

**УДК 539.3**

**ИССЛЕДОВАНИЕ МАСШТАБНОГО ЭФФЕКТА  
МЕТОДОМ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ**

***А.Е.Грищенко, А.И. Кононов, Н.А.Михайлова***

Методом двойного лучепреломления исследованы свойства поверхностных слоев ряда полимеров различной молекулярной архитектуры. Показано, что поверхностные слои характеризуются ориентационной упорядоченностью цепных молекул в пленках. Показано, что толщины оптически анизотропных поверхностных слоев имеют макроскопические размеры ( $1,4 < H_0 \cdot 10^3 \text{с} < 40$ ).

Сделан вывод, что при исследовании различных свойств тонких пленок и волокон необходимо учитывать наблюдаемый масштабный эффект, проявляющийся в результате того, что свойства веществ в поверхностных слоях существенно отличаются от свойств этих веществ в объеме.

Исследование механических свойств различных веществ показывает, что количественные характеристики, описывающие основные параметры этих веществ, включая и механические свойства, существенным образом зависят от размеров исследуемых образцов. Это объясняется различием свойств веществ в локальных приповерхностных областях и в объеме. Очевидно, что с уменьшением размеров образца (в случае пленок - с уменьшением толщины) вклад поверхностных слоев в суммарную характеристику образца возрастает и усредненные характеристики физических свойств образца изменяются. Это явление получило название масштабного (или размерного) эффекта [1-8].

Естественно, что такие свойства характеризуют и полимерные объекты, определяя значительную часть их макроскопических свойств.

Свойства поверхностных слоев определяются не только химическим составом вещества, но и их физической структурой, включая ориентационный порядок полимерных цепей. Под поверхностными слоями

обычно понимают не только слои полимерных материалов, граничащие с газообразной или жидкой средой, но и слои, находящиеся в объеме материала вблизи пор, трещин, а также граничащие с твердой поверхностью наполнителя [4].

Поверхностные свойства полимерных систем формируются благодаря стремлению системы к минимуму межфазной энергии и зависят от подвижности молекулярных цепей [9, 10]. Толщина слоя материала с измененными по сравнению с объемом свойствами зависит от способа формирования поверхности и может быть весьма различной.

Следует отметить, что многие важные процессы протекают на двумерных поверхностях, таких как клеточная мембрана, межфазная граница, неорганическая подложка.

В связи с этим возникает важная физическая проблема оценки вкладов поверхностных (связанных с границами раздела) и объемных (связанных с размерами) эффектов в свойства материалов [5].

Для изучения поверхностных свойств различных веществ не существует универсального метода получения надежных характеристик поверхностных слоев различного химического строения и различной толщины. Использование отдельных физических методов позволяет получить лишь ограниченную информацию о структуре поверхностных слоев. Поэтому, как правило, целесообразно использовать комплекс методов для более полной характеристики свойств поверхности.

Одним из эффективных методов, позволяющих получить информацию о поверхностных слоях, является метод двойного лучепреломления (ДЛП) при прохождении поляризованного света через пленку под углом к поверхности [8,11,12]. Данный метод достаточно хорошо зарекомендовал себя при изучении полимерных материалов, содержащих анизотропные элементы в полимерных цепях.

Так еще в 1930 г. Мак Нелли и Шепард [13] обнаружили, что ацетатцеллюлозные пленки, оптически изотропные при нормальном падении луча на их поверхность, обнаруживают двойное лучепреломление при наклонном прохождении луча. Позднее Штейн [11] объяснил это ориентацией полимерных цепей и предложил оптический метод определения типа ориентации по измерению ДЛП под двумя фиксированными углами. Такой метод позволял характеризовать ориентационную упорядоченность с помощью трех ортогональных показателей преломления. В работе [12] метод наклонного прохождения луча через образец был модифицирован таким образом, что позволил использовать его для получения более подробной информации об ориентационной упорядоченности цепных молекул в поверхностных слоях полимеров. В принципе,

метод ДЛП дает возможность охарактеризовать оптические свойства поверхностных слоев в широком диапазоне толщин, что выгодно отличает его от других методов [6, 12]. Исследования свойств поверхностных слоев полимерных материалов в общем случае позволяют получать информацию об особых свойствах веществ в поверхностных слоях по сравнению с их свойствами в объеме.

