

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 7

УДК 678.744:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИСТИРОЛА ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк

В ранее проведенных исследованиях [1—3] было установлено изменение свойств полимеров, находящихся на границе раздела фаз, по сравнению с поведением полимера в объеме. Оно связано с тем, что взаимодействие полимерных молекул с твердыми поверхностями приводит к ограничению их подвижности и к изменению условий проявления релаксации в поверхностных слоях. Проведенные исследования по изучению диэлектрической релаксации [3] в полимерах, находящихся в тонких слоях на поверхности твердых частиц, показали, что наблюдается изменение положений максимумов дипольно-сегментальных и дипольно-групповых потерь, связанное с изменениями подвижности функциональных групп и сегментов на границе раздела.

В работе [4] указано, что взаимодействие цепей полимера с поверхностью может приводить к более рыхлой упаковке полимерных молекул на поверхности. Изменение молекулярной подвижности может быть связано с тем, что поверхность наполнителя чисто геометрически ограничивает число возможных конформаций макромолекул вблизи поверхности; это также препятствует такой плотной упаковке, которая могла бы иметь место в объеме. В упомянутых работах было также показано, что взаимодействие с поверхностью оказывает различное влияние на отдельные релаксационные механизмы, обусловленные движением функциональных групп, сегментов и более крупных структурных элементов.

Цель данного исследования — детальное выяснение причин изменения молекулярной подвижности в поверхностных слоях и разделение вклада в это изменение энергетического взаимодействия с поверхностью и конформационных эффектов на границе раздела. Для этого мы провели исследование молекулярной подвижности полимеров на границе раздела методом ядерного магнитного резонанса.

В данном сообщении приведены результаты исследования спин-решеточной релаксации протонов T_1 в полимерах, находящихся в тонких слоях на твердой поверхности мелкодисперсных частиц аэросила и фторопласта. Данные вещества были выбраны как представители твердых тел, активно взаимодействующих с полимерами (аэросил) и невзаимодействующих (фторопласт). В последнем случае мы изучали полимер на поверхности, энергетически не взаимодействующей с ним.

Образцы и методика измерений

В данной работе приводятся результаты исследований протонной спин-решеточной релаксации T_1 в полиметилметакрилате (ПММА) и полистироле (ПС) в присутствии непрессованного аэросила марки 300 и мелкодисперсных частиц фторопласта. Содержание аэросила в системе изменяли от 0 до 23,08 вес. %, фторопласта — от 0 до 75,0 вес. %. Исходя из удельной поверхности аэросила и фторопласта (удельную поверхность фторопласта определяли хроматографическим методом [5]), а также размеров частиц [6, 7], содержание их в образцах бралось таким, чтобы толщины поверхностных слоев на границе раздела были примерно одинаковой величины. В зависимости от процентного содержания аэросила и фторопласта в системах толщины поверхностных слоев на границе раздела составляют величины порядка 0,5–6,0 мк.

Образцы для исследований получали прессованием порошков полимеров в смеси с аэросилом и фторопластом в пресс-формах. Прессование вели при обогреве под давлением, а для снятия температурных и других напряжений охлаждение и снятие давления проводили ступенчато при уменьшении температуры на 25–30° и давления на 15–20 атм и при выдержке под постоянной температурой и давлении каждой ступени в течение 45 мин. Температура прессования образцов ПММА составляла 160–180°, образцов ПС — 145–155°. При этих температурах форма и структура мелкодисперсных частиц фторопласта не меняется, так как только при 300° наблюдается незначительная потеря веса фторопласта, при 327° исчезает кристаллическая структура, в то время как разложение полимера начинается лишь при 400° [8].

Для удаления физически адсорбированной воды аэросил, ПММА и ПС подвергали сушке, фторопласт — вакуумированию.

Для изготовления образцов использовали ПММА со средним молекулярным весом M_n 850 000, ПС — 260 000, а также ПС с M_n 100 000, снятый без содержания аэросила и фторопласта. Молекулярные веса определяли вискозиметрическим методом.

