

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Ориентационный порядок в поверхностных слоях полимерных материалов

А.Е. Грищенко, А.Н. Черкасов

Обзор содержит наиболее важные сведения о структуре и оптической анизотропии поверхностных слоев полимеров, а также и кинетике их формирования, полученные с помощью метода двойного лучепреломления (ДЛП).

PACS numbers: 36.20.-r, 68.65.+g, 78.20.Fm, 78.66.-w

Содержание

1. Введение (269).
 2. Основы теории и техники изучения поверхностного двойного лучепреломления (270).
 - 2.1. Теория поверхностного двойного лучепреломления в полимерных пленках.
 - 2.2. Типы ориентационного порядка в поверхностных слоях.
 - 2.3. Некоторые вопросы экспериментальной техники.
 3. Оптическая анизотропия и структура поверхностных слоев (272).
 - 3.1. Ориентационный порядок в поверхностных слоях аморфных полимеров.
 - 3.2. Распределение ориентационного порядка по толщине пленки.
 - 3.3. Эквивалентный поверхностный слой.
 - 3.4. Влияние подложки на оптические свойства поверхностных слоев поли-пара-ксилена.
 4. Свойства и структура поверхностных слоев эпоксидных сетчатых полимеров (275).
 - 4.1. Толщина и характер ориентации поверхностных слоев.
 - 4.2. Роль кинетических эффектов в формировании поверхностной анизотропии.
 5. Особенности формирования поверхностных слоев блок-сополимеров (277).
 - 5.1. Оптические свойства поверхностных слоев полиэфиромочевино-уретанов.
 - 5.2. Некоторые особенности поверхностных свойств двухкомпонентных сополимеров.
 - 5.3. Методы формирования поверхностных слоев.
 6. Ориентационные эффекты, возникающие при формировании полимерных мембран из растворов (281).
 - 6.1. Общие сведения.
 - 6.2. Применение метода наклонного луча к исследованию структуры мембран и кинетики их формирования.
 - 6.3. Ориентационная упорядоченность структуры полимерных мембран.
 7. Заключение (284).
- Список литературы (285).

1. Введение

Исследование механических свойств различных веществ показывает, что количественные характеристики, описывающие основные параметры этих веществ, 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 — уменьшением толщины) вклад поверхностных слоев в суммарную характеристику образца возрастает и усредненные характеристики физических свойств веществ изменяются. Это явление получило наименование масштабного (или размерного) эффекта [1–12].

Естественно, что подобного рода явления проявляются и при исследовании полимерных тел, так как свойства поверхностных слоев полимеров определяют многие макроскопические свойства полимерных материалов.

К поверхностным свойствам следует отнести как химический состав поверхности, так и ее физическую структуру, включая ориентационный порядок полимерных цепей. Под поверхностными слоями обычно подразумевают 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 [7].

Поверхностные свойства полимерных систем формируются благодаря стремлению системы к минимуму межфазной энергии и зависят от подвижности молекулярных цепей [13, 14]. Толщина слоя материала с измененными по сравнению с объемом свойствами зависит от способа формирования поверхности и может быть весьма различной.

Следует отметить, что для изучения поверхностных свойств различных веществ, в том числе и полимеров, не существует универсального метода, позволяющего получить надежные характеристики поверхностных слоев различного химического строения и различной толщины. Использование отдельных физических методов

А.Е. Грищенко. Санкт-Петербургский государственный университет, 198904 Петродворец, Санкт-Петербург
А.Н. Черкасов. ГОСНИИ особо чистых биопрепаратов, 197110 Санкт-Петербург, ул. Пудожская 7, Россия

Статья поступила 21 марта 1994 г., после доработки 4 ноября 1996 г.

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 об ориентации анизотропных элементов полимерных цепей в поверхностных слоях, является метод двойного лучепреломления (ДЛП) при прохождении поляризованного света через пленку под углом к поверхности, отличным от нормального [9, 15]. Так, еще в 1930 г. Мак Нелли и Шеппард [16] обнаружили, что ацетатцеллюлозные пленки, оптически изотропные при нормальном падении луча света на их поверхность, обнаруживают двойное лучепреломление при наклонном прохождении луча. Позднее Штейн [15] 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. А.Н. Черкасовым с соавторами [9] метод наклонного прохождения луча Штейна был модифицирован таким образом, что позволил получить более подробную информацию об ориентационной упорядоченности в полимерных образцах. В принципе, метод ДЛП позволяет прозондировать оптическую анизотропию поверхностных слоев в широком диапазоне толщин, что выгодно отличает его от других методов [9, 10].

Наиболее интересными задачами, которые могут быть разрешены с помощью метода ДЛП под углом, являются определение толщин оптически анизотропных поверхностных слоев, выяснение причин планарной или гомеотропной ориентации молекулярных цепей относительно поверхности пленок, исследование кинетики формирования ориентационного порядка и влияние на эти процессы подложки, влияние химической структуры молекулярных сеток на свойства поверхностных слоев.

Настоящий обзор содержит наиболее важные сведения о структуре и оптической анизотропии поверхностных слоев полимеров, а также о кинетике их формирования.

2. Основы теории и техники изучения поверхностного двойного лучепреломления

2.1. Теория поверхностного двойного лучепреломления в полимерных пленках

Пусть поверхность пленки (x, y) ориентирована вертикально (y — вертикальная ось), а падающий луч лежит в горизонтальной плоскости (x, z) и поляризован под углом $\pi/4$ к вертикали (рис. 1). Разность поляризуемостей анизотропных элементов цепи $\Delta_{\gamma\vartheta}$ вдоль вертикальной и горизонтальной осей в плоскости, нормальной падающему лучу, обусловит двойное лучепреломление. Искомая разность поляризуемостей является функцией полярного угла ϑ и азимутального угла γ ориентации элементов цепи, отсчитываемых соответственно от осей z и x . Нетрудно показать, что выражение для $\Delta_{\gamma\vartheta}$ будет иметь вид [9, 15]

$$\Delta_{\gamma\vartheta} = (a_{\parallel} - a_{\perp}) [\sin^2 \vartheta (\sin^2 \gamma + \sin^2 \beta - \cos^2 \gamma \cos^2 \beta) - \sin^2 \beta], \quad (1)$$

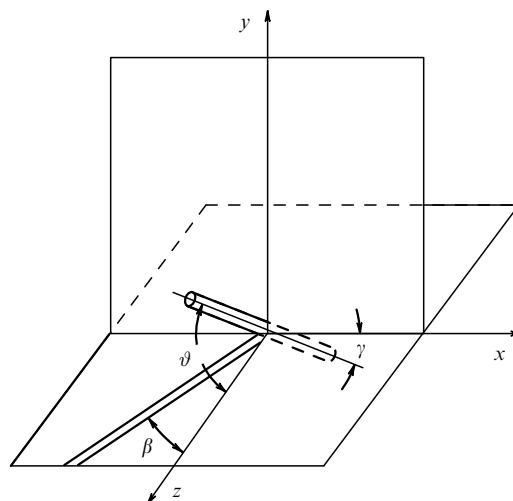


Рис. 1. Прохождение луча через полимерную пленку (пояснения в тексте).

где $a_{\parallel} - a_{\perp}$ — разность главных поляризуемостей анизотропного элемента цепи, β — угол падения плоскополяризованного света на исследуемую пленку. В качестве анизотропного элемента естественно выбрать мономерное звено.

Удельную поляризуемость P_H можно найти, интегрируя выражение (1) по углам γ и ϑ и приведя результат к единице объема. При этом подразумевается, что распределения ориентаций мономеров по углам γ и ϑ являются независимыми. Распределение по углу γ будет равномерным (плотность вероятности $f(\gamma) = \pi/2$), поскольку при нормальном падении луча ($\beta = 0$) пленка не проявляет оптической анизотропии:

$$P_H = -N_0(a_{\parallel} - a_{\perp}) \sin^2 \beta \int_0^{\pi} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) f_H(\vartheta) d\vartheta, \quad (2)$$

где N_0 — число мономеров в единице объема, P_H и $f_H(\vartheta)$ — поляризуемость и плотность распределения по углу ϑ в слое dH соответственно.

Используя соотношение Лорентца — Лоренца, можно определить разность фаз δ :

$$\delta = -\frac{2\pi}{\lambda \bar{n}} \left(\frac{\bar{n}^2 + 2}{3} \right)^2 N_0(a_{\parallel} - a_{\perp}) \sin^2 \beta \times \int_0^{\pi} \int_0^H \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) f_H(\vartheta) d\vartheta dH, \quad (3)$$

где $\bar{n}$ — средняя величина показателя преломления полимера, H — толщина пленки, λ — длина волны падающего света.

Заменяя угол прохождения луча β на угол падения i и используя выражение для фактора ориентационной упорядоченности S

$$S = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \vartheta} - 1) = \frac{1}{H} \int_0^{\pi} \int_0^H \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) f_H(\vartheta) d\vartheta dH, \quad (4)$$

можно записать выражение (3) в следующем виде:

$$\delta = -\frac{\pi}{\lambda \bar{n}^3} \left(\frac{\bar{n}^2 + 2}{3} \right)^2 N_0(a_{\parallel} - a_{\perp}) S H (1 - \cos 2i). \quad (5)$$

Формула (5) является общим выражением для зависимости двойного лучепреломления от угла падения луча на поверхность пленки.

Если в пленке отсутствует преимущественная ориентация молекулярных цепей ($\cos^2 \vartheta = 1/3$, $S = 0$), пленка будет изотропной при любом угле падения. Если в пленке имеется упорядоченность молекулярных цепей ($S \neq 0$), то при прохождении луча перпендикулярно ее поверхности пленка будет казаться оптически изотропной, но как только луч отклонится от перпендикуляра, в пленке возникает двойное лучепреломление с разностью фаз

$$\delta = B(1 - \cos 2i). \quad (6)$$

Коэффициент пропорциональности

$$B = -\frac{\pi N_0 H(a_{\parallel} - a_{\perp})}{\bar{n}^3 \lambda} \left(\frac{\bar{n}^2 + 2}{3} \right)^2 S, \quad (7)$$

равный разности фаз, возникающей в пленке при прохождении луча под углом $\pi/4$ к поверхности, связан как с оптическими свойствами молекулярных цепей, так и с их ориентационной упорядоченностью.

2.2. Типы ориентационного порядка в поверхностных слоях

Количественной мерой ориентационной упорядоченности элементов структуры цепной молекулы относительно поверхности пленки может служить параметр порядка $S_{\alpha\beta}$, который в общем случае может быть выражен в виде симметричного диагонального тензора порядка. Элементы $S_{\alpha\beta}$ являются средними по времени величинами направляющих косинусов l_{α} осей молекулы x, y, z относительно выбранной оси. В нашем случае этой осью может служить нормаль к поверхности пленки.

Элементы тензора порядка могут быть выражены следующим образом [17–19]:

$$S_{\alpha\beta} = \left\langle \frac{1}{2} (l_{\alpha} l_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}) \right\rangle. \quad (8)$$

Здесь $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера, $\alpha\beta = x, y, z$. Для аксиально-симметричных молекул число элементов тензора сводится к одному

$$S_{zz} = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1) \right\rangle. \quad (9)$$

Поскольку при нормальном падении луча на поверхность полимерной пленки двойное лучепреломление в ней отсутствует, упорядоченность в расположении молекулярных цепей в поверхностных слоях должна подчиняться условию равномерного распределения фрагментов цепей по азимутальному углу γ (см. рис. 1). Этому

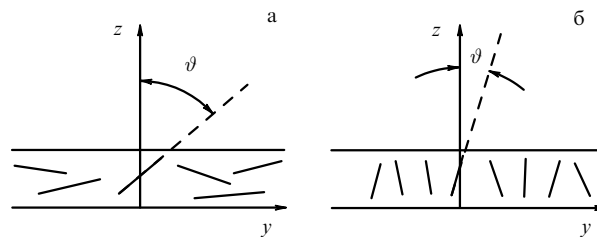


Рис. 2. Возможные типы упорядоченности в поверхностных слоях полимерных пленок, вызывающие двойное лучепреломление: (а) плоскостная упорядоченность; (б) нормальная упорядоченность.