Свойства поверхностных слоев полимерных пленок определяются не только химическим составом поверхности, но и ее физической структурой, включая ориентационный порядок цепных молекул вблизи межфазных границ. Количественной мерой ориентационного порядка молекулярных фрагментов относительно поверхности пленки служит параметр ориентационного порядка

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

где  $\vartheta$  – угол между направлением фрагмента цепной молекулы и нормалью к поверхности пленки. В случае отсутствия преимущественной ориентации молекулярных цепей относительно поверхности пленки  $\langle \cos^2 \vartheta \rangle = 1/3$  и  $F(\vartheta) = 0$ .

Параметр порядка  $F(\vartheta)$  служит количественной мерой ориентационной упорядоченности элементов структуры цепной молекулы относительно поверхности пленки.

Можно выделить два типа упорядоченности анизодиаметрических молекул в поверхностных слоях: преимущественно параллельную и преимущественно перпендикулярную ориентацию молекул относительно поверхности слоя (рис.1).

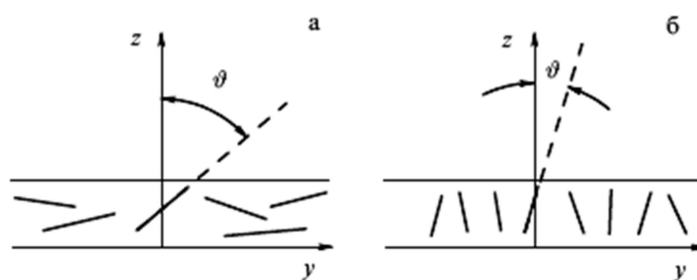


Рис. 1. Возможные типы упорядоченности в поверхностных слоях полимерных пленок, вызывающих двойное лучепреломление.

В обоих случаях при нормальном падении луча относительно поверхности пленка будет вести себя как оптически изотропная, а при

отклонении луча от нормали будет наблюдаться двойное лучепреломление. Однако знак, возникающего при этом двойного лучепреломления для разных полимерных структур, может быть как положительным, так и отрицательным, что позволяет определить тип упорядоченности молекул в поверхностном слое. Нетрудно видеть, что в случае, когда цепи ориентированы в плоскости поверхности пленки ( $123^\circ > \langle \vartheta \rangle > 57^\circ$ ), параметр ориентационного порядка  $F(\vartheta) < 0$  ( $F(\vartheta) = -1/2$  при полной плоскостной упорядоченности). А в том случае, когда цепи расположены нормально к поверхности ( $57^\circ > \langle \vartheta \rangle > -57^\circ$ ), параметр ориентационного порядка  $F(\vartheta) > 0$ , достигая единицы при полной нормальной упорядоченности.

### Метод наклонного поляризованного луча

Метод основан на том, что при прохождении поляризованного луча через тонкую пленку под углом  $i$  к нормали пленки обнаруживается эффект двойного лучепреломления, которое характеризуется разностью фаз  $\delta$  между обыкновенным и необыкновенным лучами

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

Можно показать, что в случае однородной ориентации фрагментов цепных молекул коэффициент поверхностного ДЛП равен [8,12]

$$B = \frac{\rho N_A c}{n^3 \lambda} \times \frac{a_{\parallel} - a_{\perp}}{M_o} \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 F(\vartheta) H, \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность полимера,  $n$  – показатель преломления,  $N_A$  – число Авогадро,  $\lambda$  – длина волны света,  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  – разность главных поляризуемостей мономерного звена,  $M_o$  – молекулярная масса мономерного звена.

Как видно из (3) коэффициент  $B$  связан со структурным параметром макромолекулы  $\beta_M = \frac{a_{\parallel} - a_{\perp}}{M_o}$  (удельная оптическая анизотропия) и ориентационным параметром  $F(\vartheta)$ , характеризующим ориентацию анизотропных элементов цепной молекулы относительно нормали к поверхности пленки.

### Структура поверхностных слоев и распределение ориентационного порядка по толщине пленки

Для адекватного описания связи  $B$  с  $H$  в широкой области изменения толщины пленок необходимо учесть зависимость параметра ориентационного порядка  $F(\vartheta)$  от толщины пленки  $H$  [14].