Время спина-решеточной релаксации протонов измеряли методом Карра — Парселя [9] при помощи импульсного спектрометра, работающего на частоте 18,6 мгц. Детальное описание конструкции спектрометра дано в [10]. Точность измерения T_1 составляет 5%; температуру контролировали с точностью $\pm 1^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Некоторые экспериментальные данные для ПММА приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлены температурные зависимости времени спина-решеточной релаксации T_1 для образцов ПММА, содержащих различное количество частиц аэросила (кривые 2, 3, 4) и фторопласта (кривые 5, 6). Наблюдаются две области релаксации: низкотемпературная, связанная с подвижностью α -метильных групп, и высокотемпературная, обусловленная сегментальной подвижностью [11]. С увеличением содержа-

Таблица 1
Данные по температурной зависимости T_1 ПММА при различном содержании твердых частиц

T_1 , сек.	$\lg T_1$	T , °С	T , °К
Чистый ПММА *			
0,0602	2,780	—57,0	216,0
0,0523	2,718	—42,5	230,5
0,0479	2,68	—30,0	243,0
0,0467	2,668	—19,5	253,0
0,0457	2,659	—2,5	270,5
0,0474	2,675	20,5	293,5
0,0544	2,735	23,5	293,5
0,0603	2,784	38,0	311,0
ПММА с 1,32% аэросила **			
0,0643	2,808	—51	222
0,0569	2,755	—35	238
0,0541	2,733	—16	257
0,0535	2,728	—12,5	260,5
0,0550	2,740	—2	271
0,0586	2,768	11	284
0,0631	2,800	23	296
0,0754	2,877	40	313
ПММА с 49,2% фторопласта ***			
0,0631	2,800	—52,5	220,5
0,050	2,740	—34,0	239,0
0,0537	2,730	—16,0	257,0
0,0531	2,725	—12,5	260,5
0,0576	2,760	0	273,0
0,0636	2,803	25,0	298,0
ПММА с 23,08% аэросила ***			
0,0816	2,912	—57,5	215,5
0,0700	2,845	—41,5	231,5
0,0622	2,794	—20,5	252,5
0,0641	2,807	—3,5	269,5
0,0671	2,827	10,0	283,0
0,0740	2,870	23,0	296,0
ПММА с 75,0% фторопласта ***			
0,0763	2,882	—52,0	221,0
0,0669	2,825	—40,5	232,5
0,0598	2,777	—27,0	246
0,0582	2,765	—20,5	252,5
0,0589	2,788	—18,0	255,0
0,0603	2,780	—4,5	268,5
0,0640	2,806	18,5	291,5

* $T_{1\min} = 270,5^\circ$.

** $T_{1\min} = 260,5^\circ$.

*** $T_{1\min} = 252,5^\circ$.

ное количество частиц аэросила (кривые 2, 3, 4) и фторопласта (кривые 5, 6). Наблюдаются две области релаксации: низкотемпературная, связанная с подвижностью α -метильных групп, и высокотемпературная, обусловленная сегментальной подвижностью [11]. С увеличением содержа-