условию могут отвечать два типа упорядоченности в поверхностных слоях (рис. 2). Это, во-первых, плоская упорядоченность, выражающаяся в расположении элементов цепей преимущественно в плоскостях, параллельных поверхности пленки (рис. 2а), и, во-вторых, нормальная упорядоченность, когда молекулярные цепи расположены в среднем нормально (перпендикулярно) поверхности пленки (рис. 2б). В обоих случаях при нормальном падении луча пленка будет вести себя как оптически изотропная, а при отклонении луча от нормали в ней будет происходить двойное лучепреломление, пропорциональное по абсолютной величине переменной $1 - \cos 2i$. Однако знак возникающего при этом двойного лучепреломления будет различным, что позволяет определить тип упорядоченности поверхностного слоя. Нетрудно видеть, что в случае, когда цепи ориентированы в плоскости поверхности пленки, т.е. $123^\circ > \vartheta > 57^\circ$, то параметр ориентационного порядка (9) $S < 0$ ($S = -1/2$ при полной плоскостной упорядоченности). А в том случае, когда цепи расположены нормально к поверхности ($57^\circ > \vartheta > -57^\circ$), параметр ориентационного порядка $S > 0$, достигая единицы при полной нормальной упорядоченности.

2.3. Некоторые вопросы экспериментальной техники

Измерения двойного лучепреломления осуществляются с использованием известных стандартных схем с визуальной или фотоэлектрической системой регистрации величины оптической разности фаз [20, 21]. На рисунке 3 представлена одна из таких схем. Исследуемая пленка фиксируется на поворотном круге, ось которого расположена вертикально и лежит в плоскости пленки. Пленка помещается между скрещенными поляризационными призмами Π и A (Π — поляризатор, A — анализатор). Плоскость поляризации составляет угол 45° с вертикалью. С помощью конденсора O_1 нить лампы накаливания фокусируется на полимерную пленку. Тонкая линза O_2 проецирует изображение нити лампы на

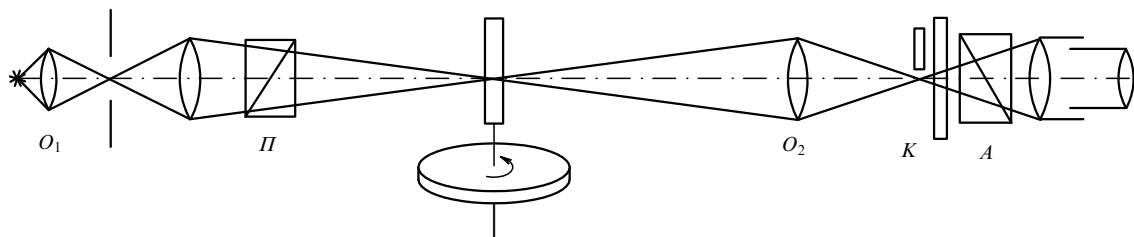


Рис. 3. Схема установки для наблюдения двойного лучепреломления (пояснения в тексте).

Таблица 1. Основные характеристики исследованных полимеров

Обра- зец	Наименование полимера*	$B \times 10^2$	$(a_{\parallel} - a_{\perp}) \times 10^{31}, \text{м}^3$	$M \times 10^{-4}, \text{г моль}^{-1}$	$A \times 10^{10}, \text{м}$	$H_0 \times 10^7, \text{м}$
1.	Полистирол	-2,1	-18	175	20	12
2.	Полиметилметакрилат	-0,15	-1,4	20	15	9
3.	Циклолинейный полифенилсилсесквиоксан	-21	-26	50	140	200
4.	Поли- α -метилстирол	-7,8	-20	50	23	44
5.	Этилцеллюлоза (2,5)	6,6	20	4	200	70
6.	Монофенилацетат целлюлозы (2,0)	6,6	9	33	260	170
7.	Дифенилацетат целлюлозы (1,5)	9,9	40	22	180	90
8.	Фенилкарбонат целлюлозы (2,3)	-7,4	-26	15	210	120
9.	Полициклогексилметакрилат	-0,05	5	—	—	—
10.	Ацетат целлюлозы (2,5)	1,8	—	70	—	—
11.	Ацетобутират целлюлозы (2,3)	2,7	—	4	—	—
12.	Полиимид ПМ	55	160	—	20	200
13.	Стекло	0	—	—	—	—

* В скобках приведены степени замещения.

полутеневую пластинку, являющуюся частью полутеневого компенсатора Брейса (K). Зрительная труба фокусируется на полутень. Компенсатор Брейса состоит из тонкой слюдяной пластинки, укрепленной на лимбе, и тонкой полутеневой пластинки, покрывающей половину поля зрения. Толщина компенсатора выбирается в зависимости от величины измеряемого ДЛП и обычно лежит в диапазоне от $0,01\lambda$ до $0,1\lambda$. Оптическая разность фаз δ , создаваемая полимерной пленкой, определяется установкой компенсатора (вращением лимба) в положение равной освещенности двух половин поля зрения (полутеневой азимут). При небольших значениях разности фаз δ_0 , создаваемой компенсатором, можно записать

$$\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\varphi, \quad (10)$$

где $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$ — разность отсчетов компенсатора при расположении исследуемой пленки под углом к оптической оси и при нормальном падении поляризованного луча на пленку.

Объектами исследования служат пленки полимеров различного химического строения. Пленки готовят выпариванием растворов на различных подложках. В некоторых случаях синтез полимерной молекулярной сетки осуществлялся в зазоре, образованном двумя параллельными пластинами из стекла или других материалов.

На рисунке 4а представлены типичные экспериментальные зависимости разности фаз δ от угла падения луча i на поверхность полимерной пленки для некоторых исследованных полимеров.

Для определения коэффициентов поверхностного ДЛП зависимости рис. 4а нужно представить в виде прямых, отложив значения δ от $1 - \cos 2i$. Видно, что в соответствии с формулой (6), названные зависимости имеют вид прямых, по наклону которых можно определить значение и знак коэффициента поверхностного ДЛП. Значения коэффициентов B , определенные по наклону прямых рис. 4б, представлены в табл. 1.

3. Оптическая анизотропия и структура поверхностных слоев

3.1. Ориентационный порядок в поверхностных слоях аморфных полимеров

Как видно из формулы (7), в случае плоскостной упорядоченности знак B должен совпадать со знаком анизо-

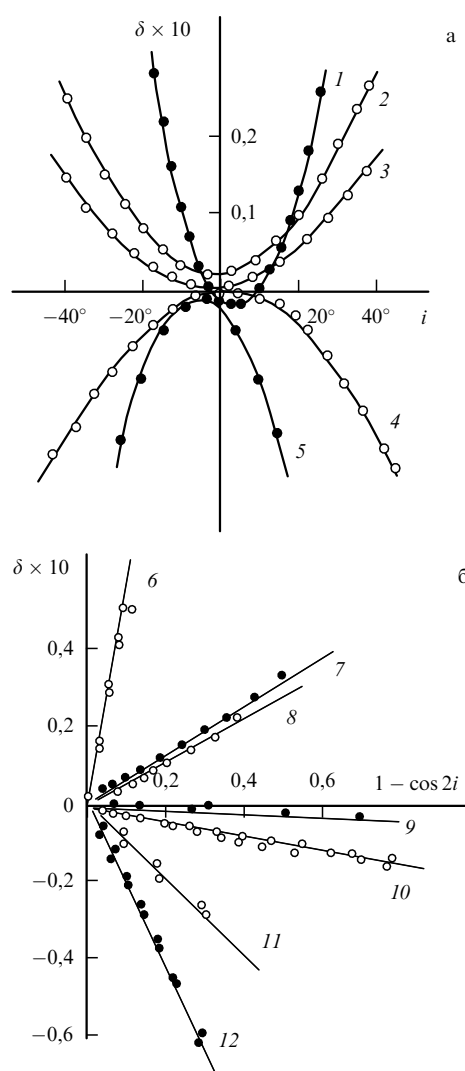


Рис. 4. Зависимость оптической разности фаз δ от угла падения луча i (а) и $1 - \cos 2i$ (б): 1 — дифенилацетат целлюлозы (ДФАЦ); 2 — ацетобутират целлюлозы (АЦБЦ); 3 — ацетат целлюлозы (АЦ); 4 — ПС; 5 — фенилкарбонат целлюлозы (ФКЦ); 6 — полиимид (ПМ); 7 — этилцеллюлоза (ЭЦ); 8 — монофенилацетат целлюлозы (МФАЦ); 9 — полициклогексилметакрилат (ПЦГМА); 10 — ПММА; 11 — поли- α -метилстирол (П- α -МС); 12 — циклолинейный полифенилсилсесквиоксан (ЦЛФС).

тропии поляризуемости $a_{\parallel} - a_{\perp}$ элемента структуры цепной молекулы, а при нормальной упорядоченности знаки B и $a_{\parallel} - a_{\perp}$ должны быть противоположными.

Из сравнения коэффициентов B , приведенных в табл. 1, со значениями $a_{\parallel} - a_{\perp}$ можно сделать вывод, что пленки аморфных полимеров, представленных в табл. 1, имеют планарную упорядоченность молекулярных цепей в поверхностных слоях, характерную для холестерических жидких кристаллов.

Здесь следует иметь в виду, что значения $a_{\parallel} - a_{\perp}$, приведенные в таблице, определены по значениям сегментной анизотропии $\alpha_1 - \alpha_2$, измеренной в растворах, и могут различаться по знаку с аналогичными величинами, определенными из исследований того же полимера в блоке [20–22]. Эти эффекты могут проявиться, когда значения $a_{\parallel} - a_{\perp}$ малы по абсолютной величине. Так, например, на рис. 4б приведена кривая 10 зависимости δ от $1 - \cos 2i$ для образца атактического полиметилметакрилата (ПММА). Как видно, пленке ПММА соответствует отрицательное поверхностное двойное лучепреломление, которое совпадает по знаку с сегментной анизотропией, измеренной в блоке вблизи температуры стеклования [22], в то время как в растворе сегментная анизотропия ПММА положительна [21]. По-видимому, аналогичная ситуация имеет место для образца полицилгексилметакрилата (ПЦГМА) (кривая 9 на рис. 4б).

3.2. Распределение ориентационного порядка по толщине пленки

Важным вопросом при изучении спонтанной ориентации молекулярных цепей в полимерных пленках является вопрос о локализации упорядоченного слоя, т.е. локализована ли упорядоченность только в поверхностном слое или она распределена по толщине пленок равномерно. Этот вопрос решается исследованием наборов пленок разной толщины. Из рисунка 5 видно, что нет существенной зависимости ДЛП от толщины пленок, если толщина имеет относительно большие размеры. Из этого факта можно сделать вывод, что ориентационная упорядоченность молекулярных цепей сосредоточена в

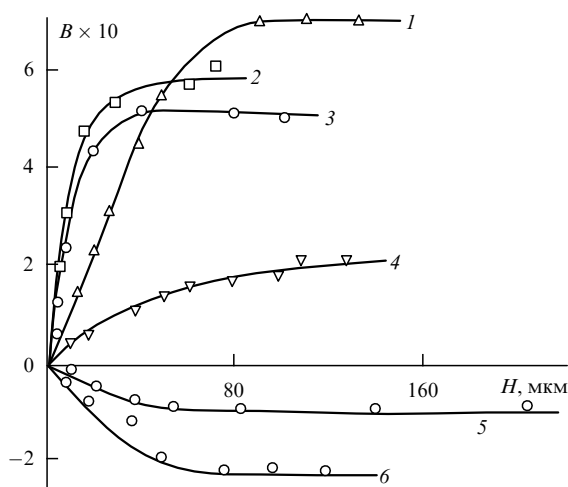


Рис. 5. Зависимость коэффициента двойного лучепреломления B от толщины H полимерной пленки: 1 — ацетат целлюлозы; 2 — полиамидоимид; 3 — полиимид; 4 — пленка из ацетата целлюлозы, полученная на поверхности ртути (масштаб оси ординат увеличен в 10 раз); 5 — полистирол (масштаб увеличен в 5 раз); 6 — ЦЛФС.

