

УДК 678.01:53+678.744

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ УМЕНЬШЕНИЕ ОБЪЕМА
В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА **Ю. С. Липатов, Т. Э. Геллер*

В предыдущем сообщении [1] путем исследования диэлектрической релаксации было установлено, что наличие границы раздела полимер — твердое тело и действие поверхностных сил на этой границе оказывают различное влияние на отдельные релаксационные механизмы. Так, для полиметилметакрилата, находящегося на поверхности частиц кварца, было обнаружено смещение максимума дипольно-радикальных потерь в сторону более низких температур, а для полистирола — смещение максимума дипольно-эластических потерь в сторону более высоких температур. Эти данные указывают на изменение времен релаксации отдельных механизмов для поверхностных слоев полимеров. В соответствии с ранее развитыми представлениями [2] эти изменения могут быть объяснены тем, что в результате взаимодействия полимерных молекул с поверхностью уже в ходе формирования поверхностного слоя происходят ограничение подвижности цепей и разрыхление упаковки макромолекул на поверхности. Это в свою очередь может влиять на подвижность отдельных структурных элементов полимера. Вместе с тем было обнаружено, что изменения времен релаксации процессов, связанных с движением боковых групп и сегментов цепей, невелики и не могут объяснить резкого повышения температуры стеклования полимера, находящегося в тонком слое на поверхности. Мы связываем это с тем, что в соответствии с работами [3, 4] температура стеклования определяется подвижностью как очень малых, так и больших структурных элементов цепей вплоть до подвижности элементов надмолекулярных структур. Следовательно, существует группа релаксационных процессов, определяемых главным образом подвижностью этих структурных элементов. Для этой группы должно наблюдаться заметное возрастание средних времен релаксации вследствие взаимодействия с поверхностью.

Исследование изменения релаксационного поведения полимеров, находящихся на поверхности, весьма важно, поскольку изменение подвижности цепей может приводить к возникновению неравновесных, напряженных структур в присутствии твердых частиц, например, наполнителя. Очевидно, что вследствие влияния поверхности на релаксационные процессы образование равновесной, ненапряженной структуры в присутствии наполнителя будет происходить в условиях, отличающихся от условий формования в отсутствие посторонних частиц.

В настоящем сообщении нами приводятся результаты исследования влияния твердой поверхности на процессы изотермического уменьшения объема полимера, находящегося на поверхности, в зависимости от температуры стеклования полимера и его молекулярного веса.

* 2-е сообщение из серии «Релаксационные процессы в тонких слоях полимеров на твердой поверхности».

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были взяты образцы полиметилметакрилата средневязкостного молекулярного веса $3 \cdot 10^4$ и $6 \cdot 10^6$. Образцы были получены радикальной полимеризацией мономера в массе при различных условиях. Для исследования брали полимер, полученный переосаждением из раствора. Формование образцов проводили в присутствии различных количеств кварцевой муки (0,5; 20 и 30% по весу), средний размер частиц составлял $\sim 4 \mu$. Введение кварцевых частиц позволяло рассматривать подготовленные образцы, как состоящие из прослоек полимера на поверхности частиц. Толщина таких прослоек, меняясь в зависимости от содержания частиц, достигала минимального в нашем случае значения, равного 2–3,5 μ .

Для полученных образцов дилатометрическим методом [5] были определены температуры стеклования и коэффициенты объемного расширения в области температур, выше и ниже температуры стеклования. Скорость нагревания дилатометра составляла 1 град/мин, вес образца в дилатометре ~ 8 г. Коэффициенты расширения были вычислены с учетом поправок на расширение дилатометрической жидкости (ртути), стекла и кварцевых частиц. Таким образом, полученные значения относятся только к полимеру, находящемуся в поверхностном слое. Для вычисления удельных объемов было принято значение плотности полиметилметакрилата при 25° , равное 1,15 г/мл.

