

УДК 678.(744+746)-13:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ
В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ СОПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
СО СТИРОЛОМ

Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк

В работах [1—4] было установлено изменение свойств полимеров, находящихся на границе раздела фаз, по сравнению с поведением полимера в объеме, которое связано с тем, что взаимодействие полимерных молекул с твердыми поверхностями приводит к ограничению их подвижности и отсюда и к изменению условий проявления релаксации в поверхностных слоях. Это взаимодействие цепей полимеров с поверхностью в ходе формирования поверхностного слоя приводит к более рыхлой упаковке полимерных молекул на поверхности. Проведенные исследования по изучению диэлектрической релаксации [3] полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола, находящихся в тонких слоях на поверхности мелкодисперсных частиц кварца, показали изменение положений максимумов дипольно-групповых и дипольно-сегментальных потерь, связанное с тем, что на границе раздела меняется подвижность функциональных групп, сегментов и более крупных структурных элементов.

Поверхность мелкодисперсных частиц также чисто геометрически ограничивает число возможных конформаций полимерных молекул вблизи поверхности частиц, что препятствует такой плотной упаковке макромолекул, которая могла бы иметь место в объеме [4]. Исследования причин изменения молекулярной подвижности в поверхностных слоях, проведенные импульсным методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР [4], позволили считать, что эти изменения определяются преимущественно уменьшением числа возможных конформаций, которые макромолекула может принять на границе раздела, что согласуется с данными [2].

Цель данного исследования — изучение импульсным методом ЯМР и диэлектрическим методом изменения молекулярной подвижности в поверхностных слоях и разделение вклада в это изменение энергетического взаимодействия с поверхностью и конформационных эффектов. Исследование проведено для сополимера стирола и метилметакрилата (ММА), находящегося на поверхности мелкодисперсных частиц, не взаимодействующих (фторопласт) и активно взаимодействующих с полимером (аэросил). Сополимер был выбран в качестве объекта исследования, поскольку он содержит звенья, потенциально различно взаимодействующие с поверхностью.

Образцы и методика измерений

В данной работе приводятся результаты исследований протонной спин-решеточной релаксации T_1 и диэлектрической релаксации в поверхностных слоях сополимера MMA со стиролом в присутствии непрессованного аэросила и мелкодисперсных

частиц фторопласта. Содержание аэросила в системах изменялось от 0 до 24,9 и фторопласта — от 0 до 75,0 вес. %.

Так как полимерные молекулы при адсорбции на поверхности аэросила и фторопласта не могут занять ту же адсорбционную поверхность, которую занимают газы, то определенные хроматографическим методом [5] удельные поверхности (для фторопласта 10,8 и для аэросила 155 m^2/g) не могут служить исходными расчетными величинами для определения толщины поверхностного слоя. Для этой цели удельные поверхности определяются, исходя из размеров частиц, измеренных с помощью поляризационного микроскопа МИН-8. Величина хлопьев аэросила, образованных из его мелких частиц, составляет 1,3—1,7 μ , а величина частиц фторопласта 4,30—4,65 μ , что соответствует литературным данным [6, 7]. Известно, что мелкие частицы аэросила образуют агрегаты [6], на которых и адсорбируются полимерные молекулы.

Расчет удельных поверхностей производили из размеров частиц (агрегатов), содержащихся в 1 г вещества; отсюда, определяя поверхность одной частицы, находили полную поверхность их на 1 г. Исходя из этих величин, мы считаем, что примерно одинаковые толщины поверхностных слоев создаются при содержании 8,83% аэросила и 26,5% фторопласта, а также 24,9% аэросила и 75,0% фторопласта. Они составляют величины порядка 0,5—5 μ .

Исследуемый сополимер (60% ММА) был освобожден от низкомолекулярных примесей переосаждением с последующей сушкой: средний молекулярный вес сополимера, определенный вискозиметрическим методом, равен 300 000. Аэросил перед введением в полимер сушили под вакуумом при 240°, фторопласт вакуумировали.

В качестве образцов для диэлектрических измерений были использованы отожженные пленки толщиной 100—290 μ . Для ЯМР использовали таблетки диаметром 6 mm , полученные прессованием порошка сополимера в смеси с мелкодисперсными частицами фторопласта и аэросила в пресс-формах. Методика прессования описана в [4]. При температуре прессования сополимера (155—175°) форма и структура мелкодисперсных частиц фторопласта не меняется, так как только при 327° исчезает кристаллическая структура, а разложение его начинается лишь при 400°.

На образцы диэлектрических измерений были нанесены электроды и охранное кольцо из серебра путем распыления его в вакууме.

Время спин-решеточной релаксации протонов было измерено в интервале температур от —130 до 250° нулевым методом Карра — Перселла [8] при помощи импульсного спектрометра, работающего на частоте 18,6 MHz [9]. Измерение диэлектрических потерь и проницаемостей было проведено в температурном интервале —90—155° в диапазоне частот от 50 Hz до 300 KHz измерителем диэлектрической проницаемости и угла потерь типа ТР-9701 в комплексе с селективным приемником типа ТТ-1301. Частотный импульс на измерительный мост подавался от RC-генератора типа ВМ-344.