поверхностных слоях исследуемых пленок. Для очень тонких пленок наблюдается падение ДЛП с уменьшением толщины.

Чтобы получить вид распределения упорядоченности молекулярных цепей по толщине пленки, можно воспользоваться зависимостями коэффициента B от H (см. рис. 5). Дифференцируя выражение (7) по H и используя формулу (4), можно получить

$$S(H) = \frac{d}{dH} \int_0^H S_H dH = - \left(\frac{3}{\bar{n}^2 + 2} \right)^2 \frac{\bar{n}^3 \lambda}{N_0(a_{\parallel} - a_{\perp})} \frac{dB}{dH}. \quad (11)$$

Из формулы (11) видно, что с точностью до постоянного множителя зависимость фактора упорядоченности от толщины пленки совпадает с производной зависимости B от H . На рисунке 6 представлены полученные таким образом распределения фактора порядка в пленках ПМ, ПС, ЦЛФС и полиамидоимида. Видно, что упорядоченность в пленках полимеров характеризуется отрицательными значениями параметра S и проявляется на расстояниях до 10^2 мкм от поверхностей, контактирующих с подложкой. Последнее утверждение иллюстрируется рис. 7, на котором приведена микрофотография в

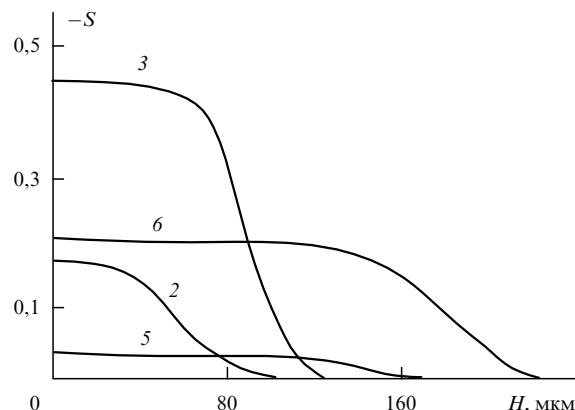


Рис. 6. Распределение ориентационной упорядоченности по толщине полимерных пленок. Обозначения совпадают с рис. 5.

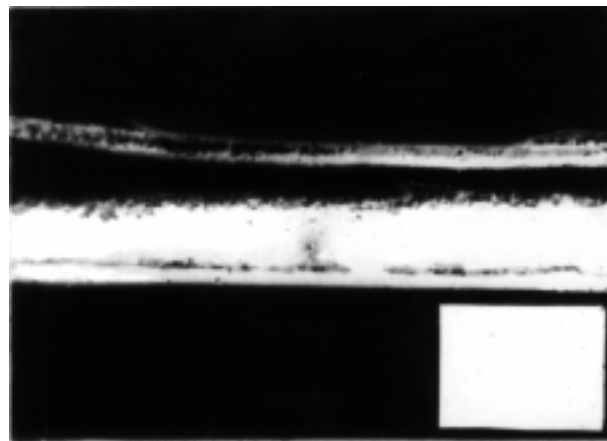


Рис. 7. Микрофотография тонкого среза ацетатцеллюлозной пленки в скрещенных николях.

скрещенных николях тонкого поперечного среза ацетат-целлюлозной пленки. Толщина ориентированного (просветленного) слоя у нижней поверхности составляет порядка 100 мкм, что хорошо согласуется с данными рис. 5 (кривая 1) (насыщение кривой $B(H)$ для АЦ пленки наступает при $H \approx 80$ мкм).

Обращает на себя внимание высокая степень порядка в пленках ПМ (кривая 3 на рис. 6), свидетельствующая о почти полной планарной ориентации молекул этого полимера в поверхностных слоях.

3.3. Эквивалентный поверхностный слой

Определение распределения ориентационного порядка по толщине полимерной пленки с использованием уравнения (11) проводят по данным измерений ДЛП серии пленок различной толщины. Такой способ является достаточно трудоемким, и поэтому для оценки ориентационной упорядоченности полимеров можно рекомендовать понятие эквивалентного поверхностного слоя.

Предположим, что в поверхностном слое полимера сохраняется полная плоскостная упорядоченность в расположении молекулярных цепей до глубины H_0 , после чего упорядоченность полностью исчезает. Чтобы получить значение толщины такого эквивалентного слоя, нужно в формулу (7) подставить значение параметра порядка $S = -0,5$, соответствующее полному плоскостному порядку,

$$H_0 = \frac{2B\bar{n}^3\lambda}{N_0\pi(a_{\parallel} - a_{\perp})} \left(\frac{3}{\bar{n}^2 + 2} \right)^2. \quad (12)$$

В таблице 1 приведены значения H_0 , вычисленные по формуле (12).

Поскольку в реальных полимерных пленках упорядоченность молекулярных цепей является неполной (см. рис. 6), следует иметь в виду, что полученные значения H_0 есть не что иное, как минимальная оценка толщины анизотропного поверхностного слоя. Однако полученные значения H_0 являются чрезвычайно высокими, соответствуя параллельной укладке десятков тысяч молекулярных цепей.

Обсудим некоторые возможные причины такого рода эффектов. Во-первых, можно предполагать, что плоскостная укладка молекулярных цепей в пленках обусловлена ориентирующим действием поверхности подложки. При этом ориентация может происходить за счет чисто стерических причин, т.е. сегменты макромолекул, сорбированные поверхностью, имеют плоскостную ориентацию, которая убывает из-за гибкости цепей. Нетрудно видеть, что толщина упорядоченного слоя в этом случае должна быть соизмерима с длиной сегмента A .

Однако, если сравнить оценочные значения H_0 (табл. 1) с длинами сегментов, то окажется, что эти значения превосходят величины A на 3–4 порядка.

Другим объяснением наблюдаемых эффектов является предположение о взаимодействии полимерных молекул с твердой поверхностью, передающимся в глубь полимерного раствора и ориентирующим полимерные цепи в процессе получения пленок. В ряде работ [23–25], в частности, предполагается, что в качестве такого взаимодействия выступает адсорбция полимерных молекул на твердых поверхностях подложки. Однако исследование полимерных растворов при наклонном прохождении луча не обнаружило сколько-нибудь заметного

двойного лучепреломления, что говорит об отсутствии макроскопически ощутимой адсорбции полимера на подложке (см. раздел 6.2, рис. 22 и 23).

Каргиным, Козловым и др. [26, 27] была высказана мысль, что возникновение плоскостного порядка в пленках вызвано механическими напряжениями, возникающими в полимерном геле при удалении растворителя.

Так, в общем случае процесс пленкообразования описывается уравнением Максвелла

$$\frac{d\sigma}{dt} = E(c) \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\sigma}{\tau_0(c)},$$

где σ — напряжение, ε — деформация, $\tau_0(c)$ — время релаксации, $E(c)$ — модуль Юнга.

Концентрационные зависимости модуля Юнга и времени релаксации напряжений определяются вязкостью полимерных растворов. При достижении точки гелеобразования ($\tau_0 \rightarrow \infty$)

$$\frac{d\sigma}{dt} = E \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad \sigma = E\Delta V^{\beta},$$

где ΔV — изменение объема, а β — постоянная, характеризующая высокоэластические свойства полимерного студня.

Другими словами, возникновение напряжений в пленке обусловлено изменением объема при высыхании раствора в условиях адгезии к подложке.

Процесс ориентации полимера можно, по мнению авторов, наглядно представить в виде двух гипотетических этапов — изотропного сжатия объема раствора до конечного объема пленки и последующего двухосного растяжения этого объема до площади подложки.

3.4. Влияние подложки на оптические свойства поверхностных слоев поли-пара-ксилилена

Тонкие пленки поли-пара-ксилилена (ППК) были получены путем полимеризации из газовой фазы. В качестве исходного соединения использовали ди-пара-ксилилен. Полимеризация осуществлялась на стальной подложке и стекле [28].

В соответствии с теорией ДЛП величина поверхностного двойного лучепреломления B (7) оказалась пропорциональной толщине пленки H в области малых значений H . Зависимость B от H представлена на рис. 8. Видно, что толщина оптически анизотропного слоя ППК, по крайней мере, не меньше 10 мкм.

Для выяснения характера поверхностного ориентационного порядка необходимо оценить оптическую анизотропию мономерного звена ППК $\Delta a = a_{\parallel} - a_{\perp}$.

Для вычисления Δa сначала целесообразно определить разность главных поляризуемостей Δb мономерного звена ППК в осях (b_1, b_2) , так как в этих осях связи C–C образуют с направлением оси b_1 один и тот же угол $\varphi_1 = \vartheta/2$ и все связи C–H образуют угол $\varphi_2 = \pi/2$ (рис. 9). Величина Δb может быть определена по формуле

$$\Delta b = \Delta b^{\text{Ph}} + 3\Delta b^{\text{C-C}} F(\varphi_1) + 4\Delta b^{\text{C-H}} F(\varphi_2). \quad (13)$$

Здесь Δb^{Ph} — оптическая анизотропия фенильного радикала, $\Delta b^{\text{C-C}}$ и $\Delta b^{\text{C-H}}$ — оптическая анизотропия связей C–C и C–H, $F(\varphi_i)$ — функция ориентации связей C–C и C–H относительно оси (a_1, a_2) .

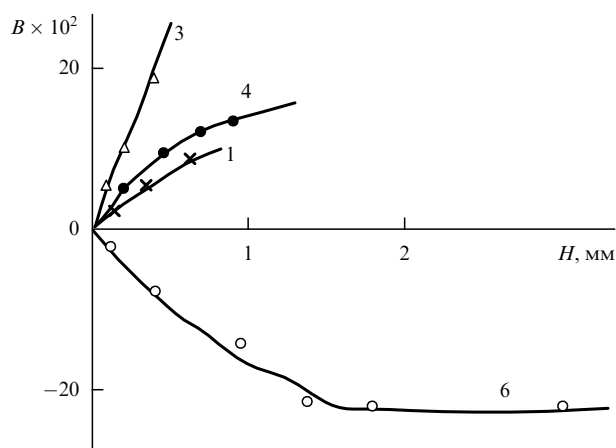


Рис. 10. Зависимость B от H . Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

гичные оценки, полученные для других полимеров (см. табл. 1).

Заметим, что перечисленные оценки толщины поверхностного анизотропного слоя хорошо коррелируют со значениями толщин поверхностных слоев с повышенной по сравнению с объемом плотностью, обусловленной диффузионным механизмом релаксации объема [12].

Для оценки характера ориентации цепей сетки были исследованы температурные зависимости коэффициента фотоупругости $\varepsilon = f(T)$ перечисленных полимеров [29]. На основании этих зависимостей были определены значения ε в высокоэластическом состоянии исследованных полимеров. Так, например, для образца 6 $\varepsilon = +2,0 \times 10^{-9} \text{ Па}^{-1}$.

Величина ε позволила оценить значение оптической анизотропии статистического сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$ ветвей исследованной молекулярной сетки по формуле Куна–Трелоара:

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2). \quad (15)$$

Значение $\alpha_1 - \alpha_2$, вычисленное по этой формуле, оказалось равным $+84 \times 10^{-31} \text{ м}^3$.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о характере ориентации ветвей исследованной сетки относительно поверхности пленки.