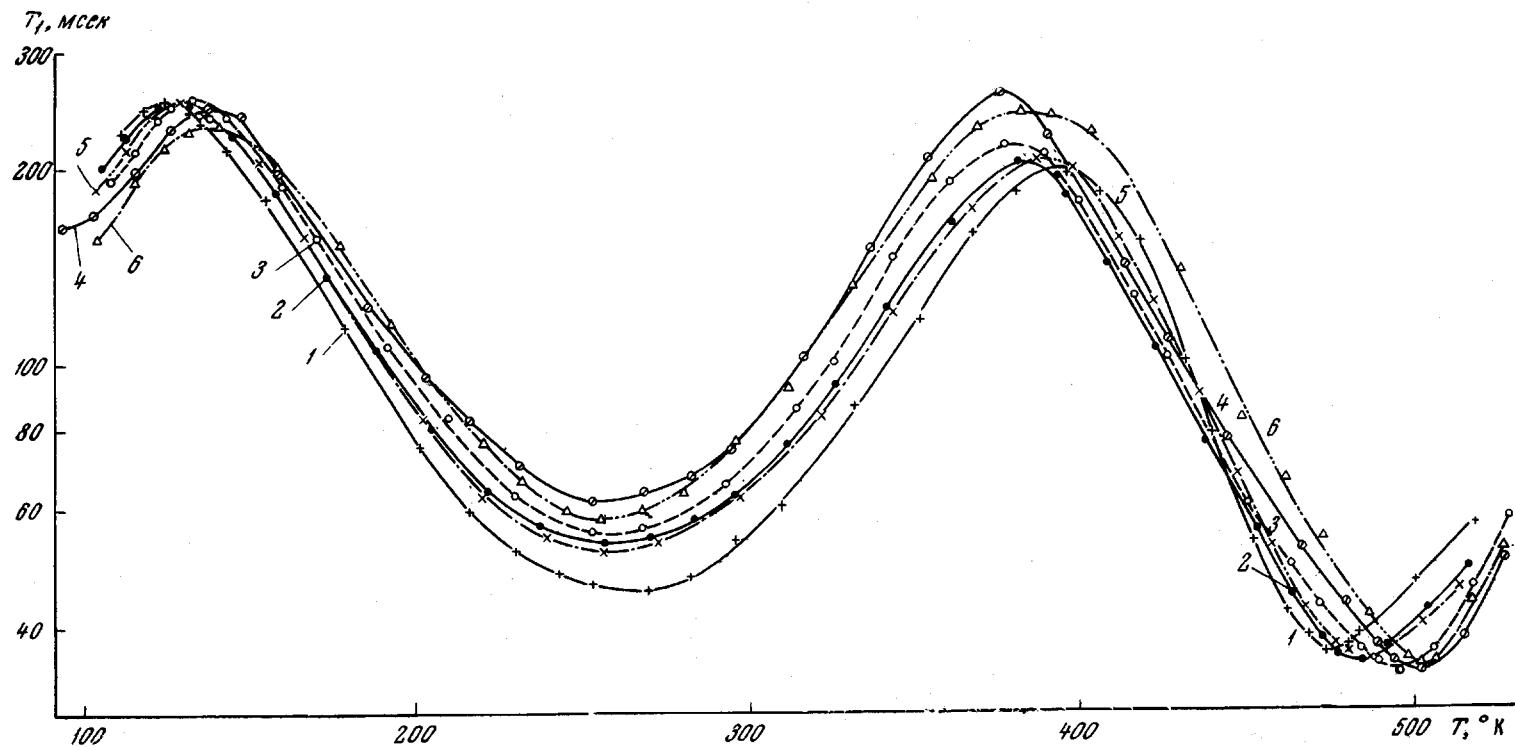


Рис. 1. Зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры для различных образцов ПММА:
 1 — чистый ПММА; 2—4 — с содержанием аэросила 1,32 (2); 12,5 (3); 23,08% (4); 5 — 49,2 и 6 — 75,0% фторопласта

ния мелкодисперсных частиц аэросила и фторопласта в ПММА, т. е. по мере уменьшения толщины поверхностного слоя полимера, как на частицах аэросила, так и на частицах фторопласта минимум T_1 области релаксации α -метильных групп смещается в сторону более низких температур (время корреляции уменьшается) и достигает 18° (см. табл. 1), а минимум T_1 высокотемпературной области релаксации — в сторону более высоких температур и достигает 26 для ПММА и 20° для ПС. Видно, что кривые