Рассмотрим межфазную границу воздух-полимер (рис.2) и выделим бесконечно тонкий слой  $dH$ , параллельный поверхности пленки. Предположим, что при изменении глубины залегания слоя от  $H$  до  $H + dH$  параметр ориентационного порядка уменьшается на величину  $dF(\vartheta)$ , пропорциональную изменению толщины слоя  $dH$ :

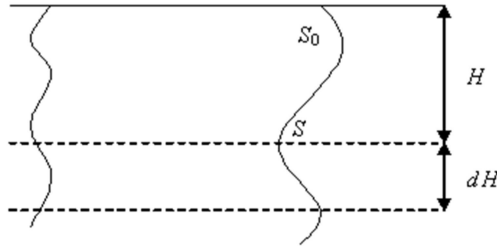


Рис. 2. К расчету зависимости коэффициента поверхностного ДДШ от толщины пленки.

$$dF(\vartheta) = -kF(\vartheta)dH. \quad (4)$$

Интегрируя выражение (4) в пределах от нуля до  $H$  и предполагая, что при  $H = 0$  параметр ориентационного порядка равен  $F_0(\vartheta)$ , можно получить выражение:

$$F(\vartheta) = F_0(\vartheta)e^{-kH}. \quad (5)$$

Видно, что при  $H = k^{-1}$  параметр ориентационного порядка уменьшается в  $e$  раз. Расстояние от поверхности  $H_0$ , где  $F(\vartheta)$  уменьшается в  $e$  раз, можно назвать эффективной толщиной анизотропного поверхностного слоя, т.е.

$$F(\vartheta) = F_0(\vartheta)e^{-H_0/H}. \quad (6)$$

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

$$\begin{aligned} B &= -\frac{\rho N_{Ac}(a_{||} - a_{\perp})}{M_0 n^3 \lambda} \times \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 \times F_0(\vartheta) H_0 (1 - e^{-H_0/H}) = \\ &= B_0 (1 - e^{-H_0/H}). \end{aligned} \quad (7)$$

Видно, что при  $H/H_0 \ll 1$  величина  $B \sim F_0(\vartheta)H$ , а при  $H \rightarrow \infty$  принимает максимальное значение  $B = B_0 \sim F_0(\vartheta)H_0$ .

Аппроксимация экспериментальных значений зависимостью (7) позволяет определить параметры  $F_0(\vartheta)$  и  $H_0$ .

### Эквивалентный поверхностный слой

Для количественной оценки упорядоченности цепных молекул относительно поверхности полимерных пленок помимо эффективной толщины поверхностного слоя  $H_0$  целесообразно ввести понятие эквивалентного поверхностного слоя  $H_{\text{экв}}$ . Предположим, что в поверхностном слое полимера сохраняется однородная упорядоченность в расположении молекулярных цепей до глубины  $H_{\text{экв}}$ , после чего упорядоченность полностью исчезает. Чтобы получить значение толщины такого эквивалентного слоя, нужно в формулу (3) подставить значение параметра ориентационного порядка  $F(\vartheta) = 0.5$ , соответствующее полному плоскостному порядку. Тогда

$$H_{\text{экв}} = \frac{2Bn^3\lambda}{\rho N_A c} \times \frac{M_0}{(a_{\parallel} - a_{\perp})} \times \left( \frac{3}{n^2 + 2} \right)^2 \quad (8)$$

### Сравнение с экспериментом

Экспериментальные зависимости  $B$  от  $H$  и использование формул (7) и (8) позволяют определить эффективную и эквивалентную толщину оптически анизотропных поверхностных слоев. На рис. 3-6 представлены экспериментальные зависимости  $B$  от  $H$  ряда полимеров.

На рис.3 представлена зависимость коэффициента поверхностного ДЛП  $B$  от толщины пленок  $H$  для нативной (кривая 1) и денатурированной (кривая 2) ДНК. [15-16]

Из рис.4 видно, что коэффициент  $B$  достигает насыщения с ростом толщины пленок ГПМЦ [17]. Для пленок МЦ не удалось достигнуть насыщения при измерении ДЛП из-за сильного рассеяния света на толстых пленках.

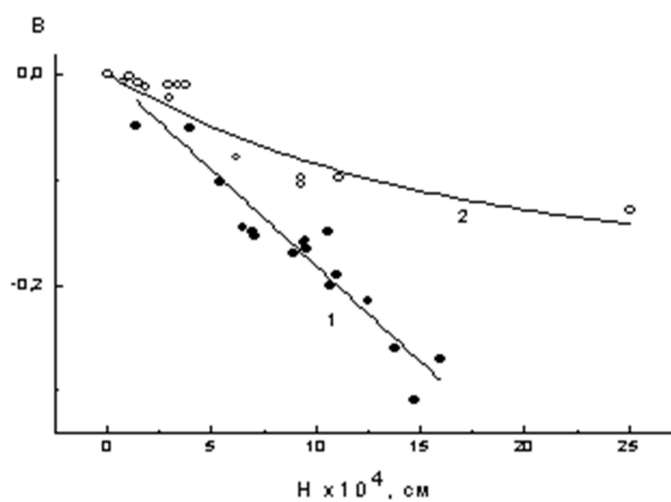


Рис. 3. Зависимость коэффициента поверхностного ДЛШ величины  $B$  от толщины пленок  $H$  для нативной (кривая 1) и денатурированной (кривая 2) ДНК.

