

УДК 678.01:53+678.744+678.746

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИСТИРОЛА

*Ю. С. Липатов*

В ранее проведенных нами исследованиях [1—3] было установлено, что взаимодействие полимерных молекул с твердыми поверхностями приводит к повышению температуры стеклования полимера и к изменению условий развития деформаций в поверхностных слоях. Установленное изменение свойств полимеров, находящихся на границе раздела фаз, по сравнению с поведением полимера в объеме, показывает, что релаксационные свойства полимера, находящегося в тонком слое на поверхности твердого тела, также должны быть иными. Повышение температур стеклования и ряд других свойств дисперсных систем, образованных полимером, содержащим твердые частицы с высокоразвитой поверхностью, указывает на уменьшение подвижности цепей и возрастание среднего времени релаксации системы. Из работ Козлова и сотр. [4, 5] следует, что температура стеклования есть величина, определяемая подвижностью как очень малых, так и больших структурных элементов цепей, вплоть до подвижности элементов надмолекулярных структур. Поэтому температуру стеклования нельзя рассматривать только как температуру, при которой становится заметной подвижность сегментов цепей.

Можно предположить, что наличие границы раздела полимер — твердое тело и действие поверхностных сил на этой границе будут оказывать различное влияние на те или иные релаксационные механизмы, участвующие в суммарном процессе. Поэтому для суждения о релаксационных свойствах поверхностных слоев полимеров необходимо иметь сведения о поведении на поверхности отдельных структурных элементов полимерного вещества.

Целью наших исследований является изучение процессов диэлектрической релаксации и изотермического уменьшения объема в полимерах, находящихся в тонких слоях на поверхности твердых частиц, в зависимости от химической природы полимера, его молекулярного веса, природы поверхности и ряда других факторов с тем, чтобы выяснить основные причины, определяющие изменение свойств поверхностных слоев полимеров по сравнению с их свойствами в объеме.

**Образцы и методика измерений**

В данной работе приводятся результаты исследования диэлектрической релаксации в полиметилметакрилате и полистироле в присутствии мелкодисперсных частиц кварца со средним размером  $\sim 4 \mu$ . В зависимости от содержания кварца в системе, которое изменялось от 0 до 24% по объему, среднее расстояние между частицами составляло: 6,8  $\mu$  при содержании кварца 4,8% и 4  $\mu$  при содержании кварца 24%, что позволяет считать, что толщина поверхностного слоя полимера на частице

составляет величины порядка 2–3,5  $\mu$ . Данные полимеры были выбраны в качестве объектов исследования, во-первых, потому, что к ним относятся ранее проведенные нами исследования и, во-вторых, потому, что диэлектрическая релаксация в этих полимерах подробно исследована Михайловым [6] и другими авторами [7, 8]. Полиметилметакрилат имеет две области диэлектрической дисперсии в области температур 50 и 120°, связанных с диэлектрической релаксацией боковых групп цепи (дипольно-радикальные потери) и сегментов цепей (дипольно-эластические потери). Полистирол имеет одну область дисперсии выше 100°, связанную с дипольно-эластической релаксацией.

Выбор в качестве твердой поверхности кварца определялся тем, что химическая природа его близка к стеклу и можно ожидать активного взаимодействия полимерных молекул с его поверхностью. Вместе с тем величина собственных диэлектрических потерь кварца пренебрежимо мала по сравнению с потерями в исследуемых полимерах. Это дает возможность сопоставить поведение чистого полимера и поведение полимера, содержащего относительно высокую концентрацию твердых частиц. Мы полагаем также, что в данном случае можно пренебречь возможными, в принципе, изменениями диэлектрических потерь, обусловленных макроскопической неоднородностью образцов, ибо до сих пор было установлено, что межслоевая поляризация и дисперсия появляются только при введении в полимеры некоторых проводящих наполнителей, например сажи [8], к которым кварц не относится.