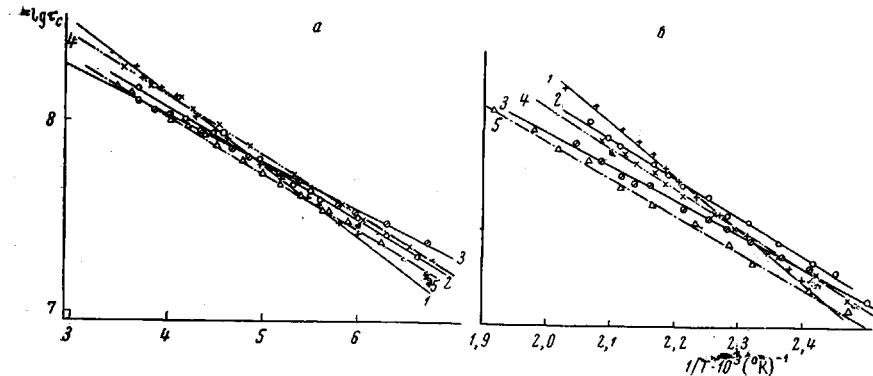


Рис. 2. Зависимость времени корреляции (τ_c) от обратной температуры для низкотемпературного (а) и высокотемпературного (б) релаксационных процессов ПММА:
1 — чистый ПММА; 2 — с содержанием 1,32 и 3 — 23,08% аэросила; 4 — 49,2 и 5 — 75,0% фторопласта

2 и 5 образцов с содержанием 1,32% аэросила и 49,2% фторопласта, а также кривые 4 и 6 образцов с содержанием 23,08% аэросила и 75,0% фторопласта почти совпадают и характеризуются одинаковой величиной смещения минимума времени спин-решеточной релаксации T_1 . Однако наиболь-

Таблица 2

Энергия активации для ПММА, находящегося на поверхности аэросила и фторопласта

Содержание аэросила, %	Энергия активации, ккал/моль	Содержание фторопласта, %	Энергия активации, ккал/моль	Содержание аэросила, %	Энергия активации, ккал/моль	Содержание фторопласта, %	Энергия активации, ккал/моль
Низкотемпературный процесс				Высокотемпературный процесс			
—	1,8	—	1,8	—	14,5	—	14,5
1,32	1,4	49,2	1,5	1,32	9,8	49,2	11,0
23,08	1,2	75,0	1,4	23,08	9,20	75,0	10,2

ший эффект смещения T_1 наблюдается в начальной стадии наполнения полимера, т. е. зависимость T_1 от содержания наполнителя нелинейна.

На рис. 2 представлены температурные зависимости времени корреляции τ_c для низкотемпературных и высокотемпературных релаксационных процессов образцов ПММА. Расчет τ_c (без учета спектра времени корреляции) производился исходя из видоизмененного соотношения Кубо — Томита [12]:

$$\frac{T_{1\min}}{T_1} = 0,7017 \left[\frac{\omega\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} + \frac{4\omega\tau_c}{1 + 4(\omega\tau_c)^2} \right],$$

где $T_{1\min}$ — минимальное время спин-решеточной релаксации, ω — круговая резонансная частота. Наивероятное время корреляции при температуре минимума T_1 находили из условия $\omega\tau_c = 0,6158$.