Поскольку экспериментальные значения B и $\alpha_1 - \alpha_2$ оказались положительными для образцов 2, 3 и 4, в соответствии с формулой (7) параметр $S < 0$. Из этого следует, что в поверхностном слое молекулярные фрагменты исследованных сеток ориентируются преимущественно параллельно поверхности пленок. Для образца 6 результаты оказались неожиданными. Из того факта, что $\alpha_1 - \alpha_2 > 0$, а $B < 0$ следует, что молекулярные цепи исследованной молекулярной сетки ориентируются преимущественно нормально относительно поверхности пленки. В качестве сшивающего агента при синтезе образца 6 использовался м-ФДА, обладающий большим дипольным моментом. Для выяснения вопроса о возможном влиянии дипольного момента на необычную ориентацию ветвей сетки относительно поверхности была синтезирована молекулярная сетка с использованием в качестве сшивающего агента пара-фенилендиамина (п-ФДА).

На рисунке 11 представлена зависимость δ от i образцов ДЭДФ, сшитых п-ФДА (кривые 1 — $H = 0,19 \times 10^{-3} \text{ м}$ и 2 — $H = 0,37 \times 10^{-3} \text{ м}$) и метафенилендиамина (м-ФДА) (кривая 3). Видно, что знак δ для эпоксидной смолы, сшитой м-ФДА, отрицательный, а в случае п-ФДА как сшивающего агента — положительный. Отсюда следует, что в первом случае межузловые цепи ориентируются преимущественно перпендикулярно поверхности пленки, а во втором случае — преимущественно параллельно поверхности пленки. Этот удивительный факт остается неясным. Можно лишь высказать гипотезу о важной роли геометрии узла сетки в упаковке цепей в более плотном поверхностном слое. Молекула м-ФДА обладает большим дипольным моментом, в то время как дипольный момент молекулы п-ФДА равен нулю.

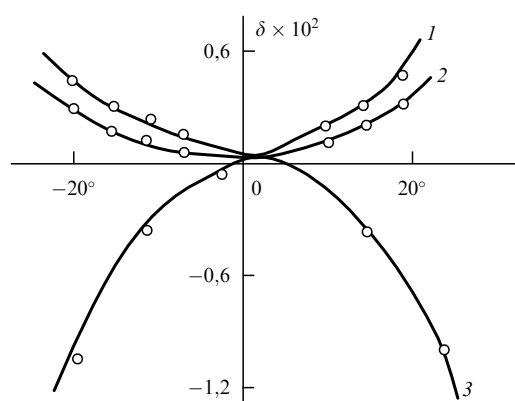


Рис. 11. Зависимость δ от i образцов ДЭДФ, сшитых пара-ФДА (кривые 1 — $H = 0,19 \times 10^{-3} \text{ м}$, 2 — $H = 0,37 \times 10^{-3} \text{ м}$) и мета-ФДА (кривая 3).

4.2. Роль кинетических эффектов в формировании поверхностной анизотропии

Сшитые полимерные системы (молекулярные сетки) являются удобными объектами для исследования температурных зависимостей физических свойств, так как эти образцы сохраняют свою форму вплоть до температур термического разложения. Именно поэтому для изучения роли кинетических эффектов были взяты полимерные композиции, описанные в предыдущем разделе [29].

Исследования методом ДЛП под углом показали, что оптическая анизотропия поверхностных слоев исчезает при закалке образцов (т.е. при нагревании до температур, превышающих температуру стеклования T_g , и быстром охлаждении). Кроме того, в работе [29] показано, что полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, также не обнаруживают поверхностной оптической анизотропии. Названные эффекты представляются очевидными и связаны с дезориентирующим влиянием теплового движения фрагментов цепных молекул и с "замораживанием" беспорядка в расположении молекулярных цепей при закалке образцов. Можно полагать, что формирование анизотропных свойств поверхностных слоев осуществляется в области температур стеклования. С этой целью в работе [29] были исследованы пленки (композиция 6), отоженные при $T = T_g + 5^\circ \text{C}$.

На рисунке 12 представлены зависимости δ от $1 - \cos 2i$ отоженных пленок примерно одинаковой

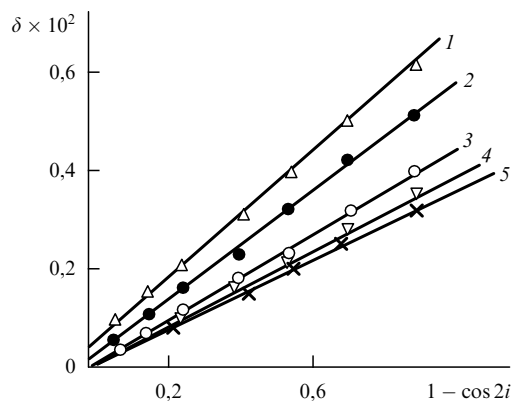


Рис. 12. Зависимость δ от $1 - \cos 2i$ для пленок образца 6 (табл. 2): $H = 75$ мкм (1), 90 (2), 100 (3 и 5) и 80 (4); продолжительность отжига пленок $t = 30$ ч (1), 24 (2), 12 (3), 6 (4) и 0 (5).

толщины образца 6, различающихся по продолжительности отжига. Видно, что с увеличением времени отжига эффекты, связанные с поверхностной оптической анизотропией, возрастают.

На рисунке 13 приведена зависимость B/H от длительности отжига t . Видно, что с увеличением времени отжига поверхностная оптическая анизотропия увеличивается. Последнее обстоятельство имеет принципиальное значение в решении вопроса о механизме формирования ориентационного порядка в поверхностных слоях.

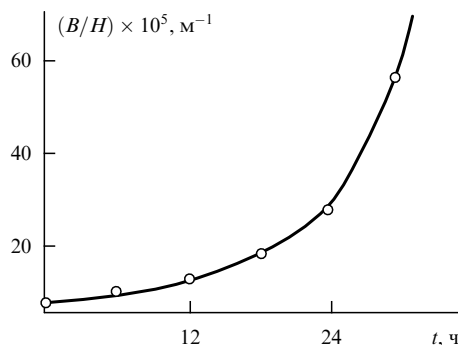


Рис. 13. Зависимость B/H от длительности отжига t пленок образца 6 (табл. 2).

В этих опытах влияние подложки было исключено (пленки находились в атмосферном воздухе).

Эксперименты, представленные на рис. 12 и 13, однозначно свидетельствуют о большой роли кинетических эффектов в создании градиента физических свойств в полимерных материалах вблизи поверхности.

В следующем разделе мы вернемся к обсуждению причин возникновения ориентационного порядка в поверхностных слоях полимерных пленок при их термообработке.

5. Особенности формирования поверхностных слоев блок-сополимеров

5.1. Оптические свойства поверхностных слоев полиэфиромочевинуретанов

Синтез блок-сополимеров является одним из перспективных способов модификации полимеров и создания

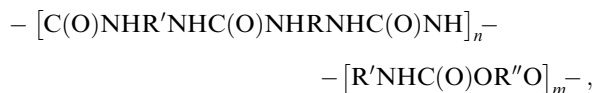
материалов с новыми свойствами. Особенно широкие возможности регулирования структуры и свойств такого рода систем открываются при синтезе блок-сополимеров, содержащих термодинамически гибкие и жесткие блоки [30–32].

Большинство из обнаруженных специфических свойств таких блок-сополимеров обусловлены их двухфазной морфологией, один из компонентов которых образует домены, распределенные в матрице другого [33–39]. Если концентрация доменов, образованных жесткими блоками, мала, то механические свойства определяются свойствами матрицы. С ростом концентрации жестких блоков домены соединяются в кластеры, вплоть до образования перколяционного кластера.

Большой интерес представляет вопрос о структуре поверхностных слоев таких полимерных структур [33]. Несмотря на большое количество исследований, в литературе отсутствуют сведения об ориентационном порядке молекулярных цепей и особенностях структуры поверхностных слоев.

В работах [34, 35] содержатся интересные сведения о молекулярной и надмолекулярной структурах, а также о свойствах поверхностных слоев сегментированных полиэфиромочевинуретанов (ПЭМУ) с чередующейся последовательностью гибких и жестких блоков.

Химическая формула исследованных ПЭМУ имеет следующий вид:



где R — остаток олигоуретандиамина (БД-3), равный $-R'NHC(O)OR'''OC(O)NHR'-$,

R' — остаток 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ), равный $-C_6H_4CH_2C_6H_4-$,

R'' — остаток полифурита (ПФ), равный $-[(CH_2)_4O]_{14}(CH_2)_4-$,

R''' — остаток тетрабутиандиола, равный $-[(CH_2)_4O]_3(CH_2)_4-$.

Полимеры получали взаимодействием МДИ со смесью олигоуретандиамина с ПФ в 10%-ном растворе ДМФА.

Мольное соотношение гидроксил- и аминоксодержащих ингредиентов, т.е. БД-3 и ПФ, изменяли через 0,1 моля, что и определяло нумерацию образцов БД-3 : ПФ (моли):

1 — 1,0/0,0; 2 — 0,9/0,1; 3 — 0,8/0,2; ... ; 10 — 0,1/0,9.

Концентрацию жестких блоков, содержащих фенильные ядра, удобно выразить через содержание соответствующих блоков $[n]$ и $[m]$, т.е. в виде относительно мольной концентрации соответствующих блоков $K = [n]/([n] + [m])$.

В работе [35] исследованы зависимости двойного лучепреломления от угла падения i светового луча на пленку. На рисунке 14 в качестве примера представлена зависимость B от толщины исследованных пленок ПЭМУ (образец 5). Видно, что B увеличивается по абсолютной величине с ростом H и не обнаруживает тенденции насыщения вплоть до $H \approx 200$ мкм. Это позволяет оценить толщину поверхностного оптически анизотропного слоя исследованных полимеров. Исходя из трехслойной модели полимерной пленки можно сделать вывод, что $H > 100$ мкм.

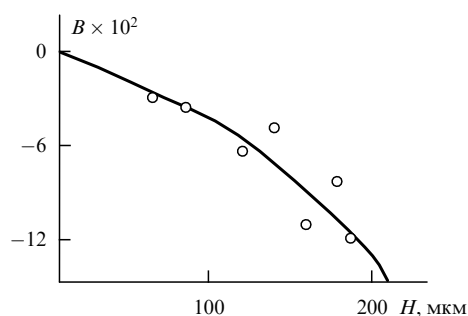


Рис. 14. Зависимость B от H пленок полиэфиромочевинуретанов (ПЭМУ).

Значение ДЛП при прохождении луча поляризованного света под углом к полимерным пленкам оказывается отрицательным. Отсюда вытекает весьма важный вывод. Так как экспериментальные значения $B < 0$, а $\alpha_1 - \alpha_2 > 0$ [38], то получается, что фактор порядка $S > 0$, следовательно, средний угол между направлением молекулярных цепей ПЭМУ и нормалью к поверхности пленки $\vartheta < 57^\circ$. Другими словами, фрагменты молекулярных цепей исследованных ПЭМУ ориентированы в поверхностных слоях преимущественно нормально к поверхности пленки.

Эти эффекты могут быть объяснены в рамках молекулярной модели (рис. 15), основанной на том, что жесткие блоки ПЭМУ образуют домены, погруженные в матрицу, состоящую из гибких цепей полифурита (ПФ) [34, 35, 38]. Можно предположить, что в поверхностных слоях надмолекулярные структуры (домены) ориентируются преимущественно параллельно поверхности пленки. А так как в самих доменах молекулярные фрагменты (жесткие блоки) ориентированы в основном перпендикулярно осям максимальной вытянутости доменов [38], средняя ориентация молекулярных цепей относительно поверхности пленки оказывается преимущественно нормальной (см. рис. 15).

