

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА ОПТИЧЕСКИ АНИЗОТРОПНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОГО ПОРЯДКА ПО ТОЛЩИНЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК¹

© 1999 г. А. Е. Грищенко*, Г. М. Павлов*, Г. А. Вихорева**

* Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Ульяновская ул., 1

** Московская текстильная академия
117918 Москва, ул. Малая Калужская, 1

Поступила в редакцию 26.08.98 г.

Принята в печать 27.10.98 г.

Проанализирован вопрос об изменении параметра ориентационного порядка цепных молекул при их удалении от межфазных границ. Получена теоретическая зависимость поверхностного двойного лучепреломления от толщины полимерных пленок. Проведено сопоставление теории и эксперимента на примере пленок карбоксиметилхитина, являющегося производным природного полимера хитина. Показано, что параметр ориентационного порядка вблизи поверхности ($S_0 \approx -0.5$) соответствует практически полной плоскостной ориентации молекулярных фрагментов относительно поверхности. Оценена эффективная толщина поверхностных слоев полимерной пленки.

ВВЕДЕНИЕ

Локальные характеристики веществ в поверхностных слоях отличаются от их свойств в макроскопических объемах [1–4]. Это связано не только с особенностями химического состава, но и с физической структурой поверхностных слоев. В случае полимерных материалов, молекулы которых отличаются геометрической анизотропией, свойства поверхностных слоев существенно зависят от ориентационного порядка цепных молекул вблизи поверхности.

Эффективным методом, позволяющим получить количественную информацию о структуре и ориентации анизотропных элементов полимерных цепей в поверхностных слоях, является метод наклонного поляризованного луча [4–7]. Метод основан на измерении ДЛП при прохождении поляризованного света через пленку под углом к поверхности, отличным от нормального. Возникновение ДЛП при таком способе прохождения луча через пленку в работе [7] было объяснено ориен-

тацией полимерных цепей. В работе [6] предложен оптический метод определения типа ориентации молекулярных фрагментов относительно поверхности по измерению ДЛП под двумя фиксированными углами падения поляризованного луча на пленку. Черкасовым с соавторами [5] метод наклонного луча был модифицирован. Это позволило получить более подробную информацию об ориентационной упорядоченности в полимерных образцах.

В работе [5] была выведена формула для разности фаз δ между лучами, поляризованными в двух взаимоперпендикулярных направлениях и проходящими под углом i к поверхности полимерной пленки

$$\delta = B(1 - \cos 2i) \quad (1)$$

Здесь B – коэффициент поверхностного ДЛП, равный

$$B = -(\pi N_A \rho / n^3 \lambda) \{ (n^2 + 2)/3 \}^2 \times \\ \times ((a_{\parallel} - a_{\perp})/M_0) HS, \quad (2)$$

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства общего и профессионального образования России (проект 97-0-9.3-116).

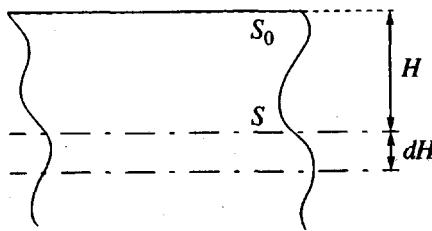


Рис. 1. К расчету зависимости коэффициента поверхностного ДЛП от толщины пленки.

где N_A – число Авогадро, n – показатель преломления полимера, λ – длина волны света, $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ – разность главных поляризуместий мономерного звена, ρ – плотность полимера, H – толщина пленки, S – параметр порядка, характеризующий ориентацию мономерных единиц относительно поверхности пленки

$$S = (3 \langle \cos^2 \vartheta \rangle - 1)/2 \quad (3)$$

(ϑ – угол между направлением главной оси мономерного звена и нормалью к поверхности пленки).

Из формулы (2) следует, что коэффициент поверхностного двойного лучепреломления B пропорционален толщине пленки H . Вывод теории соответствует эксперименту для малых толщин H . Однако с увеличением толщины пленки экспериментальные значения B достигают насыщения и перестают от нее зависеть [4, 5, 8, 9]. Это несогласие теории эксперименту следует из предположения, которое было использовано при выводе формулы (2). Предполагалось, что при малых значениях H параметр ориентационного порядка не зависит от толщины пленки и характеризуется некоторым средним значением S .