Образцы для исследований получали прессованием порошков полимеров в смеси с кварцевой мукою в пресс-формах. Образцы полиметилметакрилата имели средний молекулярный вес  $\sim 80\,000$  и полистирола  $\sim 900\,000$ .

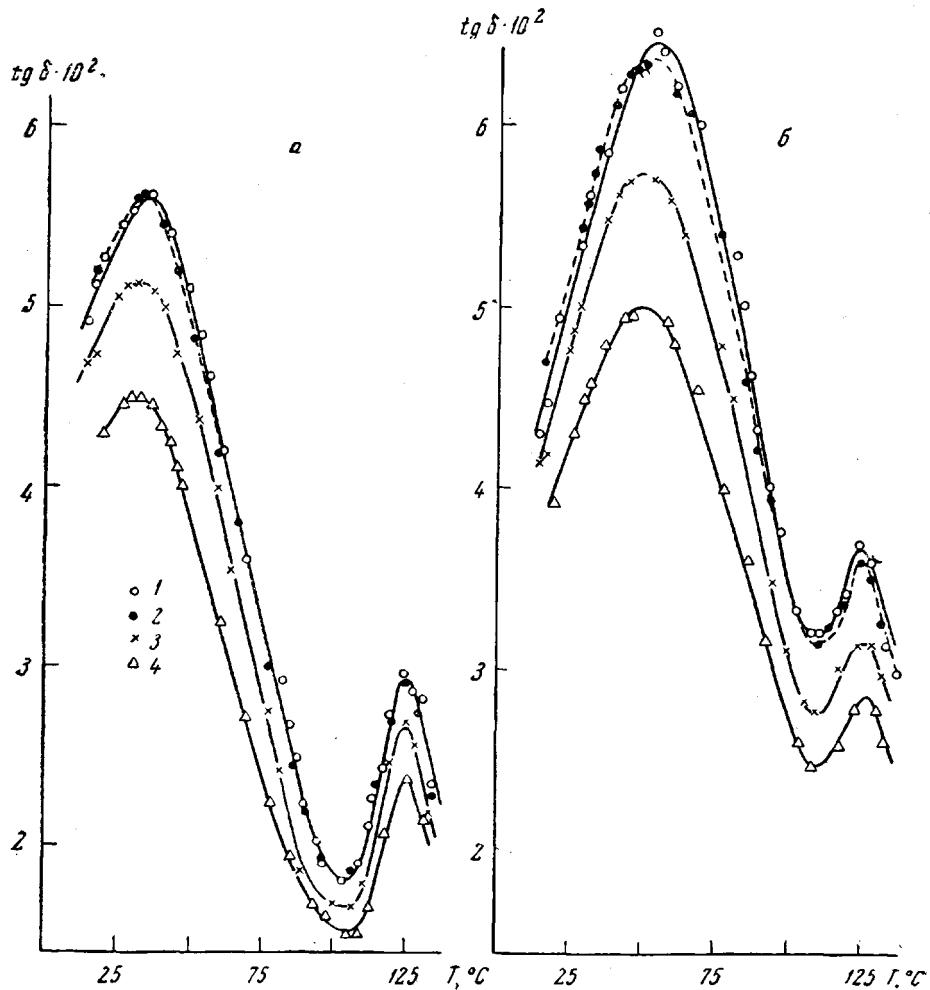


Рис. 1. Зависимость  $\text{tg } \delta$  от температуры для различных образцов полиметилметакрилата: а — на частоте 20  $\text{гц}$ , б — на частоте 120  $\text{гц}$ :

1 — чистый ПММА, 2 — с содержанием 4,8%; 3 — 9,4% и 4 — 19,0% кварцевых частиц

Определение величин диэлектрических проницаемостей и потерь было проведено на приборе МЛЧ-1АМ в диапазоне частот от 20 гц до 10 кгц в температурном интервале 20–140°. Термостатирование при высоких температурах осуществляли с точностью до 0,1°.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а и б представлены данные о зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры для образцов полиметилметакрилата, содержащих различное количество кварцевых частиц, для частот 20 и 120 гц. Общий вид зависимости сохраняется и на других частотах. С увеличением содержания твердых частиц, т. е. по мере уменьшения толщины поверхностного слоя полимера, максимум  $\operatorname{tg} \delta$ , отвечающий дипольно-радикальным потерям, смещается в сторону более низких температур и уменьшается по абсолютной величине. Последнее обстоятельство связано с уменьшением концентрации полярных групп в единице объема [9].