Для снятия кривых изотермического сжатия (установления равновесного объема) применяли метод, описанный в работе [6]. Заполненный дилатометр помещали в глицериновую баню и выдерживали там 30 мин. при 130° для высокомолекулярного и при 120° для низкомолекулярного образца. Затем дилатометр быстро переносили в баню, температура которой составляла 20° . После охлаждения образца дилатометр помещали в ультратермостат, в котором с точностью до $0,1^\circ$ (при повышенных температурах) поддерживали заданную температуру. С момента помещения дилатометра в термостат при помощи катетометра отмечали уровень ртути в капилляре. На основании полученных таким образом данных рассчитывали изменение удельного объема полимера во времени. Изотермическое сжатие исследовали в области температур выше и ниже температур стеклования образцов, содержащих твердые частицы.

Результаты и их обсуждение

Полученные нами кривые зависимости удельного объема низко- и высокомолекулярного полиметилметакрилата от температуры в присутствии и в отсутствие твердых частиц характеризуются наличием двух точек перехода, которые мы обозначим как T_1 и T_2 . Такие же зависимости были получены нами в предыдущих работах, где даны соответствующие графики, позволяющие определить точки перехода T_1 и T_2 [5].

Таблица 1

Температура стеклования и коэффициенты расширения полиметилметакрилата, содержащего тонкодисперсные частицы кварца

Образец	$T_1, {}^\circ\text{K}$	T_2	T_c	$\alpha_g \cdot 10^4$	$K \cdot 10^4$	$\alpha_L \cdot 10^4$	$(\alpha_L - \alpha_g) \cdot 10^4$	$(\alpha_L - \alpha_g) T_c$	$\alpha_L T_c$	$(K - \alpha_g) \cdot T_1$	$(\alpha_L - K) T_1$
Низкомолекулярный											
Исходный	329	345	335	1,5	2,5	3,98	2,48	0,083	0,133	1,033	0,05
С 5% кварца	330	359	350	1,88	3,0	4,25	2,37	0,083	0,149	0,037	0,045
С 20% »	335	377	354	2,0	3,1	4,31	2,31	0,082	0,162	0,037	0,046
С 30% »	337	381	359	2,25	3,25	4,53	2,28	0,082	0,162	0,038	0,050
Высокомолекулярный											
Исходный	353	384	372	1,5	3,25	4,75	3,25	0,121	0,177	0,062	0,053
С 5% кварца	363	391	381	1,85	3,30	5,25	3,40	0,129	0,200	0,058	0,073
С 20% »	370	395	387	2,15	3,45	5,50	3,35	0,129	0,213	0,048	0,076
С 30% »	379	405	396	2,20	3,50	5,50	3,30	0,131	0,218	0,049	0,074

На основании полученных зависимостей можно также определить точку перехода T_c , как точку пересечения двух прямолинейных участков кривой ниже T_1 и выше T_2 . Найденные таким образом значения T_1 , T_2 и T_c , а также рассчитанные из наклонов прямых коэффициенты объемного расширения α_g — в области ниже T_1 , α_L — в области выше T_2 и K — в промежуточной области, приведены в табл. 1.

Как и для описанного ранее случая полиметилметакрилата, содержащего стекловолокно, температуры переходов закономерно повышаются с ростом содержания твердых частиц и, следовательно, с уменьшением толщины поверхностного слоя. Одновременно наблюдается возрастание коэффициентов объемного расширения, которое в соответствии с [7] можно связать с увеличением свободного объема для полимера, находящегося в тонком слое на поверхности. Эти данные согласуются с результатами сорбционных измерений, показывающих менее плотную упаковку макромолекул на поверхности [8].