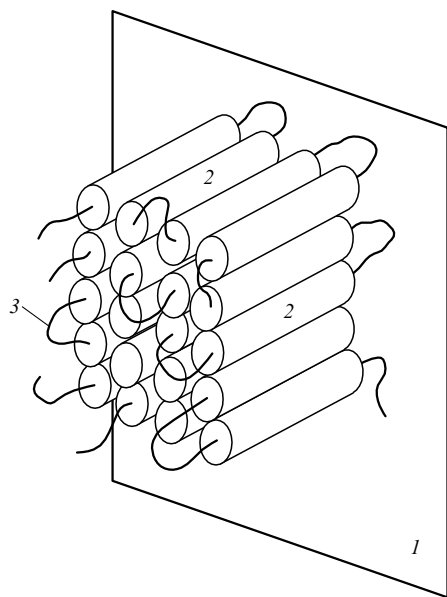


Рис. 15. Модель ориентации доменов в поверхностных слоях ПЭМУ: 1 — поверхность пленки; 2 — жесткие блоки; 3 — гибкие блоки.

В работе [35] были также исследованы температурные зависимости ДЛП при прохождении поляризованного света под углом к пленке. На рисунке 16 представлены зависимости $\Delta\phi$ ($\Delta\phi$ является величиной, пропорциональной ДЛП) от T для образцов 2, 4, 5 и 6 при фиксированном значении угла падения света на пленку ($i = 15^\circ$). Из рисунка видно, что в области температур 100–140 °С спонтанно возрастают по абсолютной величине значения $\Delta\phi$ с ростом T . Следовательно, в области температур 100–140 °С происходит дополнительное упорядочение доменов относительно поверхности пленки, что соответствует автономной подвижности надмолекулярных структур (доменов) при $T = 130^\circ\text{C}$ [34, 38]. Под влиянием сил поверхностного натяжения анизодиаметрические домены претерпевают дополнительную спонтанную ориентацию относительно поверхности пленки.

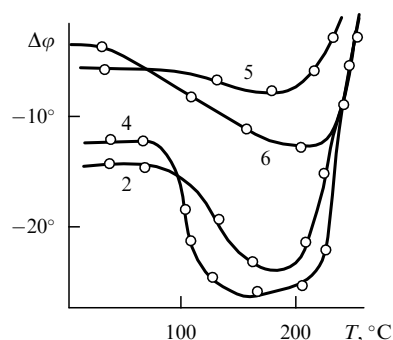


Рис. 16. Зависимость $\Delta\phi$ от температуры. Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

Результаты этих исследований позволяют сделать вывод, что в поверхностных слоях при соответствующих условиях ориентируются не только молекулярные фрагменты [9, 10, 29], но и анизодиаметрические надмолекулярные структуры. Это еще раз говорит о большой роли кинетических эффектов в создании градиента физических свойств в полимерном материале вблизи поверхности.

При $T = 200\text{--}280^\circ\text{C}$ происходит "плавление" доменов и полимер переходит в изотропное высокоэластическое состояние. При этом исчезают и анизотропные свойства поверхностных слоев. Температура перехода в высокоэластическое состояние существенным образом зависит от концентрации жестких блоков в сополиуретане.

Зависимость температуры перехода ПЭМУ в высокоэластическое состояние от содержания жестких блоков представлена на рис. 17. На этом же рисунке показана зависимость B от K . Видно, что обе названные зависимости носят экстремальный характер. Увеличение относительной концентрации K соответствует увеличению размеров жестких блоков, входящих в блок-сополимеры. При этом можно ожидать, что размер доменов и степень ориентационного порядка жестких блоков в доменах возрастают, что автоматически приводит к увеличению коэффициента поверхностного двойного лучепреломления B по абсолютной величине и температуры перехода сополиуретана в высокоэластическое состояние T .

Однако при $K > 0,6$ размеры гибких блоков становятся настолько малыми, что относительно большие

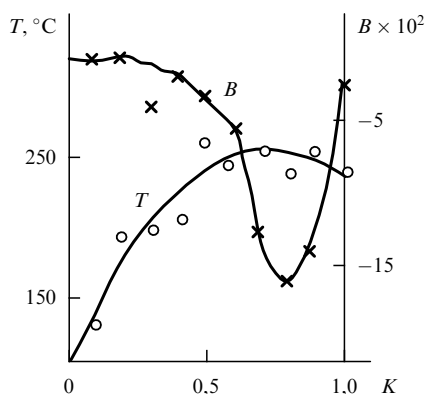


Рис. 17. Зависимость коэффициента ДЛП B и температуры перехода ПЭМУ в высокоэластическое состояние T от концентрации жестких блоков в сополиуретанах K .

жесткие блоки сополиуретанов из-за стерических помех на стадии формирования пленок не могут образовать достаточно совершенные домены. Это и является причиной того, что при $K > 0,6$ как температура перехода в высокоэластическое состояние, так и поверхностное ДЛП уменьшаются.

Обращает на себя внимание большая чувствительность коэффициента поверхностного двойного лучепреломления B к изменению величины $K = [n]/([n] + [m])$. Экстремум зависимости $B = f(K)$, очевидно, соответствует морфологии блок-сополиуретанов, характеризующейся максимальным совершенством ориентированного порядка жестких блоков в доменах. Это позволяет использовать метод двойного лучепреломления при прохождении поляризованного света под углом к поверхности полимерных пленок для оценки степени совершенства надмолекулярных структур в полимерах, склонных к микросегрегации.

Установленный экспериментальный факт о возникновении спонтанной ориентации фрагментов цепных молекул и надмолекулярных структур относительно поверхности пленок позволяет предположить, что свойства волокон и тонких пленок, выполненных из наполненных полимеров, будут существенно зависеть от термообработки в связи с ориентацией в поверхностных слоях частиц наполнителя.

Возникновение ориентированного порядка в приповерхностных областях полимерных пленок при их термообработке может быть объяснено эффектами, сопутствующими диффузии свободного объема, в результате которой удельный объем полимера в поверхностных слоях пленки уменьшается быстрее, чем в объеме. Уменьшение объема поверхностного слоя при неизменной в первом приближении площади пленки приводит к двухосному растяжению поверхностных слоев. При этом анизодиаметрические частицы (фрагменты цепных молекул, надмолекулярные образования или частицы наполнителя) ориентируются преимущественно параллельно поверхности пленки, что является причиной, в частности, оптической анизотропии поверхностных слоев.

По сути дела, этот механизм физически не отличается от описанного ранее (см. раздел 3.3) механизма возникновения ориентационного порядка в поверхностных слоях при испарении растворителя из раствора или геля. В этом случае уменьшение объема поверхностных слоев при неизменной площади подложки также приводит к

двухосному растяжению высыхающего раствора (или геля) и, следовательно, к ориентационному порядку в поверхностных слоях.

Отличие этих внешне разных механизмов заключается лишь в том, что в первом случае происходит "испарение" свободного объема, а во втором испаряются молекулы растворителя. Другими словами, наличие межфазных границ приводит к возникновению анизотропных явлений переноса, что и вызывает появление областей, характеризующихся заметными градиентами физических свойств (плотности, ориентационного порядка и т.д.). В результате поверхностные слои полимерных пленок приобретают свойства, отличные от свойств полимера в объеме.

5.2. Некоторые особенности поверхностных свойств двухкомпонентных сополимеров

В работе [40] метод ДЛП использован для характеристики оптической анизотропии поверхностных слоев статистических и блок-сополимеров стирола и винилтриметилсилана. Для сравнения было исследовано ДЛП полистирола (ПС) и поливинилтриметилсилана (ПВТМС).

На рисунке 18 представлена зависимость коэффициента поверхностного ДЛП B от толщины H исследованных пленок. Видно, что для пленок ПВТМС величина $B > 0$, а для ПС, а также для блок-сополимера и статистического сополимера $B < 0$. Так как величина сегментной анизотропии поляризуемости ПВТМС [41] $\alpha_1 - \alpha_2 = 62 \times 10^{-31} \text{ м}^3$, а для ПС [42] $\alpha_1 - \alpha_2 = -179 \times 10^{-31} \text{ м}^3$, то фактор S оказывается отрицательным для всех исследованных полимерных пленок (7), т.е. молекулярные фрагменты исследованных полимеров ориентируются в приповерхностных слоях преимущественно параллельно поверхности пленки.

Привлечение трехслойной модели полимерной пленки позволяет на основании анализа зависимости B от H (рис. 18) оценить толщины приповерхностных слоев: для ПВТМС $H_x \approx 80 \text{ мкм}$, для ПС $H_x \approx 40 \text{ мкм}$ и для блок-сополимеров и статистических сополимеров $H_x \approx 30 \text{ мкм}$. Эти оценки соответствуют аналогичным оценкам толщин поверхностных слоев аморфных полимеров и приведенным в разделе 2.

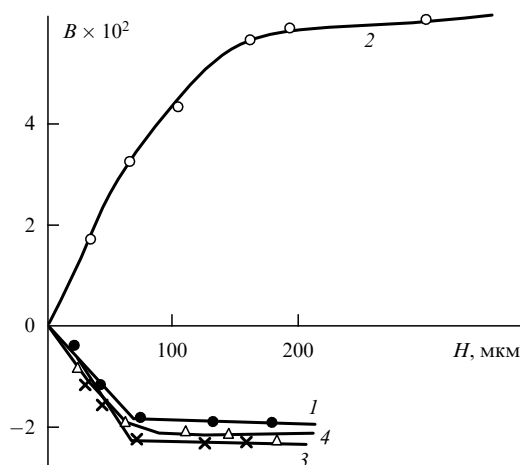


Рис. 18. Зависимость B от H пленок полистирола (1), поливинилтриметилсилана (2), статистического сополимера стирола и винилтриметилсилана (3), блок-сополимера ПС и ПВТМС (4).

Как видно из рис. 18, коэффициент B , характеризующий поверхностное ДЛП, для ПВТМС принимает положительное, а для ПС — отрицательное значение. Можно ожидать, что для пленок блок- и статистических сополимеров параметр B принимает промежуточное значение между коэффициентами поверхностного ДЛП B_1 для ПВТМС и B_2 для ПС:

$$B = B_1(1 - x) + B_2x, \quad (16)$$

где x — мольная доля стирола в сополимере.

Однако значение B для сополимеров оказалось близким к значению B для ПС. Это обстоятельство свидетельствует о том, что, по крайней мере, один из поверхностных слоев пленок сополимеров обогащен молекулярными фрагментами ПС. То, что свойства поверхностных слоев реальных блок- и статистических сополимеров оказались практически одинаковыми означает, что эти эффекты не связаны с микрофазовым разделением компонентов. Факт совпадения поверхностных свойств исследованных сополимеров и ПС, по-видимому, есть следствие существенной композиционной неоднородности исследованных молекулярных структур [41].

5.3. Методы формирования поверхностных слоев

Исследование свойств полимерных материалов в больших объемах не дает представления о свойствах материала в поверхностных слоях, так как они обладают иной структурой и морфологией по сравнению с внутренними слоями [55–61].

Особенно значительные отличия поверхностных свойств от объемных наблюдаются в двух- и многокомпонентных полимерных системах [55, 57, 61]. Так, например, исследования сополимера полисульфон–полидиметилсилоксан (ПСН–ПДМС) показали, что поверхностные слои обогащены силоксановой компонентой [57]. На примере блок-сополимера полистирол–полибутадиен (ПС–ПБ) показано, что поверхностный слой состоит в основном из полибутадиена [62], а в пленках блок-сополимера полистирол–полиметилметакрилат (ПС–ПММА) наружные слои обогащены блоками полистирола [62]. Эти закономерности создают реальную возможность получения полимерных материалов с наличием градиента физических свойств на основе многокомпонентных сополимеров.

