модельных профилей концентрации поворотных изомеров макроцепей в пленках ПС и отвечающие им значения толщины поверхностного слоя

Модель, №	Приближение *	Вид профиля **	$F(\sigma/d_p)$	$c^0 t/c$ ***	d_p , мкм	$d_{rms}^{(EX)}$, мкм	d_{ef} , мкм	$S_{ост} \times 10^3$ ****
1	I	Э	$e^{-\sigma/d_p}$	$1,000 \pm 0,061$	$1,05 \pm 0,14$	$1,48 \pm 0,20$	23	0,82
2	I	Г	$e^{-(\sigma/d_p)^2}$	$0,860 \pm 0,074$	$1,60 \pm 0,39$	$1,13 \pm 0,27$	25	0,86
3	II	Э	$e^{-\sigma/d_p}$	$0,740 \pm 0,048$	$2,20 \pm 0,48$	$3,11 \pm 0,68$	—	0,86
4	II	Г	$e^{-(\sigma/d_p)^2}$	$0,675 \pm 0,038$	$3,20 \pm 0,62$	$2,26 \pm 0,44$	—	0,90

* I — полимерная цепь испытывает влияние поверхностных сил только одной (ближайшей) поверхности; II — на полимерную цепь воздействуют независимо друг от друга обе поверхности.

** Э — экспоненциальный, Г — гауссов профиль.

*** Отношение $c_t^\infty / c = 0,495 \pm 0,010$.

**** $S_{ост}$ — стандартное остаточное отклонение.

(рис. 5, а), и с помощью формулы (15) по описанной методике определяем объемное значение исследуемой характеристики (рис. 5, б): $c_t^\infty / c = -0,495 \pm 0,010$. Исходя из этих данных и конкретного вида концентрационного профиля методом итераций находим значения c_t^0 / c и d_p . После чего по формуле (2) определяем $d_{rms}^{(EX)}$. В таблице представлены результаты, полученные для экспоненциального и гауссова профилей в приближениях, задаваемых выражениями (12) и (13). Видно, что все четыре модели одинаково хорошо описывают экспериментальные данные: стандартное остаточное отклонение во всех случаях практически одно и то же ($0,008 - 0,009$) и составляет 1–2% от экспериментальных значений $c_t(d)/c$. При этом второе приближение по сравнению с первым дает вдвое большие значения $d_{rms}^{(EX)}$.

Из рис. 6 видно, что полуширина полосы поглощения при 540 см^{-1} возрастает, а полосы при 558 см^{-1} уменьшается по мере уменьшения толщины

пленки начиная с $d=15$ мкм. Следовательно, $\Delta\nu_{1/2}^{540}$ и $\Delta\nu_{1/2}^{558}$ являются функциями расстояния до поверхности. Поэтому определение $d_{rms}^{(EX)}$ из данных по ИК-спектрам МНПВО не представляется возможным. Однако исходя из этих данных, можно оценить степень адекватности каждого из рассматриваемых приближений. Для этого из экспериментальных зависимостей $\Delta\nu_{1/2}^{540}(d)$ и $\Delta\nu_{1/2}^{558}(d)$ находим наибольшее и наименьшее из возможных

значений $\Delta\nu_{1/2}^{540}/\Delta\nu_{1/2}^{558}$. Затем по формуле $\frac{\varepsilon_{\max}^{558}}{\varepsilon_{\max}^{540}} = \frac{\varepsilon_{int}^{558}}{\varepsilon_{int}^{540}} \cdot \frac{\Delta\nu_{1/2}^{540}}{\Delta\nu_{1/2}^{558}}$ определяем

минимальное и максимальное значения для $\varepsilon_{\max}/\varepsilon_{\max}$. Подставляя их совместно с найденными зависимостями $c_t(\sigma)/c$ в формулу (7), вычисляем

интервал возможных значений $A_{\max}^{558}/A_{\max}^{540}$ в ИК-спектре МНПВО для каждой модели (в порядке их следования в таблице): 1) $0,222 - 0,405$; 2) $0,223 - 0,406$; 3) $0,306 - 0,559$; 4) $0,314 - 0,573$. Экспериментальное зна-