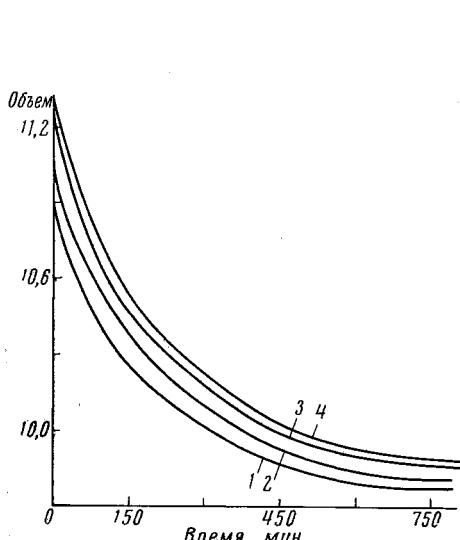


Рис. 1

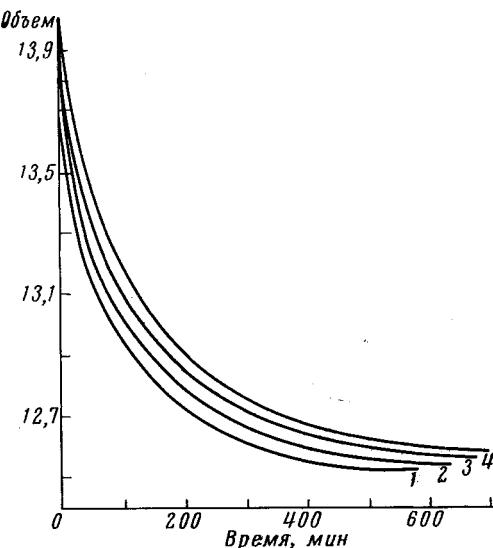


Рис. 2

Рис. 1. Кривая достижения равновесного объема для низкомолекулярного полиметилметакрилата при 50°:

1 — для ненаполненного полимера; 2, 3, 4 — для полимеров с 5, 20 и 30% наполнителя соответственно

Рис. 2. Кривая достижения равновесного объема для высокомолекулярного полиметилметакрилата при 94,5°:

1 — для ненаполненного полимера; 2, 3, 4 — для полимеров с 5, 20 и 30% наполнителя соответственно

В соответствии с теорией, развитой Фоксом и Флори [9], все полимеры при температуре стеклования характеризуются одинаковым свободным объемом. Исходя из этого, Симха и Бойер [10] установили, что величины $\alpha_L T_c$ и $(\alpha_L - \alpha_g) T_c$, где α_L и α_g — коэффициенты объемного расширения при температурах, выше и ниже T_c , являются постоянными и не зависящими от химической природы полимера. Сохранение постоянства значений $\alpha_L T_c$ и $(\alpha_L - \alpha_g) T_c$ для полимеров различного химического строения указывает на то, что процесс стеклования во всех случаях определяется проявлением подвижности цепей, зависящей от величины свободного объема. В соответствии с теорией Симхи и Бойера нами были рассчитаны значения $(K - \alpha_g) T_1$; $(\alpha_L - K) T_2$; $(\alpha_L - \alpha_g) T_c \alpha_L T_c$, которые также приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, наибольшим постоянством характеризуется величина $(\alpha_L - \alpha_g) T_c$, причем ее значение для высокомолекулярного образца хорошо совпадает с универсальным значением константы, равным 0,12. Для низкомолекулярного образца эти же значения совпадают с константой для низкомолекулярных стекол, равной 0,08. Значения констант $\alpha_L T_c$ также соответствуют универсальным. Согласно [10], постоянство

$(a_L - a_g) T_c$ является общим критерием температуры стеклования, что особенно важно для систем, в которых проявляется несколько переходов. Это дает нам основание считать, несмотря на четко выраженные температуры переходов T_1 и T_2 , что истинной температурой стеклования является T_c .

На рис. 1 и 2 представлены типичные кривые установления равновесного объема во времени для исследованных нами образцов. Эти кривые во всех случаях могут быть также представлены в виде линейной зависимости величины $V(t) - V(\infty)$ от логарифма времени, где $V(t)$ — объем в момент времени t , $V(\infty)$ — равновесный объем.