В работе [63] был реализован синтез сшитых трехкомпонентных сополимеров для получения градиента оптических свойств в поверхностных слоях. В этой работе осуществлена сополимеризация стирола с диметакрилатом этиленгликоля (ДМЭГ), в результате чего была получена двухкомпонентная форполимерная матрица в виде гелеобразных образцов цилиндрической формы. На втором этапе осуществлялся диффузионный обмен части сомономеров матрицы на метилметакрилат (ММА) и одновременная сополимеризация тройной системы стирол–ДМЭГ–ММА. Результаты этой работы продемонстрировали возможность целенаправленного изменения состава тройного сополимера вдоль радиуса цилиндрических образцов и получения поверхностного градиента оптических свойств с оптимальными для практического применения свойствами.

В частности, так можно получать градиентные линзы, работающие как светофокусирующие элементы с пара-

болическим распределением показателя преломления в поверхностных слоях [63, 64].

В последние годы большое внимание исследователей привлечено к новому типу полимерных структур. Это градиентные взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС), т.е. такие полимеры, концентрация компонентов в которых изменяется по сечению образца [61]. В градиентной ВПС на основе полистирола (ПС), полиакрилонитрила (ПАН) и сшивающего агента этиленди-метакрилата сеткой служит ПС, а ПАН концентрируется в поверхностных слоях, характеризуясь существенным градиентом концентрации вдоль нормали к поверхности образцов [65].

Новые возможности в формировании ВПС с градиентом физических свойств в поверхностных слоях открываются при использовании в качестве компонентов таких систем термодинамически несовместимых полимеров. В этих системах процесс сегрегации несовместимых звеньев не заканчивается образованием макроскопических фаз. Вместо них образуются четко разграниченные домены различного состава, а каждый домен состоит в основном из звеньев одного сорта. В этих системах локальные характеристики существенно отличаются от усредненных по всему объему системы параметров [59, 66]. В качестве примера таких систем могут служить градиентные ВПС на основе полиэфилов (ПУ) и шитого полиакриламида (ПАА) [61, 67]. На определенном этапе в этой системе начинается микрофазовое разделение компонентов вследствие их термодинамической несовместимости. При этом жесткие блоки ПУ группируются в домены, играющие роль узлов образующейся молекулярной сетки. Градиент физических свойств в этой системе формируется в результате двух обстоятельств. Во-первых, изменяется локальный химический состав сеток по мере приближения к сердцевине образца. В названном случае поверхностные слои обогащены ПАА. Во-вторых, каждый слой представляет собой независимую двухфазную ВПС с разным составом фаз. В результате образуется материал, отличающийся наличием градиента физических свойств вблизи поверхности. В сформированных при этом ВПС образуется неравно-весная "замороженная" структура, в которой микрофазовое разделение не завершено. Свойства таких систем определяются градиентом состава, морфологией и соотношением фаз в различных слоях.

Таким образом, направленное регулирование свойств и толщин поверхностных слоев в градиентах ВПС осуществляется путем варьирования степени термодинамической совместимости сетки-матрицы с диффундирующим в нее вторым компонентом, выбором концентраций исходных веществ, вступающих в химическую реакцию, выбором условий диффузионного процесса, а также термообработкой, которая позволяет "остановить" микрофазовое разделение на определенной стадии.

Не последнюю роль в формировании поверхностных свойств полимеров играет и ориентационный порядок структурных элементов относительно поверхности [68], о чем свидетельствуют результаты опытов, изложенных в предыдущих разделах.

Поверхностные свойства полимерных материалов определяют адгезию, трение, смачивание, набухание, проницаемость, биологическую совместимость.

Важность описанных полимерных систем обусловливается возможностью их широкого использования в

медицине, оптоэлектронике, приборостроении, волоконной оптике и т.д. [55–67].

6. Ориентационные эффекты, возникающие при формировании полимерных мембран из растворов

6.1. Общие сведения

Полимерные мембраны используются для разделения растворов и суспензий в процессах обратного осмоса, ультра- и микрофльтрации [43, 44]. Такие мембраны представляют собой полимерные пленки толщиной до 100–500 мкм с порами размеров от нескольких ангстрем (обратный осмос) до нескольких микрометров (микрофльтрация). Наибольшее применение имеют мембраны, получаемые из полимерных растворов методом мокрого формования. В этом методе полимерный раствор умеренных концентраций помещают на твердые подложки и переносят в среду осадителя, где, осаждаясь, раствор образует пористую мембрану. При использовании мягких осадителей получают однородные по толщине мембраны так называемой изотропной структуры. При использовании жестких осадителей получают мембраны асимметричной структуры, состоящие из плотного селективного слоя и крупнопористой субструктуры, занимающей основной объем мембраны. Кроме плотного селективного слоя, образующегося на границе с осадителем, мембраны асимметричной структуры характеризуются плотным слоем у поверхности подложки, на причины образования которого до настоящего времени нет единой точки зрения.

Наиболее используемым полимером для получения мембран является диацетат целлюлозы (степень замещения 2,5–2,6), что обусловлено такими его качествами, как высокая гидрофильность при ограниченном набухании в воде, широкий набор растворителей, достаточно хорошие механические свойства. Из отечественных ацетатцеллюлозных изотропных мембран, получивших широкое применение, следует назвать обратноосмотические мембраны серии МГА, ультрафльтрационные серии УАМ и микрофльтрационные серии МФА.

Таким образом, формирование полимерных мембран во многом аналогично получению плотных пленок. И в том, и в другом случаях раствор находится на твердой подложке в условиях адгезии, а процесс получения сопровождается уменьшением объема полимерного раствора. Неудивительно поэтому, что изучение полимерных мембран методом наклонного луча обнаружило их сильную ориентационную упорядоченность (см. раздел 6.2). Поскольку ориентационный порядок в дисперсных системах в значительной мере определяет как фльтрационные, так и прочностные свойства [45], изучение этого вопроса является актуальным. Большую помощь здесь может принести сопоставительный анализ свойств пористых мембран со свойствами значительно более изученных полимерных пленок.

6.2. Применение метода наклонного луча к исследованию структуры мембран и кинетики их формирования

Метод ДЛП для поляризованного света, проходящего исследуемые мембраны под углом, отличным от нормального, позволил установить, что, как и в случае

плотных пленок, полимерные мембраны характеризуются сильной упорядоченностью полимерной фазы [46, 47]. Сопоставление обнаруженного эффекта для ацетатцеллюлозных мембран с величиной коэффициента ДЛП пленок из того же полимера показало их хорошее совпадение.

Так, на рис. 19 представлены зависимости приведенного коэффициента ДЛП $B/(1-f_0)^{-1}$ (где f_0 — пористость образца), характеризующего двойное лучепреломление полимерной составляющей образца, от толщины для ацетатцеллюлозных пленок и специально изготовленных ацетатцеллюлозных ультрафльтрационных мембран УАМ разной толщины. Как видно из рисунка, начальные наклоны зависимостей $B/(1-f_0)$ от H , характеризующие, в соответствии с [9], степень упорядоченности полимерного материала, для мембран и пленок, полученных в условиях адгезии к подложке, совпадают.

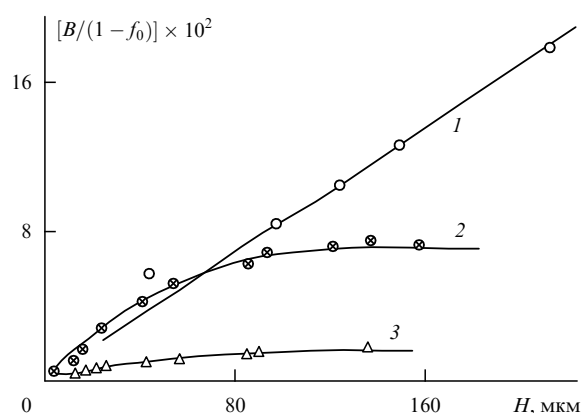


Рис. 19. Зависимость приведенного коэффициента двойного лучепреломления $B/(1-f_0)$ от толщины H для мембран УАМ-150 (1) и пленок ацетатцеллюлозы, полученных на стекле (2) и на ртути (3).

Из этого следует, что полимерный каркас ультрафльтрационных мембран характеризуется плоскостной упорядоченностью макромолекулярных цепей, совпадающей по величине с упорядоченностью полимера в пленках, полученных на твердых подложках. Однако в отличие от пленок, для которых ориентированные слои распространяются, как уже говорилось, на расстояния до 100 мкм от подложки, плоскостная упорядоченность в случае мембран занимает весь объем (прямая $B(H)$ сохраняет линейность до предельных значений $H \approx 200$ мкм).

Для иллюстрации сказанного на рис. 20 приведена типичная микрофотография в скрещенных николях тонкого среза ультрафльтрационной мембраны УАМ-200. Видно, что в отличие от плотной ацетатцеллюлозной пленки, где толщина ориентированного слоя составляет величину порядка 100 мкм (см. рис. 7), полимерная мембрана оказывается ориентированной полностью.

Сказанное свидетельствует о существовании единого механизма возникновения упорядоченности при получении мембран и пленок на твердых подложках. В работе [48] проверка такого предположения проводилась путем оценки величины фактора ориентационного порядка,

¹ Член $(1-f_0)$ позволяет учесть существование в мембранах пор, не вносящих вклад в двойное лучепреломление, но занимающих относительный объем f_0 .

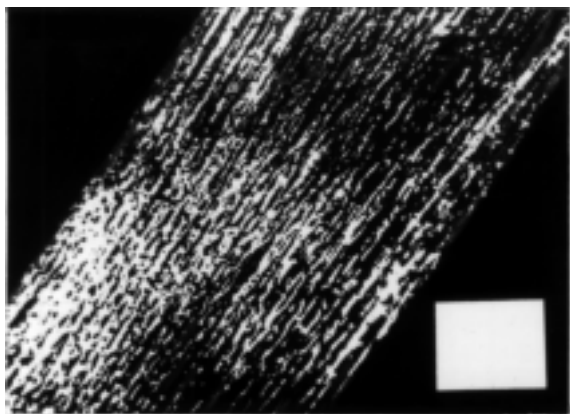


Рис. 20. Микрофотография в скрещенных николях тонкого среза ультрафильтрационной мембраны УАМ-200.

который может возникнуть при формировании мембран за счет усадки полимерного студня. При этом процесс ориентации полимерного материала моделировали в соответствии с механизмом Каргина–Штедингга двухэтапным процессом изотропного сжатия – двухосного растяжения в предположении о стеклообразном состоянии ориентируемого полимера. Полученные таким образом значения $-S$ оказались лежащими в интервале 0,2–0,4, т.е. совпали по порядку величины с типичными значениями S для плотных пленок [9]. Такие оценки подтверждают существование единого механизма образования упорядоченности при получении мембран и пленок на твердых подложках. Большая по сравнению с пленками толщина ориентированного слоя в мембранах объясняется, в соответствии с таким механизмом, более сильным межмолекулярным взаимодействием в полимерном растворе при добавлении осадителя.

Все сказанное относится к мембранам изотропной структуры. При исследовании же асимметричных мембран, наряду с двойным лучепреломлением, соответствующим плоскостной упорядоченности, отмечается противоположное по знаку ДЛП, которое может свидетельствовать о нормальной упорядоченности полимерного материала. Отмечалось даже изменение знака ДЛП при диффузии растворителя, которое авторы приписали переориентации полимерных сегментов по действиям диффузионных потоков [49].

Изучению влияния ориентационных эффектов на структуру ультрафильтрационных мембран посвящена работа [50].

Проводилось поэтапное моделирование процесса формирования мембран из растворов ацетата целлюлозы в уксусной кислоте с использованием осадителей разной жесткости. Жесткость осадителя варьировали путем изменения концентрации водных растворов уксусной кислоты от 15 % (мягкий осадитель) до 0 % (жесткий осадитель).