чение $A_{\max}^{558}/A_{\max}^{540}$ в ИК-спектре МНПВО составляет $0,275 \pm 0,014$. Отсюда видно, что только в случае первой и второй моделей вычисленный интер-

вал возможных значений $A_{\max}^{558}/A_{\max}^{540}$ включает в себя экспериментальное значение этой величины. Следовательно, из двух рассмотренных приближений адекватным является только первое. В рамках этого приближения $d_{rms}^{(EX)}$ лежит в пределах $1,0 - 1,5$ мкм, тогда как значения d_{ef} для 5%-ной погрешности эксперимента составляют $20 - 25$ мкм (таблица). Тем самым

Рис. 4. Взаимозависимость интегральных коэффициентов поглощения полос при 540 и 558 см⁻¹ в ИК-спектрах пропускания пленок ПС

Рис. 5. Экспериментальная (точки на рисунке) и рассчитанная (для концентрационного профиля 1 в таблице) зависимости относительной концентрации *t*-конформеров полимерных цепей от толщины пленок ПС (а). Показано также (б) изменение рассчитанного по компенсационной методике значения c_t^{∞}/c в зависимости от толщины «компенсируемой» и «компенсирующей» пленки ПС. $d_i = 19,6$ (1), 12,9 (2), 9,25 (3) и 6,42 мкм (4)

Рис. 6. Зависимость полуширины полос при 540 (1) и 558 см⁻¹ (2) в ИК-спектрах пропускания от толщины пленок ПС

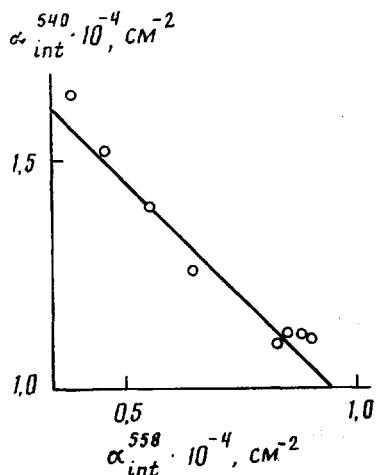


Рис. 4

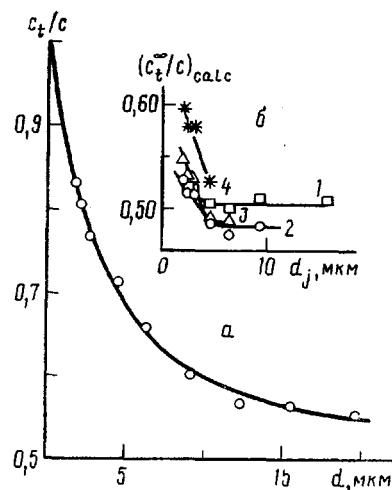


Рис. 5

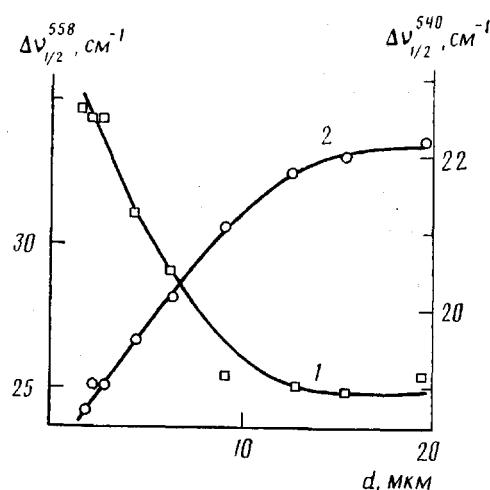


Рис. 6

подтверждается сделанное выше заключение об ошибочности применения d_{ef} в качестве характеристики толщины поверхностного слоя.