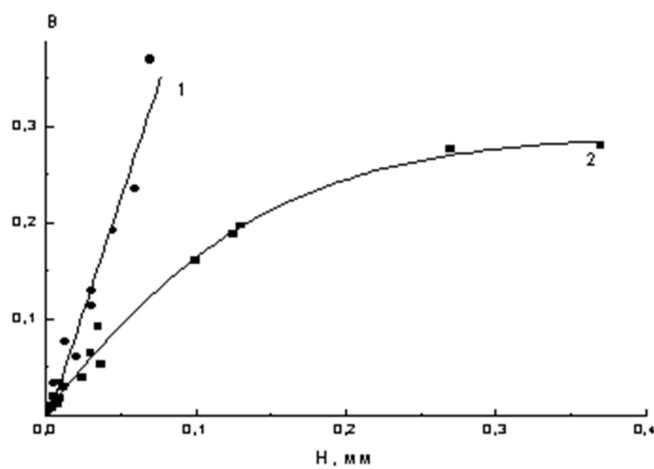


Рис. 4. Зависимость коэффициента поверхностного ДЛШ величины  $B$  от толщины пленок  $H$  метилцеллюлозы МЦ (1) и гидроксипропилметилцеллюлозы ГПМЦ(2).

На рис.5 представлены зависимости коэффициента поверхностного ДЛП пленок полистирола от толщины. Номера кривых соответствуют номерам фракций, разной молекулярной массы. Видно, что кривые практически не зависят от молекулярной массы фракций полистирола [18].

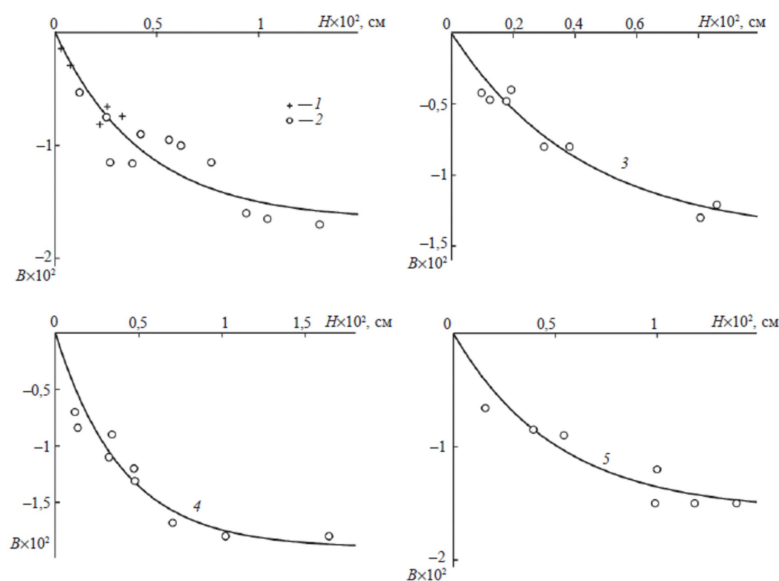


Рис. 5. Зависимости коэффициента поверхностного ДЛП пленок полистирола от толщины. Номера кривых соответствуют номерам фракций, разной молекулярной массы.

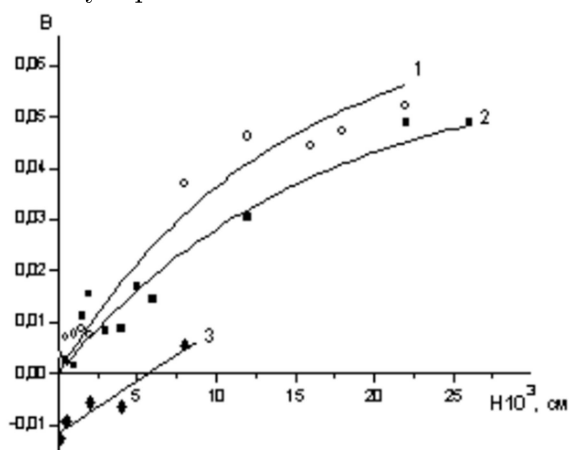


Рис. 6. Зависимость коэффициента поверхностного ДЛП  $B$  пленок ПСИ-2 (кривая 1), ПСИ-20 (кривая 2) на стеклянной подложке и ПСИ-20 (кривая 3) на золотой подложке.