На рис. 2 представлены зависимости логарифма частоты, соответствующей максимуму дипольно-радикальных потерь, от обратной температуры. Как видно из этого рисунка, во всем исследованном интервале температур частоты  $f_m$  больше для поверхностных слоев полимера. Это показывает, что соответствующие времена релаксации в поверхностных слоях меньше. Из рис. 2 следует также, что несмотря на смещение потерь в сторону более низких температур и облегчение проявления подвижности боковыми группами, энергия активации релаксации практически не изменяется.

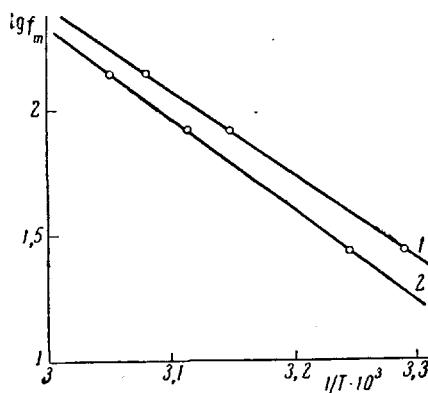


Рис. 2. Зависимость  $\lg f_m$  от  $1/T$  для чистого (2) и содержащего 19,2% частиц ПММА (1)

максимума дипольно-радикальных потерь и облегчение проявления подвижности боковыми группами, энергия активации релаксации практически не изменяется.

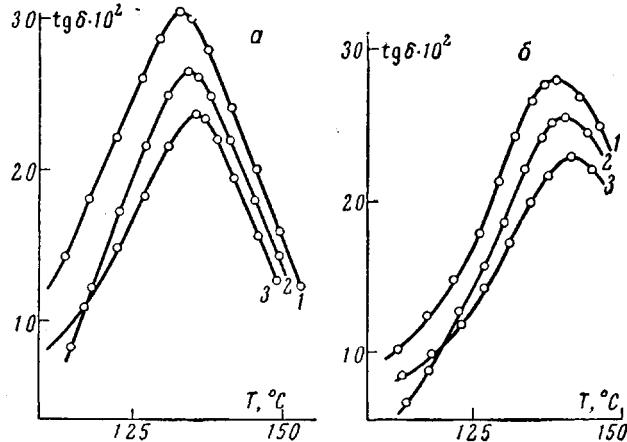


Рис. 3. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры для полистирола: а — на частоте 1 кгц, б — на частоте 5 кгц:  
1 — чистый ПСТ, 2 — с содержанием 14,5%; 3 — 24% частиц кварца

Что касается дипольно-эластических потерь, то, как видно из рис. 1, а и б, для полиметилметакрилата практически не наблюдается смещения положения максимума потерь по мере уменьшения толщины поверхности.

ного слоя. Однако для полистирола, содержащего различные количества кварцевых частиц, наблюдается отчетливое смещение положения максимума  $\text{tg } \delta$ , отвечающего дипольно-эластическим потерям, в сторону более высоких температур. Зависимости  $\text{tg } \delta$  от температуры на частотах 1 и 5 кГц для полистирола представлены на рис. 3, а и б. На рис. 4 представлены зависимости  $f_m$  от  $1/T$ , из которых видно, что во всем интервале температур частота, отвечающая максимуму дипольно-эластических потерь полимера, находящегося на твердой поверхности, ниже, и следовательно, среднее время релаксации больше по сравнению с полимером в объеме. Однако, как и в случае полиметилметакрилата, изменение времени релаксации не отражается на величине энергии активации.