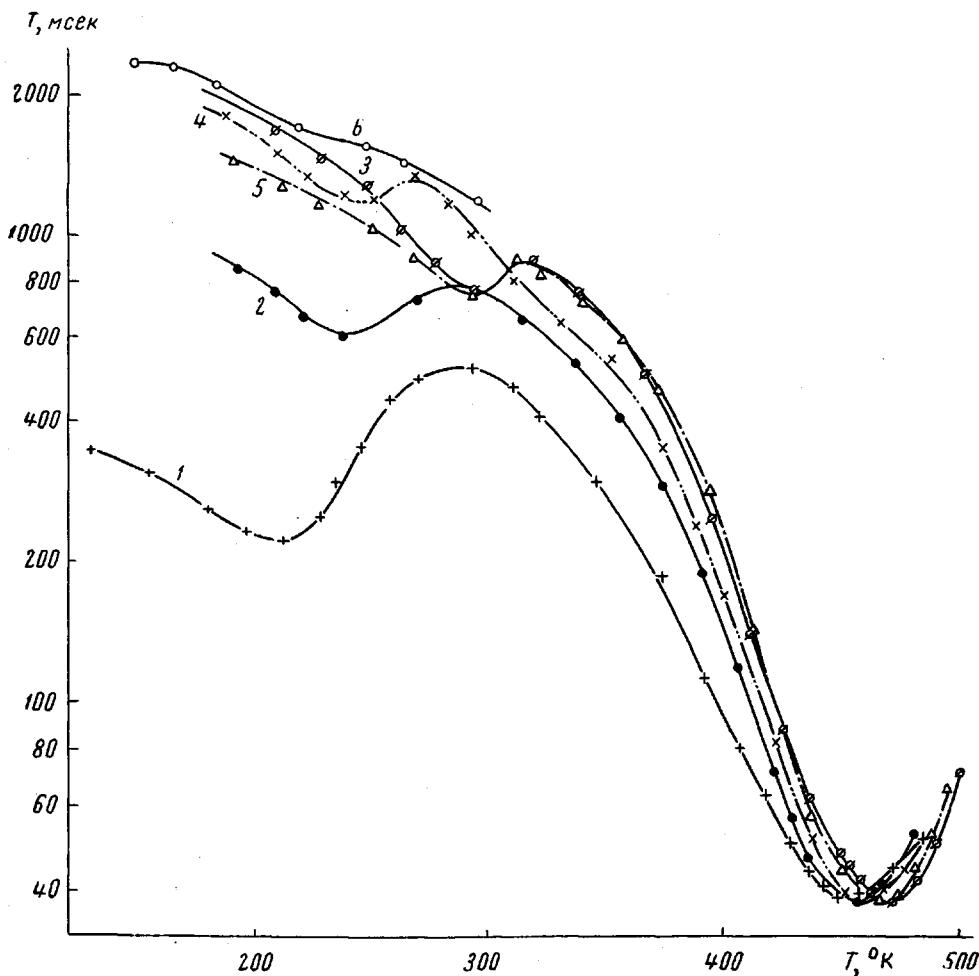


Рис. 3. Зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры для различных образцов ПС:

1 — чистый ПС; 2 — с содержанием 1,32% и 3 — 23,08 аэросила; 4 — 49,2 и 5 — 75,0% фторопласта; 6 — чистый ПС с M_n 100 000

По наклону зависимостей рис. 2 $\lg \tau_c = \varphi_1 / T$ при $\tau_c = \tau_0 \exp (U / RT)$ определены «кажущиеся» энергии активации.

Для низко- и высокотемпературных релаксационных процессов кажущаяся энергия активации образцов ПММА уменьшается с увеличением процентного содержания как аэросила, так и фторопласта (табл. 2).

Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации протонов T_1 для чистого ПС и образцов, содержащих аэросил и фторопласт, представлены на рис. 3. Наблюдаются две области релаксации T_1 : высокотемпературная, обусловленная сегментальной подвижностью, и низкотемпературные релаксационные процессы при 200—300° К. Для высокотемпературной области минимум T_1 смещается в сторону высоких температур по мере уменьшения толщины поверхностного слоя и достигает 20°. Как видно, релак-

Таблица 3
Энергия активации для высокотемпературных процессов
полистирола, находящегося на поверхности аэросила и фторопласта

Содержание аэросила, %	Энергия активации, ккал/моль	Содержание фторопласта, %	Энергия активации, ккал/моль
—	11,3	—	11,3
23,08	12,4	75,0	13,16

сационные минимумы образцов, содержащих аэросил и фторопласт, совпадают (кривые 2 и 4, а также 3 и 5). Зависимость T_1 от молекулярного веса ранее наблюдалась и рассмотрена в работе [13].