Как это обычно делается при исследованиях такого рода [7], на основании кривых установления равновесного объема были рассчитаны средние времена релаксации, необходимые для достижения половины равновесного изменения объема (τ). В табл. 2 приведены данные по временам релаксации τ исследованных образцов при температурах выше и ниже T_c . Из зависимостей $\lg \tau$ от $1/T$, типичный вид которых представлен на рис. 3, вычислены энергии активации процесса в области температур выше и ниже T_c (табл. 3). Как видно из этой таблицы, ниже T_c наблюдается некоторое возрастание энергии активации процесса с уменьшением толщины поверхностного слоя (с увеличением содержания твердых частиц), а выше T_c энергия активации E практически не зависит от толщины слоя. Этот эффект проявляется одинаково четко для образцов высокого и низкого молекулярного веса. Меньшие значения E для высокомолекулярного образца ниже T_c определяются, очевидно, большей рыхлостью упаковки, а большие выше T_c связаны с большим молекулярным весом и меньшей подвижностью цепей.

Полученные данные говорят о том, что суммарная скорость установления равновесного объема, складывающаяся из скоростей перегруппировки сегментов цепей и более крупных структурных образований, сильно уменьшается с увеличением общей поверхности твердых частиц, т. е. с уменьшением толщины поверхностного слоя полимера. Возрастание энергии активации в области температур ниже T_c может быть объяснено, как и возрастание средних времен релаксации, ограничением подвижности цепей вследствие их взаимодействия с поверхностью. При этом надо иметь

Таблица 2

Средние времена релаксации образцов полиметилметакрилата, содержащих кварцевые частицы

T, °C	Образец исходный	Образцы с содержанием кварца, %			T, °C	Образец исходный	Образцы с содержанием кварца, %					
		5	20	30			5	20	30			
времена релаксации, мин.												
Низкомолекулярный												
45,0	130	136	—	—	62,3	120	126	—	—			
50,0	122	126	129	130	68,8	109	114	116	118			
55,4	106	108	110	110	75,1	100	104	106	107			
60,5	82	84	88	88	82,4	76	82	84	88			
64,5	75	76	78	79	87,0	76	74	76	78			
70,3	62	65	70	72	94,5	52	60	64	68			
75,2	54	56	66	68	99,0	44	52	60	64			
80,2	48	50	60	62	106,0	36	42	50	52			
87,2	40	42	52	54	111,6	30	36	40	46			
91,0	36	38	48	50	119,8	22	27	32	36			
101,2	30	32	40	42	130,2	—	20	24	27			
103,6	28	30	38	40	135,2	—	—	—	24			
108,0	—	28	35	37								
113,0	—	25	32	34								
115,8	—	24	30	32								

в виду, что в области ниже T_c еще сохраняется некоторая подвижность структурных элементов цепей, иначе равновесное значение объема устанавливалось бы со скоростью, определяемой скоростью установления теплового равновесия.

Одним из объяснений независимости энергии активации от толщины слоя в области выше T_c может быть то обстоятельство, что по мере

увеличения поверхности твердых частиц вследствие взаимодействия с поверхностью и чисто геометрических ограничений, макромолекулы могут принимать на поверхности меньшее число конфигураций, чем в объеме. Вследствие этого различия в потенциальных энергиях макромолекул при переупаковке на поверхности и, таким образом, в энергетических барьерах перехода будут меньше, чем в объеме.