Для адекватного описания связи B с H в широкой области изменения толщины пленок необходимо учесть зависимость параметра ориентационного порядка S от толщины.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим межфазную границу воздух–полимер (рис. 1). Выделим бесконечно тонкий слой dH , параллельный поверхности пленки. Предположим, что при изменении глубины залегания слоя от H до $H + dH$ параметр порядка уменьшается на величину dS , пропорциональную изменению толщины слоя dH .

$$dS = -kSdH \quad (4)$$

Интегрируя выражение (4) в пределах от нуля до H и предполагая, что при $H = 0$ параметр порядка равен S_0 , можно получить

$$S = S_0 e^{-kH} \quad (5)$$

Видно, что при $H = k^{-1}$ параметр порядка уменьшается в e раз. Расстояние от поверхности H_0 , где S уменьшается в e раз, можно назвать суммарной толщиной анизотропного поверхностного слоя, т.е.

$$S = S_0 e^{-H/H_0} \quad (6)$$

Выражение (6) позволяет получить зависимость B от H в широкой области изменения толщины полимерных пленок

$$B = -[\pi N_A \rho (a_{\parallel} - a_{\perp}) / M_0 n^3 \lambda] ((n^2 + 2)/3)^2 \times \\ \times \int_0^H S_0 e^{-H/H_0} dH = -[\pi N_A \rho (a_{\parallel} - a_{\perp}) / M_0 n^3 \lambda] \times \\ \times ((n^2 + 2)/3)^2 S_0 H_0 (1 - e^{-H/H_0}) = B_0 (1 - e^{-H/H_0}) \quad (7)$$

Видно, что при $H/H_0 \ll 1$ величина $B \sim S_0 H$, а при $H \rightarrow \infty$ принимает максимальное значение $B = B_0 \sim S_0 H_0$.

В случае пленок, полученных на горизонтальных поверхностях, H_0 включает в себя толщину как верхнего, так и нижнего оптически анизотропных поверхностных слоев. В предположении об эквивалентности этих двух слоев эффективное значение толщины одного поверхностного слоя $H_{\text{eff}} = H_0/2$.

Сопоставление теоретической зависимости (7) с экспериментом позволяет производить оценки суммарной толщины оптически анизотропного поверхностного слоя и параметра ориентационного порядка цепных молекул вблизи межфазных границ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментальной проверки теоретической зависимости (7) в работе были исследованы пленки карбоксиметилхитина (КМХТ), являющегося производным природного полимера хитина, относящегося к классу β -1-4 глюканов. Химическая формула мономерного звена



где $x = 1.0$ и $z = 0.8$. ММ повторяющегося звена $M_0 = 284$, а ММ исследованного КМХТ $M = 1.75 \times 10^5$. Суммарная степень замещения характеризуется числом $\gamma = x + (1 - z) = 1.2$. Условия синтеза КМХТ описаны в работе [10]. Пленки получали из водных растворов методом испарения на ПЭ-подложке.

Двойное лучепреломление КМХТ в поверхностных слоях изучали методом наклонного поляризованного луча [8]. В работе использовали стандартную оптическую схему с визуальной системой регистрации величины ДЛП. Оптическую разность фаз δ , созданную полимерной пленкой, определяли при помощи полутеневого компенсатора Брейса по формуле

$$\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\phi$$

Здесь $\Delta\phi = \phi - \phi_0$ – разность отсчетов компенсатора при расположении исследуемой пленки под углом к оптической оси и при нормальном падении поляризованного луча на пленку, δ_0 – разность фаз, созданная слюдяной пластинкой компенсатора ($\delta_0 = 0.076$ радиан). На рис. 2 представлена зависимость $\Delta\phi$ от угла падения i поляризованного луча на пленки КМХТ различной толщины. На рис. 3 показана зависимость δ от $(1 - \cos 2i)$. Тангенс углов наклона этих зависимостей в соответствии с формулой (1) позволил найти коэффициенты поверхностного ДЛП B для всех образцов. Определенные таким образом значения B в зависимости от толщины пленок H представлены на рис. 4.

При малых значениях параметра $H/H_0 \ll 1$ формула (7) приобретает вид

$$B = -[\pi N_A \rho (a_{||} - a_{\perp}) / M_0 n^3 \lambda] ((n^2 + 2)/3)^2 S_0 H \quad (8)$$

Видно, что тангенс угла наклона касательной к зависимости B от H при $H \rightarrow 0$ позволяет оценить значение параметра ориентационного порядка вблизи межфазной границы $S_0 \sim (dB/dH)_{H \rightarrow 0}$. Используя известное значение $(a_{||} - a_{\perp})/M_0$ [11], несложно произвести оценку величины S_0 . Определенное таким образом значение $S_0 = -0.49$, что соответствует практически полной плоскостной ориентации фрагментов молекулярных цепей КМХТ в непосредственной близости от поверхности пленок. Интересно отметить, что эта оценка находится в разумном соответствии с биологическими функциями, которые играет хитин в живых организмах, в частности при образовании жесткого покрова насекомых, а также омаров и т.д. [12].