На рис. 4 представлены температурные зависимости τ_c для высокотемпературной области релаксации образцов ПС, из которых рассчитаны кажущиеся энергии активации.

Кажущаяся энергия активации для этой области незначительно увеличивается в образцах, содержащих мелкодисперсные частицы, по сравнению с чистым полимером, причем увеличение преобладает в образце с частицами фторопласта (табл. 3).

Полученные данные показывают, что наличие границы раздела полимера с введенными мелкодисперсными частицами оказывает различное влияние на спин-решеточную протонную релаксацию.

Смещение минимума спин-решеточной релаксации T_1 высокотемпературных процессов в сторону высоких температур говорит о заторможенности движения сегментов цепей на границе раздела. Для этих процессов кажущаяся энергия активации уменьшается для образцов ПММА, а для образцов ПС наблюдается незначительное увеличение. В работе [4] методом ИК-спектроскопии было показано, что при адсорбции полиакрилатов на SiO_2 с поверхностью связываются только небольшая доля всех сегментов даже при высокой степени покрытия поверхности, а остальные группы остаются несвязанными. Как было показано ранее в [1—4], в результате взаимодействия полимерных молекул с поверхностью изменяются условия протекания релаксационных процессов при формировании поверхностного слоя, так как при этом создается менее плотная упаковка на поверхности. Вследствие более рыхлой упаковки молекул на поверхности увеличивается подвижность не связанных с поверхностью функциональных групп, что подтверждается данными о смещении низкотемпературного минимума спин-решеточной релаксации в сторону низких температур и уменьшения кажущейся энергии активации $\alpha\text{-CH}_3$ -групп образцов ПММА. Как видно, основную роль в снижении общей подвижности макромолекул на поверхности играет ограничение

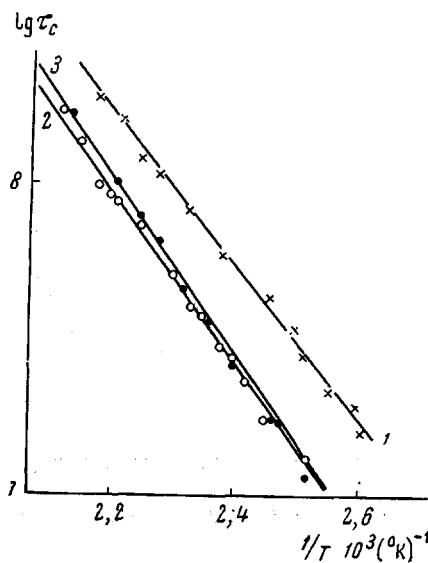


Рис. 4. Зависимость времени корреляции (τ_c) от обратной температуры для высокотемпературного релаксационного процесса ПС:

1 — чистый ПС; 2 — с содержанием 23,08% аэросила; 3 — 75,0% фторопласта

подвижности сегментов цепей.

Обращает на себя внимание то, что T_1 нелинейно изменяется с изменением содержания в полимере твердой фазы. Естественно было ожидать, что эффекты смещения T_1 будут увеличиваться с уменьшением толщины поверхностного слоя. Однако наибольший эффект наблюдается при введении сравнительно малого количества твердых дисперсных частиц. Вероятно, это может быть связано с тем, что при больших содержаниях частиц наполнителя последний сам образует в полимере собственные цепочечные структуры [15], что по мере роста его содержания приводит к исключению части его поверхности из взаимодействия с полимером.

Из полученных данных следует, что в ограничении подвижности цепей на границе раздела определяющую роль играет энтропийный фактор.

Действительно, при сопоставимых толщинах поверхностного слоя на поверхностях, взаимодействующих и невзаимодействующих с полимером, изменение подвижностей (смещение минимумов T_1) фактически одинаково (рис. 1, кривые 2 и 5, 4 и 6; рис. 3, кривые 2 и 4, 3 и 5). Это согласуется с данными работы [2].