Полученные данные показывают, что наличие границы раздела полимер — твердое тело действительно оказывает различное влияние на отдельные релаксационные механизмы. Взаимодействие функциональных групп с поверхностью и происходящее вследствие этого ограничение подвижности цепей и образование редкой пространственной сетки должны были бы приводить к увеличению времен релаксации и смещению положения максимумов диэлектрических потерь в сторону более высоких температур. Однако полученные данные показывают, что в общем виде эта картина неверна. Только для полистирола в присутствии твердых частиц мы наблюдали смещение максимумов  $\text{tg } \delta$  дипольно-эластических потерь в сторону более высоких температур, являющееся следствием повышения времен релаксации, определяемых подвижностью сегментов цепей. Для дипольно-радикальных потерь в полиметилметакрилате наблюдается противоположная картина. Максимумы потерь, отвечающих движению боковых радикалов для полимера, находящегося на границе раздела, смещаются в сторону более низких температур. Величина этого смещения зависит от толщины поверхностного слоя и при его толщине  $\sim 200 \text{ \AA}$  достигает  $5\text{--}6^\circ$ . Это указывает на увеличение подвижности боковых групп полимерных цепей, находящихся на границе раздела. Мы полагаем, что это может быть связано с общим понижением плотности упаковки полимера на поверхности твердых частиц, которое было описано нами ранее [10] и которое обусловлено процессами, происходящими при формировании слоя полимера на границе с твердой поверхностью. В работе [11] методом ИК-спектроскопии было показано, что при адсорбции полиалкилакрилатов на  $\text{SiO}_2$  с поверхностью связывается только небольшая доля всех сегментов, даже при высокой степени покрытия поверхности, а остальные группы остаются несвязанными. Как было предположено нами ранее, в результате взаимодействия полимерных молекул с поверхностью изменяются условия протекания релаксационных процессов при формировании поверхностного слоя, так как при этом создается менее плотная упаковка полимерных молекул на поверхности.

Ранее нами было предположено, что с поверхностью непосредственно взаимодействуют не отдельные молекулы, а надмолекулярные структурные образования типа пачек. Для уменьшения их подвижности на поверхности достаточно взаимодействия с поверхностью небольшого числа функциональных групп молекул данной пачки, тогда как остальные группы остаются свободными и не принимают участия в таком взаимодействии. Вследствие более рыхлой упаковки молекул на поверхности можно ожидать увеличения подвижности несвязанных функциональных групп, что и следует из данных о смещении максимума дипольно-радикальных потерь в полиметилметакрилате. Эти данные соответствуют данным о смещении

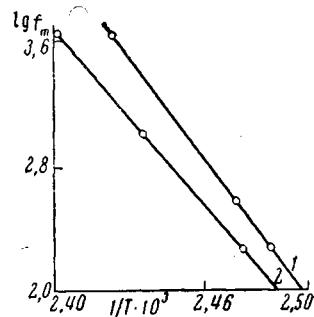


Рис. 4. Зависимость  $\lg f_m$  от  $1/T$  для полистирола:  
1 — чистый ПСТ, 2 — с 24% кварцевых частиц

положения максимумов  $\lg \delta$  при вытяжке полимеров, сопровождающейся различными изменениями плотности упаковки [12, 13].

Тот факт, что подвижность сегментов цепей макромолекул, находящихся на поверхности, как это следует из данных о дипольно-эластической релаксации, или не меняется, или изменяется очень незначительно, говорит о том, что основную роль в снижении общей подвижности макромолекул на поверхности играет не связывание всех боковых функциональных групп и сегментов цепей, а связывание пачек в результате взаимодействия с поверхностью ограниченного числа функциональных групп. Только таким образом можно объяснить сильное повышение температуры стеклования, связанной с подвижностью всех структурных элементов, для полимера, находящегося на поверхности. Действительно, можно предположить, что подвижность большей части цепей, входящих в пачку, не будет зависеть от того, насколько сама пачка связана с поверхностью. Данные о температурах стеклования и изотермическом сжатии в полимерах, содержащих твердые частицы, которые будут рассмотрены в следующей работе, отчетливо показывают увеличение средних времен релаксации. Это позволяет сделать вывод о том, что общее возрастание среднего времени релаксации для полимера, находящегося на границе раздела фаз, определяется повышением времен релаксации наиболее медленных процессов перегруппировки больших участков цепей и надмолекулярных структур в соответствии с концепцией температуры стеклования, развиваемой в работах Козлова [4, 5]. Следовательно, изменение релаксационного поведения полимера на границе раздела с твердым телом обусловлено, очевидно, прежде всего уменьшением подвижности надмолекулярных структур, а не изменением подвижности функциональных групп и сегментов отдельных цепей.