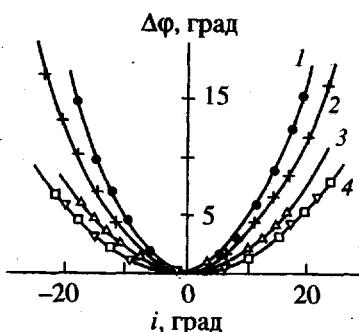


Рис. 2. Зависимость $\Delta\phi$ (величины пропорциональной ДЛП) от угла падения i поляризованного луча на пленки толщиной 0.40 (1), 0.21 (2), 0.070 (3), 0.05 и 0.045 мм (4).

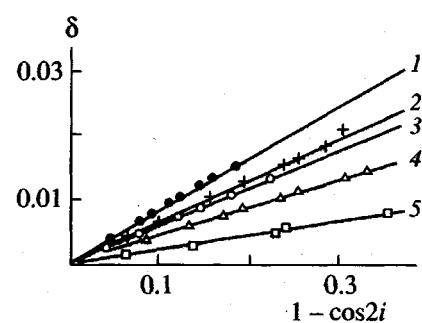


Рис. 3. Зависимость δ от $(1 - \cos 2i)$ для пленок толщиной 0.40 (1), 0.21 (2), 0.135 (3), 0.070 (4) и 0.052 мм (5).

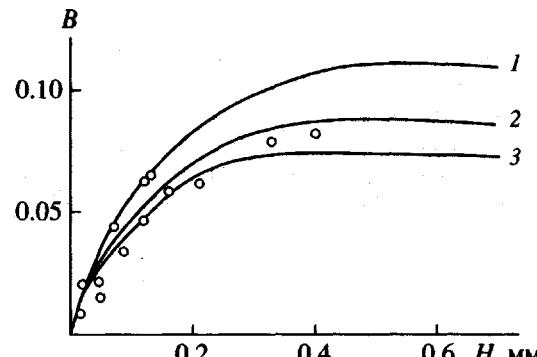


Рис. 4. Зависимость поверхностного ДЛП от толщины пленок H . Кривые соответствуют формуле (7) при $H_{\text{эф}} = 0.15$ (1), 0.12 (2) и 0.10 (3); точки – эксперимент.

Зависимости, представленные на рис. 4, позволяют оценить суммарное значение толщины анизотропного слоя H_0 . На этом рисунке помимо экспериментальных точек представлены теоретические зависимости B от H в соответствии с формулой (7) для различных значений параметра

$H_{\text{эфф}} = H_0/2$. Видно, что наилучшее соответствие теоретической и экспериментальной зависимостей обеспечивается выбором параметра $H_{\text{эфф}} = 0.012$ см. Это значение коррелирует с аналогичными оценками толщины анизотропных поверхностных слоев других полимеров [4, 8, 9].

Обращает на себя внимание то, что значения коэффициентов поверхностного ДЛП для всех исследованных пленок КМХТ оказались положительными ($B > 0$). В соответствии с формулой (2) из приведенного выше следует, что $S < 0$ (так как $(a_{\parallel} - a_{\perp}) > 0$). Физически это означает, что $\langle \cos^2 \vartheta \rangle < 1/3$ и $125,3^\circ > \vartheta > 54.7^\circ$ (см. формулу (3)), и свидетельствует о планарной ориентации молекулярных цепей в поверхностных слоях относительно поверхности пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979.
2. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. М.: Химия, 1980.

3. Росташвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
4. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: Санкт-Петербургский гос. ун-т, 1996.
5. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
6. Stein R.S., Norris F.H. // J. Polym. Sci. 1956. V. 21. P. 381.
7. McNally J.G., Sheppard S.E. // J. Phys. Chem. 1930. V. 34. P. 165.
8. Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. // Успех физ. наук. 1997. Т. 167. № 3. С. 269.
9. Грищенко А.Е., Рюмцев Е.И., Турков В.К. // Оптический журнал. 1997. Т. 64. № 5. С. 27.
10. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Вихорева Г.А., Хардинг С.Е. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2048.
11. Евлампиева Н.П. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1990.
12. Кочетков Н.К., Бочкин А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И., Чижов О.С., Шибаев В.Н. Химия углеводородов. М.: Химия, 1967.

The Structure of Optically Anisotropic Surface Layers and the Orientational Order Profile in Polymer Films

A. E. Grishchenko*, G. M. Pavlov*, and G. A. Vikhoreva**

* Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ulyanovskaya 1, 198904 Russia

** Moscow State Textile Academy,
Malaya Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 117918 Russia

Abstract—Variations in the orientational order of chain molecules with the distance from interphase boundaries were analyzed. The dependence of the surface birefringence on the thickness of a polymer film was theoretically studied. The theory was compared to experiment for the films of carboxymethylchitin, a derivative of the natural polymer chitin. The parameter of orientational order near the surface, $S_0 \approx -0.5$, corresponds to a virtually total planar orientation of molecular fragments with respect to the surface. The effective thickness of surface layer in a polymer film is evaluated.