Выше мы отмечали, что в суммарном процессе релаксации участвуют различные механизмы. Полученные в настоящей работе данные позволяют сделать вывод, что наличие поверхности раздела приводит прежде всего к возрастанию времен релаксации процессов перегруппировки больших структурных элементов цепей, которые и определяют процесс медленного изотермического сжатия. Изменение релаксационного поведения полимера на границе с твердым телом обусловлено, очевидно, прежде всего уменьшением подвижности элементов надмолекулярных структур и больших участков цепей, а не изменением подвижности функциональных групп и сегментов. Именно это обстоятельство объясняет рост температур стеклования полимера на поверхности при малом изменении элементов, как было показано нами

Рис. 3. График зависимости логарифма времени релаксации от обратной температуры для высокомолекулярного полиметилметакрилата:

1, 2, 3 — для полимеров с 5, 20 и 30% наполнителя соответственно

подвижностей других структурных элементов в предыдущем сообщении [1].

Таким образом, при данной температуре релаксационные процессы в полимере, находящемся на поверхности, заторможены по сравнению с полимером, находящимся в объеме.

Рассмотрим теперь вопрос о связи релаксационных процессов в тонких слоях на поверхности с величиной свободного объема. Приведенные в табл. 1 данные подтверждают применимость концепции свободного объема к поверхностным слоям полимера на границе раздела полимер — твердое тело. Данные о коэффициентах расширения и о разрыхлении упаковки показывают, что полимер, находящийся на поверхности раздела, должен иметь больший свободный объем. В соответствии с концепцией свободного объема это должно приводить к облегчению протекания релаксационных процессов в таких системах, что фактически и имеет место.

Действительно, выше мы сравнивали времена релаксации полимера, находящегося на поверхности и в объеме при одинаковой температуре, и пришли к правильному заключению, что при данной температуре релаксационные процессы в поверхностных слоях заторможены. Однако эта за-

торможенность есть следствие более высокой температуры стеклования поверхностных слоев, определяемой взаимодействием с поверхностью. Если проанализировать данные, приведенные в табл. 2, то можно легко установить, что при равном удалении от температуры стеклования как в сторону более низких, так и высоких температур времена релаксации для поверхностных слоев полимера меньше, чем для полимера в объеме, что, естественно, является следствием большего свободного объема и неплотной упаковки. Таким образом, разрыхление упаковки вследствие взаимодействия с поверхностью в ходе формирования материала приводит к облегчению протекания релаксационных процессов в таком материале, по сравнению с полимером в объеме, при равном удалении от температуры стеклования. Этот эффект аналогичен эффекту закрепления более рыхлой структуры при быстром охлаждении полимера до температур ниже T_c и повышенной скорости релаксационных процессов в таком материале. Полученные данные показывают, что концепция свободного объема применима и к тонким слоям полиметакрилата, находящегося на границе раздела фаз с твердой поверхностью.

В заключение остановимся на влиянии молекулярного веса полиметакрилата, находящегося на поверхности, на релаксационные свойства поверхностных слоев. Как видно из данных табл. 2, повышение температуры стеклования на поверхности твердых частиц для низко- и высокомолекулярных образцов практически одинаково. Оценка плотности упаковки низкомолекулярного полимера в присутствии твердых частиц, проведенная сорбционным методом, и сопоставление сорбционных данных с данными для высокомолекулярного образца [8] показали, что наблюдаемое в обоих случаях увеличение сорбции в поверхностных слоях примерно одинаково. Это значит, что изменение свойств поверхностных слоев полимера, по сравнению со свойствами в объеме, определяется, главным образом, действием поверхности раздела и мало зависит от молекулярного веса. Наблюдаемые различия в средних временах релаксации и энергиях активации могут быть связаны только с влиянием собственно молекулярного веса, независимым от действия поверхности раздела.

Выводы

- Для образцов низко- и высокомолекулярного полиметилметакрилата, содержащих различное количество тонкодисперсных кварцевых частиц, дилатометрическим методом определены температуры стеклования и коэффициенты объемного расширения. Установлено, что температура стеклования полимера в поверхностном слое (T_c) на твердой частице связана с коэффициентами расширения в области температур выше $T_c - \alpha_L$ и ниже $T_c - \alpha_g$, универсальным соотношением $(\alpha_L - \alpha_g)T_c = K$ со значением $K = 0,13$ для высокомолекулярного и $K = 0,08$ для низкомолекулярного полимера.