### Выводы

1. Исследована диэлектрическая релаксация в полистироле и полиметилметакрилате, находящихся в тонких слоях на поверхности частиц кварца. Установлено, что в поверхностных слоях полиметилметакрилата, по сравнению с полимером в объеме, наблюдается смещение максимума дипольно-радикальных потерь в сторону более низких температур, а положение максимума дипольно-эластических потерь не изменяется.

Для полистирола наблюдается смещение максимума дипольно-эластических потерь в сторону более высоких температур.

2. На основании полученных данных сделаны выводы о различном влиянии границы раздела фаз на отдельные релаксационные механизмы. Сделано предположение, что значительное изменение релаксационного поведения полимера, находящегося в тонком слое на твердой поверхности, обусловлено прежде всего уменьшением подвижности надмолекулярных структурных образований, а не изменением подвижности функциональных групп или понижением подвижности сегментов цепей.

Институт общей и неорганической  
химии АН БССР

Поступила в редакцию  
28 IX 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Диссертация, 1963.
2. Ю. С. Липатов, Р. П. Хорошко, Высокомолек. соед., 4, 37, 1962.
3. Ю. С. Липатов, Т. Э. Липатова, Я. П. Василенко, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., 5, 290, 1963.
4. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 148, 886, 1963.
5. В. Г. Тимофеева, Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные. Изд. АН СССР, 1963, стр. 174.
6. Г. П. Михайлов, J. Polymer. Sci., 30, 605, 1958.
7. О. Вроенс, F. Mülliger, Kolloid-Z., 121, 140, 1955; 20, 141, 1955.

8. Д. Бернс, Д. Шулман, Прогресс в области диэлектриков, Госэнергоиздат, 1963, гл. 2.
9. Г. П. Михайлов, Makromolek. Chem., 35, 26, 1960.
10. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Докл. АН БССР, 8, 594, 1964.
11. B. Fontana, I. Thomas, J. Phys. Chem., 65, 480, 1961.
12. Г. П. Михайлов, Ж. техн. физ., 21, 1395, 1951.
13. K. Huff, F. Müller, Kolloid-Z., 153, 5, 1957.

---

## DIELECTRIC RELAXATION IN THE SURFACE LAYERS OF POLYMETHYLMETHACRYLATE AND POLYSTYRENE

*Yu. S. Lipatov*

### Summary

The dependence of the dielectrical losses on the frequency and temperature has been determined for polymethylmethacrylate and polystyrene specimens containing various amounts of finely disperse quartz. It has been found that for polymers containing solid particles and therefore spread out in thin layers on their surface the maximum of the dielectrical losses corresponding to dipole elastic relaxation either shifts somewhat in the direction of higher temperatures or does not change, whereas for polymethylmethacrylate a shift of the maximum of dipole radical losses was also observed in the direction of lower temperatures. Hence the surface boundary and the surface forces exert different effects on the individual relaxation mechanisms determining the behavior of the polymer interacting with the surface of the solid. A comparison of the results with data on the effect of the surface boundary on the glass temperature of the polymers in thin layers led to the inference that the considerable change in relaxation behavior of the polymer in a thin surface film is due above all to the decrease in mobility of the supermolecular structural formations rather than to the change in mobility of the functional groups or lowering of the mobility of the chain segments.