Терmostатирование при диэлектрических измерениях осуществлялось автоматически с точностью до 0,2°. Автоматический термостат собран по схеме моста постоянного тока, одним плечом которого служит медный термометр сопротивления, находящийся в нагревательной печи, а в диагональ моста включен как нуль-прибор электронный потенциометр типа ЭПВ. Сигнал от электронного потенциометра подается на реле, которое включает соответствующим направлением движения реверсивный двигатель. Двигатель приводит во вращательное движение рукоятку латра, регулируя тем самым ток в цепи электрообогревательной печи.

Результаты и их обсуждение

Из температурной зависимости спин-решеточной релаксации T_1 (рис. 1) для чистого ПММА (1) и сополимера его со стиролом (2) видно, что наблюдаются две области релаксации: низкотемпературная, связанная с подвижностью α -метильных групп, и высокотемпературная, обусловленная сегментальной подвижностью [10]. Для сополимера минимум T_1 области релаксации α -метильных групп смешается в сторону более низких температур и достигает 55—56°. Релаксация $\alpha\text{-CH}_3$ групп ПММА наблюдается при —2°. Различие температур может быть связано с тем, что наличие больших заместителей (бензольных колец) в цепи сополимера создает менее плотную упаковку полимерных цепей. Это и приводит к тому, что подвижность $\alpha\text{-CH}_3$ групп в сополимере больше, чем в ПММА. Высокотемпературный релаксационный процесс спин-решеточной релаксации чистого сополимера проявляется при 197°. Для образцов сополимера, содержащих различные количества частиц аэросила и фторопласта, низкотемпературный процесс спин-решеточной релаксации протекает в области температур от —82 до —58° (рис. 2, а), высокотемпературный при 197—215° (рис. 2, б).

На рис. 3 представлены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) для тех же образцов сополимера, содержащих мелкодисперсные частицы аэросила (кривые 2, 4) и фторопласта (кри-

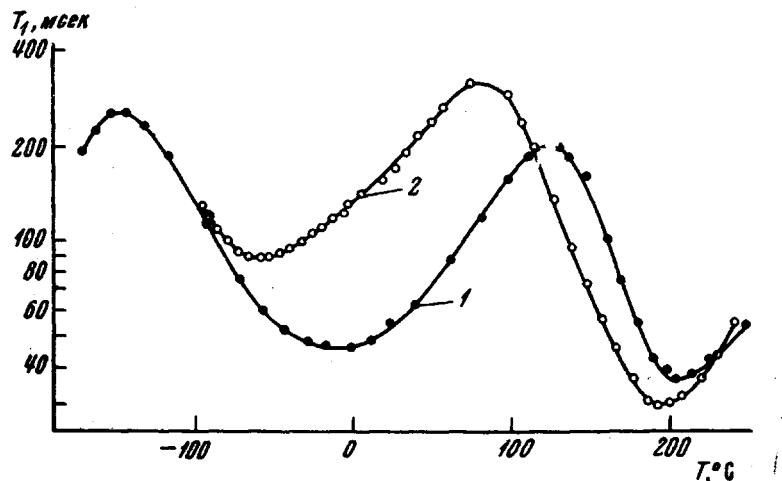


Рис. 1. Зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры
(Объяснения кривых в тексте)

вые 3 и 5). Сополимер имеет две области диэлектрической дисперсии: низкотемпературную, связанную с диэлектрической релаксацией функциональных групп и боковых ответвлений цепи (полярных радикалов) — дипольно-групповые потери, и высокотемпературную, обусловленную изменением подвижности сегментов — дипольно-сегментальные потери [11]. Для чистого сополимера и различных

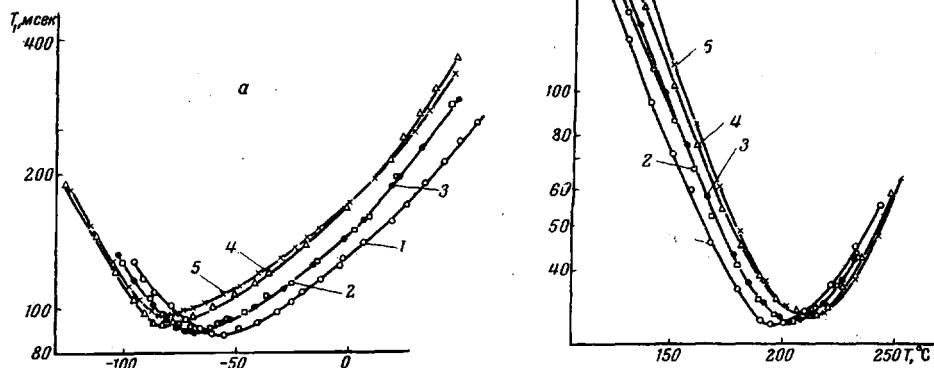


Рис. 2. Зависимость времени спин-решеточной релаксации низкотемпературного (а) и высокотемпературного (б) процессов от температуры для различных образцов сополимера:

1 — чистый сополимер; 2 — сополимер с содержанием 8,83 и 4 — 24,9% аэросила; 3 — 28,5; 5 — 75,0% фторопласта

образцов, содержащих частицы аэросила и фторопласта, на частоте 100 Гц, низкотемпературный процесс диэлектрической релаксации наблюдается в области температур от 3 до -18°C , высокотемпературный процесс в области температур $112-138^{\circ}$.