Исследование ДЛП проводили на специальной установке с фиксированным углом ($i = 12,5^\circ$) прохождения луча через слой полимерного раствора, помещенного в стеклянную кювету (рис. 21).

Собственная анизотропия молекул ацетата целлюлозы характеризуется небольшой величиной [21], а пре-

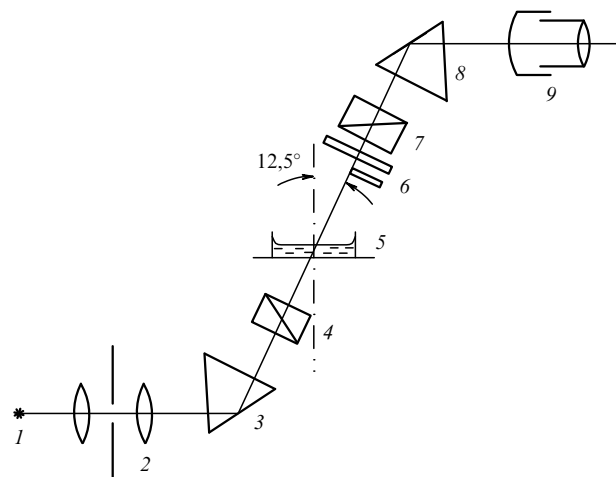


Рис. 21. Установка для исследования растворов полимеров при наклонном прохождении луча: 1 — источник света; 2 — линзы; 4 и 7 — поляризационные призмы; 5 — раствор полимера на стекле; 6 — полутеневого компенсатор Брейса; 3 и 8 — поворотные призмы; 9 — зрительная труба.

ломляющая способность использованных растворителей существенно отличается от показателя преломления сухого ацетата целлюлозы. Поэтому анизотропия мономерного звена этого полимера обусловлена только эффектом микроформы, который для анизодиаметрических молекулярных структур является величиной положительной. Следовательно, планарной ориентации молекулярных фрагментов относительно подложки в растворе и студне должно соответствовать положительное ДЛП.

Однако оказалось, что при формировании мембран полимерный раствор обнаруживает не только положительное, но и отрицательное двойное лучепреломление. На рисунке 22 приведены зависимости ДЛП ($i = 12,5^\circ$) от времени испарения растворителя. Как видно из рисунка, в процессе предформования (предварительного испарения растворителя перед помещением его в осадительную ванну) наблюдается инверсия знака ДЛП, свидетельствующая об изменении характера преимущественной ориентации молекулярных фрагментов относительно

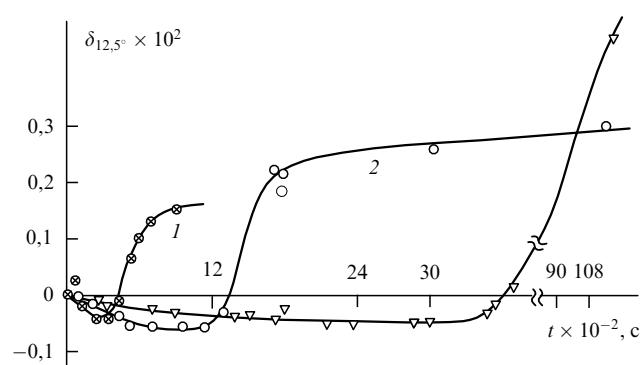


Рис. 22. Зависимость оптической разности фаз $\delta_{12,5^\circ}$ слоя раствора ацетата целлюлозы в ацетоне от времени испарения для разных исходных толщин раствора: 1 — 50 мкм, 2 — 100 мкм, 3 — 200 мкм (исходная концентрация 3 %).

плоскости подложки в формовочном растворе. На начальных стадиях испарения растворителя наблюдается небольшое отрицательное двойное лучепреломление, т.е. молекулярные цепи ориентированы преимущественно нормально поверхности. В процессе испарения растворителя наблюдается изменение знака ДЛП, свидетельствуя тем самым, что ориентация молекулярных цепей становится преимущественно плоскостной.

На рисунке 23 представлены зависимости ДЛП от времени осаждения полимерного раствора, полученные при моделировании второй стадии процесса формования. Видно, что при иммерсии в осадитель, как и на предыдущей стадии, проявляется конкуренция двух молекулярных процессов ориентации с тем отличием, что преимущественная ориентация в готовой мембране оказывается зависящей от условий осаждения.

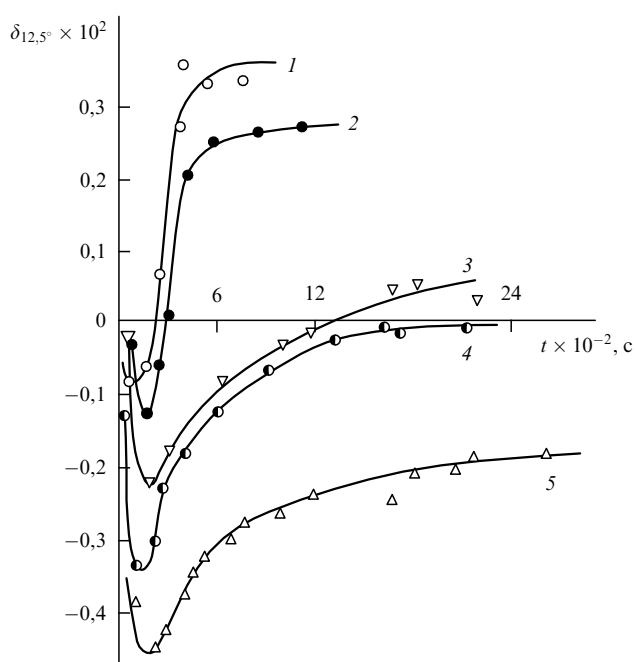


Рис. 23. Зависимость оптической разности фаз $\delta_{12,5^\circ}$ от времени осаждения для растворов ацетата целлюлозы (концентрация 3,5 %) при использовании следующих осадителей: 1 — 15 %-ная уксусная кислота ($L_s = 150$ мкм); 2 — 10 %-ная уксусная кислота ($L_s = 150$ мкм); 3 — ледяная вода ($L_s = 170$ мкм); 4 — ледяная вода ($L_s = 100$ мкм); 5 — ледяная вода ($L_s = 50$ мкм).

Таким образом, при описании экспериментальных закономерностей формования, помимо представлений о плоскостной ориентации полимера, оказалось необходимым привлечь представления о "нормальном" механизме ориентации фрагментов цепных молекул относительно подложки. Возникновение последней можно связать с ориентирующим действием потоков осадителя и растворителя, как это сделано в работе [52].

Параллельное действие двух ориентационных механизмов позволяет качественно объяснить закономерности, наблюдающиеся при формовании мембран.

Так, при действии "мягкого" осадителя, в качестве которого использовались 15 %- и 10 %-ная уксусная кислота, осаждение полимерного раствора идет медленно и плоскостная упорядоченность, распространяясь от подложки, успевает занять весь объем мембраны (см.

рис. 23, кривые 1 и 2). Наоборот, при применении "жесткого" осадителя (ледяная вода) фронт осаждения полимера движется сверху, фиксируя существующую в растворе нормальную ориентацию. Это ограничивает распространение плоскостного порядка слоями, непосредственно прилегающими к подложке (кривые 3, 4 и 5). Таким образом, условия осаждения полимерного раствора определяют структурную упорядоченность получаемых мембран.

Аналогичное влияние оказывает толщина слоя формовочного раствора (L_s). Так, при увеличении L_s осаждение проходит в более мягких условиях, поскольку при диффузии осадителя в глубь раствора он смешивается с растворителем, теряя свою жесткость. Это создает предпосылки для роста плоскостной упорядоченности в нижних слоях раствора (кривые последовательно 5, 4, 3). Последующее осаждение предварительно ориентированного полимера приводит к образованию более плотных плоскоупорядоченных слоев на нижних поверхностях полимерных мембран.

В ряде работ [24, 25, 51] возникновение плотных полимерных слоев на нижних, прилегающих к подложке, сторонах мембран объяснялось адсорбцией полимерных молекул в растворе к материалу подложки и последующим осаждением этих упорядоченных слоев. Вместе с тем исследование ДЛП формовочных растворов при прохождении света под углом к поверхности подложки не обнаруживает в начальные периоды времени сколько-нибудь заметных ориентационных эффектов. Начальные точки кривых рис. 22 и 23 в пределах погрешности равны нулю, что ставит под сомнение существование в растворах адсорбированных полимерных слоев заметной толщины.

Таким образом, анализ процесса формования полимерных мембран, проведенный методом наклонного луча, позволил выявить существование механизмов, ответственных за возникновение двух типов упорядоченности полимерного материала. При этом, хотя анализ проводился на молекулярном уровне, изучение структуры изотропных мембран методом ЯМР-спектроскопии показало, что выявленные механизмы носят более общий, макроскопический характер и обуславливают уникальную упорядоченность фильтрационной структуры исследованных мембран.

6.3. Ориентационная упорядоченность структуры полимерных мембран

В работах [52, 53] для изучения ориентации в полимерных мембранах использовался метод ядерного магнитного резонанса. Известно, что локальная напряженность магнитного поля зависит, помимо прочих параметров, от размера, формы и ориентации наблюдаемых микрообъемов. Представляя пору в виде эллипсоида вращения с отношением полуосей x/y ($x \gg y$), получено выражение для напряженности магнитного поля (H) в поре мембраны

$$H = H_0 \left\{ 1 + \frac{\Delta\chi}{4} [A_1 - A_2(\vartheta)(1 - \cos 2b) + A_3(\vartheta) \sin 2\varphi] \right\}, \quad (17)$$

где H_0 — напряженность внешнего магнитного поля, $\Delta\chi$ — различие магнитных восприимчивостей полимер-

ной и водной фаз,

$$A_1 = 2(a^2 + b^2 - a^2 b^2),$$

$$A_2 = \frac{1}{2} [3(a^2 + b^2 - a^2 b^2)],$$

$$A_3 = (1 - a^2) \cos \vartheta \overline{\cos 2\alpha} + \sin \vartheta \overline{\sin \beta \sin 2\alpha},$$

$$a^2 = \overline{\cos^2 \alpha} = \int_0^{2\pi} \cos^2 \alpha f(\alpha) d\alpha,$$

$$b^2 = \overline{\cos^2 \beta} = \int_0^{2\pi} \cos^2 \beta f(\beta) d\beta.$$

Здесь α и β — углы ориентации поры в мембране, $f(\alpha)$ и $f(\beta)$ — функции распределения пор по углам α и β , ϑ и φ — углы ориентации мембраны в магнитном поле.

Таким образом, если в мембране имеется несколько семейств пор с преимущественной ориентацией по углам α и β , то для каждого семейства магнитное поле определится выражением (17) со своими функциями A_1 , A_2 и A_3 , а в спектре ЯМР будет наблюдаться несколько линий.

При исследовании изотропных ацетатцеллюлозных мембран серий МГА [52], УАМ, а также нитроцеллюлозной мембраны Sartorius (ФРГ) [53, 54] на спектре протонов ЯМР было обнаружено присутствие двух линий (рис. 24).

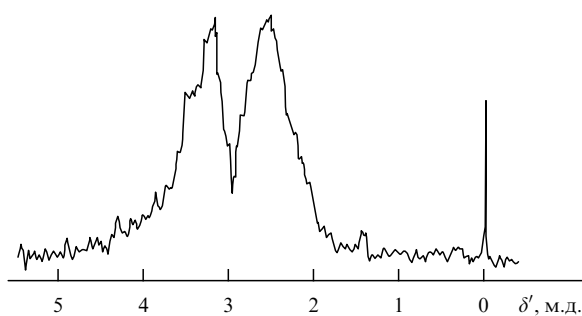


Рис. 24. Спектр протонов воды в единичной мембране УАМ-150 (толщина 150 мкм) (δ' — химический сдвиг).