Рис.6 иллюстрирует экспериментальные зависимости  $V$  от  $H$  пленок полисилоксанимидов (ПСИ-2 и ПСИ-20), от толщины  $H$  на стеклянных подложках и пленок ПСИ-20 на золотых подложках. Два образца ПСИ различаются содержанием звеньев диметилсилоксана (ДМС) в цепи. Представленные зависимости показывают, что на поведение ДЛП оказывает влияния подложки [19].

Таблица

Основные параметры пленок исследованных полимеров

полимер	$V$	$F_o(\vartheta)$	$H_{\text{экв}}, 10^3, \text{ см}$	$H_o, 10^3, \text{ см}$
ДНК нат.	$\sim 0.45$	-0.5	$\sim 1.5$	$>1.6$
ДНК денат.	0.2	-0.3	0.63	1.4
ГГПМЦ4	0.3	-0.18	5.1	40
полистирол	$-1.8 \cdot 10^2$	-0.016	0.10	3.6
ПСИ-2	0.06	0.008	0.14	27
ПСИ-20	0.04	-0.006	0.11	32

В таблице представлены значения эффективной  $H_c$  и эквивалентной  $H_{\text{экв}}$  толщин анизотропных поверхностных слоев для исследованных полимеров.

Полученные результаты показывают, что при исследовании различных свойств тонких пленок и волокон необходимо учитывать масштабный эффект, проявляющийся в результате того, что свойства веществ в поверхностных слоях могут существенным образом отличаться от свойств этих веществ в объеме.

## Литература

1. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 344 с.
2. Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. ДАН СССР. 1982. – Т. 268. – № 5. – С. 1139–1141.
3. Русанов А.Н. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
4. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 259 с.

5. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979. 248 с.
6. Грищенко А.Е., Ручин А.Е., Королева С.Г., Сказка В.С., Богданова Л.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. *ДАН АН СССР*. 1983. – Т. 269. – №6. – С. 1384–1386.
7. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклообразное состояние полимеров. Л.: Химия, 1987. 190 с.
8. Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. *Успехи физ. наук*. 1997. – Т. 167. – № 3. – С. 269–285.
9. Иевлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А. Стеклование полимеров. М.: Металлургия, 1988. 192 с.
10. Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988. 189 с.
11. Stein R.S. *J. Pol. Sci.* 1957. – Vol. 24. – P. 383–386.
12. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. *Высокомолек. соед.* 1976. – Сер. А. – Т. 18. – № 7. – С. 1628–1634.
13. Mc. Nally J.G., Sheppard S.E. *J. Phys. Chem.* 1930. – Т. 34. – P. 165–188.
14. Грищенко А. Е., Павлов Г. М., Вихорева Г.А. *Высокомолек. соед.* 1999. – Сер. Б. – Т. 41. – № 8. – С. 1347–1350.
15. Грищенко А.Е., Цыбра М.А., Юмагужин Г. К. *Высокомолек. соед.* 2003. – Сер. А. – Т. 45. № 7. – С. 1104–1108.
16. Грищенко А.Е., Кононов А.Е., Наумова Л.В., Касьяненко Н.А., Дрибинский Б.А. *Высокомолек. соед.* 2010. – Сер. А. – Т. 52. – № 1. – С. 47–52.
17. Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Бушнева Л.П. *Высокомолек. соед.* 2008. – Сер. Б. – Т. 50. – №1. – С. 141–146.
18. Грищенко А.Е., Михайлова Н.А., Кононов А.И., Рудакова Т.В., Мельников А.Б. *Оптический журнал*. 2009. – Т. 76. – № 3. – С. 65–68.

19. Грищенко А.Е., Худякова О.В., Михайлова Н.А., Губарев А.С., Ионов А.Н., Николаева М.Н., Светличный В.М. *Высокомолек. соед.* 2007. – Сер.А. – Т.49. – № 5. – С. 813– 819.

### Summary

**Gryshchenko A.E., Kononov A.I., Mikhailova N.A.** Study the scale effect by the birefringence method.

Studied by the birefringency method are the properties of surface layers of some polymers of various molecular composition. It was shown that surface layers are characterized with orientational order of chain-like molecules in the films. The thicknesses of optically anisotropic surface layers are shown to be in the range of 10-400 micrometers. It was concluded that the observed "scale" effect should be taken into account in the studies of thin films properties. Such the effect results from the fact that the surface layers properties differ significantly from those ones in bulk volume.

*Сыктывкарский университет*

*Поступила 15.10.2010*