Согласно теоретическим данным [1–3] среднеквадратичная толщина адсорбционного слоя полимера в отсутствие растворителя сопоставима с невозмущенными размерами макромолекулярного клубка: $d_{rms}^{(T)} \approx 2R_g^0$, где R_g^0 – среднеквадратичный радиус инерции полимерной цепи в θ-растворителе. Исходя из литературных данных [22], для исследуемого в работе ПС ($M_n = 2,4 \cdot 10^5$) получаем $2R_g^0 = 0,026$ мкм. Как уже отмечалось, выводы о величине $d_{rms}^{(T)}$ сделаны из анализа конфигурационных характеристик цепей, тогда как значения $d_{rms}^{(EX)}$ определяются из рассмотрения конформационных характеристик. Тем не менее в случае правильности теоретических моделей следует ожидать совпадения значений $d_{rms}^{(T)}$ и $d_{rms}^{(EX)}$ хотя бы по порядку величины. Однако наблюдается расхождение более чем на порядок: $d_{rms}^{(EX)}/d_{rms}^{(T)} = 50 \pm 15$. Аналогичные измерения, выполненные на пленках ПВХ, дали $d_{rms}^{(EX)}/d_{rms}^{(T)} = 15 \pm 10$. Такой результат может быть обусловлен несколькими причинами. Так например, возможно, что имеющиеся теоретические модели неадекватно описывают процесс адсорбции макромолекул, или что адсорбция не является единственным и определяющим фактором формирования поверхностного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флир Г., Ликлема Я. // Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел/Под. ред. Парфита Г., Рочестера К. М., 1986. С. 182.
2. Скворцов А. М., Горбунов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1941.
3. Silberberg A. // J. Colloid. Interface Sci. 1988. V. 125. № 1. P. 14.
4. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. 260 с.
5. Третинников О. Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Минск: Институт физики АН БССР, 1988. 158 с.
6. Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 268. № 5. С. 1139.
7. Малинский Ю. М. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 8. С. 1511.
8. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., 1967. 388 с.
9. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев, 1972. 195 с.
10. Prest W. M., Luca D. J. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 10. P. 5170.
11. Jitian S., Chifu E. // Stud. Univ. Babes-Bolyai. Chem. 1986. V. 31. № 2. P. 69.
12. Tompkins H. G. // Appl. Spectroscopy. 1974. V. 28. № 4. P. 335.
13. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 146.
14. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н., Третинникова Г. К. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 104.
15. Takeda M., Iimura K., Yamada A., Imamura Y. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1960. V. 33. № 9. P. 1219.
16. Jasse B., Monnerie L. // J. Molec. Struct. 1977. V. 39. № 2. P. 165.
17. Theodorou M., Jasse B., Monnerie L. // J. Polymer. Sci. Polymer Phys. Ed. 1985. V. 23. № 3. P. 445.
18. Покровский Е. И., Федорова Е. Ф. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 4. С. 647.
19. Maddams W. F. // Appl. Spectroscopy. 1980. V. 34. № 3. P. 245.
20. Vandeginste B. G. M., De Galan L. // Analyt. Chem. 1975. V. 47. № 13. P. 2124.
21. Froelich B., Jasse B., Noël K., Monnerie L. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 2. P. 445.
22. Аллен Дж. // Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами/Пер. с англ. под ред. Бучаченко А. Л. М., 1980. С. 11.

Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию
25.08.89

O. N. Tretinnikov, R. G. Zhbankov

TRUE (MEAN-SQUARE) THICKNESS OF SURFACE LAYERS IN SOLID POLYMERS AND ITS DETERMINATION BY IR-SPECTROSCOPY METHOD

Summary

The methodological aspects of the possibility to compare the experimental and theoretical values of the thickness of the surface layers in solid polymers are discussed. The definition of the true thickness of the surface layer as the mean-square distance from the segments surface of polymer chains having the conformation disturbed by the interphase action is given. The technique of IR-spectroscopic determination of the concentration profile of conformational isomers of macromolecular chains and as a result of the true thickness of surface layers in solid polymers is proposed. The possibilities of the technique are demonstrated for PS films.