Полученные результаты соответствуют исследованиям диэлектрической релаксации в поверхностных слоях ПММА и ПС, представленных в работе [3].

В заключение авторы выражают благодарность В. А. Шевелеву за предоставленную возможность снять данные на импульсном спектрометре ЯМР и помочь в работе.

Выводы

1. Исследована спин-решеточная релаксация протонов в полиметилметакрилате и полистироле, находящихся в тонких слоях на поверхности мелкодисперсных частиц аэросила и фторопласта. Установлено, что в поверхностных слоях по сравнению с полимером в объеме наблюдается смещение минимума T_1 групп $\alpha\text{-CH}_3$ в сторону более низких температур, а положение минимума высокотемпературного релаксационного процесса — в сторону более высоких температур.

2. Из температурной зависимости времени корреляции определены «кажущиеся» энергии активации. Для низко- и высокотемпературного релаксационных процессов кажущаяся энергия активации полиметилметакрилата, находящегося в тонких слоях, уменьшается по сравнению с энергией активации в объеме; для высокотемпературного релаксационного процесса образцов полистирола — незначительно увеличивается.

3. Установлено, что изменение молекулярной подвижности в поверхностных слоях мало зависит от того, взаимодействует ли полимер энергетически с поверхностью. На этом основании сделан вывод о том, что изменение молекулярной подвижности на границе раздела определяется преимущественно уменьшением числа возможных конформаций, которые макромолекула может принять на границе раздела, а не энергетическим взаимодействием с поверхностью.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
21 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
2. Ю. С. Липатов, Т. Э. Геллер, Высокомолек. соед., А9, 222, 1967.
3. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 7, 1430, 1965.
4. Ю. С. Липатов, Сб. Модификация свойств полимеров и полимерных материалов, Изд-во АН УССР, 1965, стр. 56.
5. М. Я. Рубаник, Я. В. Гроховатский, Неполное каталитическое окисление олефинов, изд-во «Техника», 1964.
6. Аэросил, его свойства, применение и технические условия, Изд-во Львовского СНХ, 1965, стр. 5.
7. Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, Ц. С. Дунаевская, Фторопласти, Госхимиздат, 1960, стр. 104.
8. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, изд-во «Химия», 1964, стр. 289.
9. Н. У. Саге, Е. М. Рагсейл, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
10. В. А. Шевелев, Приборы и техника эксперимента, 3, 135, 1965.
11. W. P. Slichter, J. Polymer Sci., C14, 33, 1966.
12. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 888, 1954.
13. B. I. Hunt, J. G. Poakes, A. E. Woodward, Polymer, 5, 339, 1964.
14. B. Fontana, J. Thomas, J. Phys. Chem., 65, 480, 1961.
15. А. И. Лукомская, Колloidн. ж., 23, 428, 1961.

STUDYING OF MOLECULAR MOTION IN SURFACE LAYERS
OF POLYMETHYLMETHACRYLATE AND POLYSTYRENE
BY IMPULS NMR METHOD

Yu. S. Lipatov, F. G. Fabulyak

Summary

Spin-lattice relaxation (T_1) in polymethylmethacrylate (PMMA) and polystyrene (PS) in thin layers on surface of fine-disperse airsil and teflon has been studied. Minimum T_1 for $\alpha\text{-CH}_3$ groups is shifted to lower temperature and minimum of high temperature relaxation process to higher temperatures comparing to polymer in volume. Apparent activation energy is changed. In thin layers, activation energy for low and high temperature relaxation processes in PMMA is decreased, for high temperature process in PS is slightly increased. Changing of molecular motion in surface layers hardly depends on energy of polymer interaction with surface. It enables to propose that change in molecular motion is mainly determined by decrease of possible conformations of macromolecule on the boundary and not by energy of interaction with the surface.