- В области температур выше и ниже T_c исследовано изотермическое уменьшение объема и определены средние времена релаксации и энергии активации процессов.

- Установлено, что в тонких слоях полимера на твердой поверхности при данной температуре релаксационные процессы заторможены по сравнению с процессами, происходящими в объеме, вследствие взаимодействия с поверхностью и вызванного этим повышения T_c .

Таблица 3

Энергии активации процесса изотермического сжатия полиметилметакрилата в присутствии твердых частиц

Образец	Энергия активации, ккал/моль	
	ниже T_c	выше T_c
Низкомолекулярный	4,55	6,15
С 5% кварца	5,36	5,67
С 20% »	7,28	5,46
С 30% »	7,28	5,46
Высокомолекулярный	3,42	9,10
С 5% кварца	4,55	9,10
С 20% »	5,92	8,65
С 30% »	6,14	8,65

4. Установлено, что в поверхностных слоях полимера при температурах, равно удаленных от температуры стеклования, протекание релаксационных процессов облегчается вследствие большей рыхлости упаковки молекул в поверхностном слое.

5. Показано, что изменение свойств поверхностных слоев, по сравнению со свойствами в объеме определяется только взаимодействием с поверхностью и мало зависит от величины молекулярного веса полимера.

6. Сделан вывод о применимости теории, связывающей процессы стеклования со свободным объемом, к поверхностным слоям полимера на границе раздела с твердым телом.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
16 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **7**, 1430, 1965.
2. Ю. С. Липатов, Диссертация, М., 1963.
3. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **148**, 886, 1963.
4. В. Г. Тимофеева, Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, 174.
5. Ю. С. Липатов, Т. Э. Липатова, Я. П. Василенко, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., **5**, 290, 1963.
6. T. Alfrey, G. Goldfinger, H. Mark, J. Appl. Phys., **14**, 700, 1943.
7. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд. иностр. лит., 1964.
8. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Докл. АН БССР, **8**, 594, 1964.
9. F. G. Fox, R. J. Flory, J. Appl. Phys., **21**, 581, 1950.
10. R. Simha, R. F. Boyer, J. Chem. Phys., **37**, 1003, 1962.

ISOTHERMIC VOLUME DECREASE IN SURFACE LAYERS OF POLYMETHYLMETHACRYLATE

Yu. S. Lipatov, T. E. Geller

Summary

By means of dilatometric technique it were studied glass temperatures, volume expansion coefficients and isothermal compression of low and high molecular polymethylmethacrylate with finely dispersed quartz particles weight up to 30%. The presence of highly developed surface enables to consider the system consisting of thin layers of polymer on solid surface. The glass temperature T_g was found to be related to the volume expansion coefficients below and above T_g with the universal equation of Simha and Boyer. Basing on the curves of the setting of the equilibrium volume versus time it were determined the mean relaxation times at different temperatures and the activation energies. It was established the linearity between $V(t) - V(D)$ versus logarithm of time, where $V(t)$ is volume at the time t and $V(D)$ is the equilibrium volume. The relaxation time data show that the relaxation processes in surface layers on the solid interphase at given temperature are slowed down compared with the polymer in volume because of the polymer interaction with surface and caused T_g increase. But at temperatures equally far from T_g the relaxation times in surface layers are less than that in the volume that could be related to the higher free volume caused by the lower packing density of the molecules on the surface. As it follows from the glass temperatures and from the surface packing densities of the samples different molecular weight the difference between surface and volume properties depends mainly on the interphase surface and only a little on the molecular weight. The accordance with the earlier results corroborates the conclusion that the total increase of the relaxation time of the polymer on the interphase surface is explained by the increase of the slowest times of the rearrangement of the big structural chain elements.