Ориентационная природа дублета подтверждалась тем, что после измельчения мембраны эффект исчезал [52]. Кроме того, изучение угловой зависимости спектра ЯМР подтвердил синусоидальный характер зависимости химического сдвига от угла φ в соответствии с (17).

Таким образом, присутствие в спектре ЯМР двух линий, находящихся в сильных и слабых полях, говорит о наличии в мембранах двух систем пор. Анализ температурных зависимостей химических сдвигов позволил установить, что эти поры ориентированы в плоскости мембраны и нормально относительно этой плоскости [54]. Отнесение линий спектра к плоскостным и нормальным порам позволило, в частности, определить величину эффективной пористости мембран, т.е. относительный объем рабочих (нормальных) пор. Поскольку для исследованных мембран площади под пиками, обусловленными двумя типами пор, примерно равны, можно, имея в виду пропорциональность сигнала ЯМР числу наблюдаемых ядер, утверждать, что рабочие поры исследованных мембран составляют примерно половину общего объема пор.

7. Заключение

Исследование структуры и свойств поверхностных слоев лежит в основе синтеза, получения и модификации покрытий, тонких пленок, клеев, пористых мембран, композиционных материалов и т.д. Поэтому разработка новых методов изучения поверхностных слоев является перспективной задачей. Метод наклонного поляризованного луча для исследования поверхностных полимерных слоев продемонстрировал весьма высокую чувствительность и информативность.

В связи с тем, что поверхностные свойства вносят существенный, а иногда и определяющий вклад во всевозможные физико-технические свойства тонких пленок, волокон, мембран, наполненных полимеров можно сделать вывод о перспективности исследований, первые шаги которых описаны в настоящем обзоре.

Использование оптического метода показало, что формирование ориентационного поверхностного порядка осуществляется не только за счет взаимодействия с подложкой, но и благодаря созданию необходимых кинетических условий.

Разрабатываемая в последнее время некоторыми исследователями флуктуационная теория стеклования полимеров позволяет качественно объяснить факт возникновения особых свойств поверхностных слоев. В основе флуктуационной теории лежит диффузионная модель релаксации объема, основанная на предположении, что все изменение свободного объема обусловлено его диффузией на поверхность при охлаждении полимера и с поверхности в образец при нагревании. Это значит, что при охлаждении полимерных пленок поры вблизи поверхности будут уменьшаться и исчезать благодаря диффузионному выносу части пустоты из пор за пределы образца, что приведет к образованию вблизи свободной поверхности беспористых поверхностных слоев ("корочек"). Так как объем этих слоев уменьшается, площадь, будучи заданной размерами образца, остается постоянной, то это приводит к возникновению существенного поверхностного натяжения, а следовательно, и к ориентационной упорядоченности молекулярных фрагментов и надмолекулярных образований, составляющих поверхностный слой.

Механизм возникновения поверхностного натяжения, основанный на предположении диффузии свободного объема, фактически идентичен механизму возникновения плоскостного порядка в пленках, получаемых методом испарения растворителя из полимерного геля. Отличие заключается лишь в том, что в первом случае "испаряется" свободный объем, а во втором — молекулы растворителя.

Результаты экспериментальных работ позволяют высказать суждение, что известные эффекты повышения качества искусственных волокон при отжиге в значительной степени связаны с ориентацией элементов структуры в поверхностных слоях. По-видимому, при исследовании свойств наполненных полимеров необходимо обратить внимание на ориентационные эффекты в поверхностных слоях анизодиаметрических частиц наполнителя и их влияние на основные характеристики полимерных изделий.

Разумеется, этот обзор не претендует на истину в последней инстанции, он лишь является приглашением к участию в исследованиях поверхностных свойств

полимеров. С точки зрения авторов в ближайшей перспективе необходимо сосредоточиться на следующих направлениях: исследование методом ДЛП под углом кинетики образования пленок способом испарения, влияние предистории формирования полимерных пленок на оптические свойства поверхностных слоев, исследование поверхностного ДЛП сополимеров, блок-сополимеров и других модельных полимеров, а также полимеров, содержащих дипольные группы в своей структуре, исследование поверхностного ДЛП в набухших полимерных пленках по мере их испарения, изучение поверхностной оптической анизотропии в однооснодеформированных пленках, исследование температурных зависимостей ДЛП в поверхностных слоях в целях характеристики ориентационного порядка в расположении молекулярных фрагментов и надмолекулярных структур и описания их поведения в поверхностных слоях.

Список литературы

- Гегузин Я Е *Диффузионная зона* (М.: Наука, 1979)
- Богданова Л М и др. *ДАН СССР* **268** (5) 1139 (1983)
- Богданова Л М и др. *Высокомолек. соед. А* **26** (7) 1400 (1984)
- Александров В Н и др. *Высокомолек. соед. Б* **27** (12) 914 (1985)
- Русанов А И *Фазовые равновесия и поверхностные явления* (Л.: Химия, 1967)
- Аскадский А А *Структура и свойства теплостойких полимеров* (М.: Химия, 1981)
- Липатов Ю С *Межфазные явления в полимерах* (Киев: Наукова думка, 1980)
- Иржак В И, Розенберг Б А, Ениколопан Н С *Сетчатые полимеры* (М.: Наука, 1979)
- Черкасов А Н, Витовская М Г, Бушин С В *Высокомолек. соед. А* **18** (7) 1628 (1976)
- Грищенко А Е и др. *ДАН СССР* **269** (6) 1384 (1983)
- Жбанков Р Г, Третинников О Н, Третинникова Г К *Высокомолек. соед. Б* **26** (2) 104 (1984)
- Ростиашвили В Г, Иржак В И, Розенберг Б А *Стеклование полимеров* (Л.: Химия, 1987)
- Иевлев В М, Трусов Л И, Холмянский В А *Структурные превращения в тонких пленках* (М.: Металлургия, 1988)
- Повстугар В И, Кодолов В И, Михайлова С С *Строение и свойства поверхности полимерных материалов* (М.: Химия, 1988)
- Stein R S *J. Pol. Sci.* **24** 383 (1957)
- McNally J G, Sheppard S E *J. Phys. Chem.* **34** 165 (1930)
- Матвеев В Н, Кирсанов Е А *Поверхностные явления в жидких кристаллах* (М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991)
- Deloche B, Samulski E *Macromolecules* **14** 575 (1981)
- Де Жен П *Физика жидких кристаллов* (М.: Мир, 1977)
- Грищенко А Е *Дисс. д.ф.-м.н.* (Сыктывкар: Сыктывкарский гос. ун-т., 1986)
- Цветков В Н, Эскин В Е, Френкель С Я *Структура макромолекул в растворах* (М.: Наука, 1964)
- Грищенко А Е и др. *Высокомолек. соед. А* **9** 1280 (1967)
- Далецкий Г Ф *ДАН СССР* **54** 313 (1946); **74** 625 (1950)
- Малинский Ю М *Успехи химии* **39** 1311 (1970)
- Tanny G B *J. Appl. Pol. Sci.* **18** 2149 (1974)
- Каргин В А, Штендинг М Н *ЖФХ* **20** (7) 727 (1946)
- Козлов П В *Физико-химия эфирцеллюлозных пленок* (М.: Госкиноиздат, 1948)
- Грищенко А Е и др. *Высокомолек. соед. Б* **27** (11) 814 (1985)
- Богданова Л М и др. *Высокомолек. соед. А* **29** (8) 1588 (1987)
- Ношей А, Мак-Грат Дж *Блок-сополимеры* (М.: Мир, 1980)
- Композиционные материалы на основе полиуретанов* (Под ред. Дж Бюиста) (М.: 1982)
- Керча Ю Ю *Физическая химия полиуретанов* (Киев: Наукова думка, 1979)
- Липатова Т Э и др. *Высокомолек. соед. Б* **29** (4) 255 (1987)
- Турков В К и др. *Высокомолек. соед. Б* **30** (7) 499 (1988)
- Туров В К и др. *Высокомолек. соед. А* **32** (5) 1032 (1990)
- Летуновский М П и др. *Высокомолек. соед. А* **30** (2) 281 (1988)
- Летуновский М П и др. *Высокомолек. соед. А* **30** (2) 289 (1988)
- Турков В К и др. *Высокомолек. соед. А* **31** (1) 171 (1989)
- Takahara A et al. *Polymer* **26** 978 (1985); **26** 987 (1985)
- Турков В К и др. *Высокомолек. соед. А* **30** (3) 640 (1988)
- Сказка В С и др. *Высокомолек. соед. Б* **26** (4) 295 (1984)
- Грищенко А Е, Воробьева Е П, Сурков В Т *Высокомолек. соед. Б* **17** (11) 820 (1975)
- Kesting R E *Synthetic Polymeric Membranes* (New York: Wiley, 1985)
- Брык М Т, Цапюк Е А *Ультрафильтрация* (Киев: Наукова думка, 1989)
- Коллинз Р *Течение жидкости через пористые материалы* (М.: Мир, 1964)
- Черкасов А Н и др. *Изв. АН БССР. Сер. Хим.* **1** 18 (1979)
- Черкасов А Н и др. *Коллоидн. журнал.* **43** (2) 382 (1981)
- Черкасов А Н *Дисс. д.ф.-м.н.* (Л.: НТО АН СССР, 1986)
- Drechsel P, Hoard S L, Long F A *J. Pol. Sci.* **10** (2) 241 (1953)
- Черкасов А Н, Царева С В *Пласт. массы* **1** 30 (1986)
- Fujita S M, Soane D S *Pol. Eng. Sci.* **28** 341 (1988)
- Манк В В, Кучерук Д Д *Коллоидн. журнал.* **35** (6) 1073 (1973)
- Бизунок С Н и др. *Высокомолек. соед.* **26** (5) 370 (1984)
- Черкасов А Н и др. *Коллоидн. журнал.* **43** (2) 382 (1981)
- Магонов С Н *Высокомолек. соед. Б* **38** (1) 143 (1996)
- Gallot B R *Adv. Polym. Sci.* **29** 85 (1978)
- Горелова М М и др. *Высокомолек. соед. А* **34** (2) 81 (1992)
- Долинный А И, Огорев В А *Успехи химии* **57** (11) 1769 (1988)
- Липатов Ю С, Алексеева Т Т *Успехи химии* **61** (12) 2187 (1992)
- Арсланов В В *Успехи химии* **63** (1) 3 (1994)
- Сергеева Л М, Горбач Л А *Успехи химии* **65** (4) 367 (1966)
- Parsonage E et al. *Macromolecules* **24** 1987 (1991)
- Кривченко Е И и др. *Пласт. массы* **4** 26 (1988)
- Косяков В И, Гинзбург Л И *Диффузионные явления в полимерах* (Черноголовка: ИХФ, 1985)
- Akovi G, Biliyar K, Shen M J *J. Appl. Pol. Sci.* **20** 2419 (1976)
- Ерухимович И Я, Хохлов А Р *Высокомолек. соед. А* **35** (11) 1808 (1993)
- Elsabee M Z, Dror M, Berry G C *J. Appl. Pol. Sci.* **28** 2151 (1983)
- Грищенко А Е *Механооптика полимеров* (С.-П.: Изд-во СПбГУ, 1996)

Orientational order in polymer surface layers

A.E. Grishchenko

St. Petersburg State University, 198904, Petrodvorets, St. Petersburg, Russian Federation

A.N. Cherkasov

State Research Institute for Highly Pure Biomaterials

ul. Pudozhskaya 7, 197110 St. Petersburg, Russian Federation

The most important data from birefringence measurements on the structure, optical anisotropy, and formation kinetics of polymer surface layers are reviewed.

PACS numbers: 36.20.-r, 68.65.+g, 78.20.Fm, 78.66.-w

Bibliography — 68 references

Received 21 March 1994, revised 4 November 1996