Как видно из рис. 2 и 3, при исследовании обоими методами с увеличением содержания мелкодисперсных частиц аэросила и фторопласта в

сополимере, т. е. по мере уменьшения толщины поверхностного слоя, наблюдается смещение низкотемпературных релаксационных процессов в сторону низких температур и высокотемпературных в сторону высоких температур. Из рис. 2, а видно, что кривые 2 и 3 образцов с содержанием

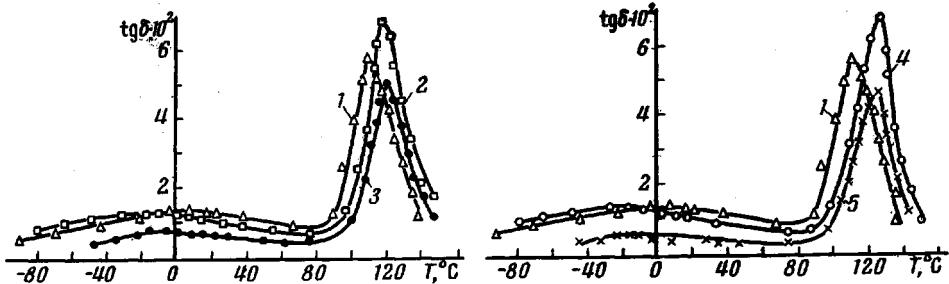


Рис. 3. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для различных образцов сополимера на частоте 100 Гц:

1 — чистый сополимер; 2 — сополимер с содержанием 8,83 и 4 — 24,9% аэросила; 3 — 26,5% 75,0% фторопласта

8,83% аэросила и 26,5% фторопласта, а также — 4 и 5 образцов с содержанием 24,9% аэросила и 75,0% фторопласта характеризуются одинаковой величиной смещения минимума T_1 релаксации $\alpha\text{-CH}_3$ групп в сторону низких температур, достигая соответственно 11 и 24°, а минимум T_1 высокотемпературной области релаксации смещается в сторону более высоких температур и достигает соответственно 9 и 19°. Также наблюдаются аналогичные, одинаковой величины смещения максимумов дипольно-групповых и дипольно-сегментальных потерь

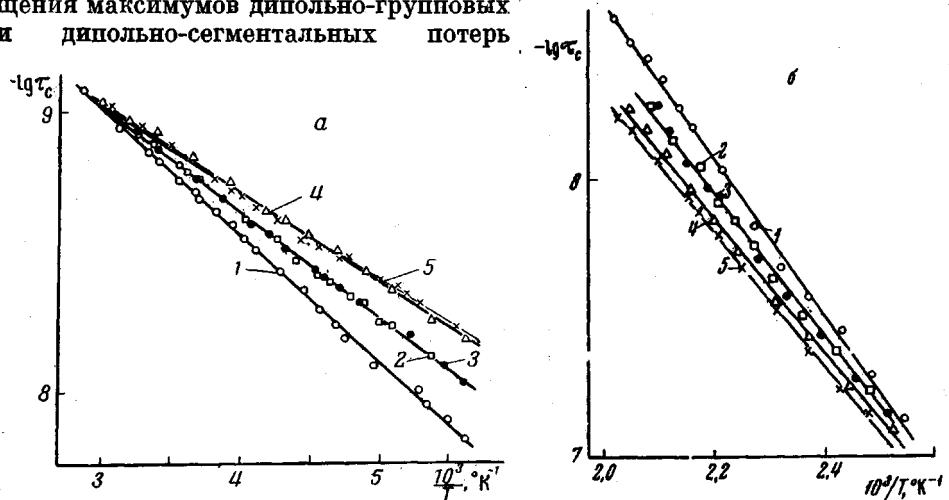


Рис. 4. Зависимость времени корреляции (τ_c) от обратной температуры для низкотемпературного (а) и высокотемпературного (б) релаксационных процессов образцов сополимера:

1 — чистый сополимер; 2 — сополимер с содержанием 8,83 и 4 — 24,9% аэросила; 3 — 26,5%; 5 — 75,0% фторопласта

(рис. 3) по мере уменьшения толщины поверхностного слоя образцов с содержанием 8,83% аэросила и 26,5% фторопласта (кривые 2 и 3) — 7 и 8°, а с содержанием 24,9% аэросила и 75,0% фторопласта (кривые 4, 5) — 14 и 16°.

На рис. 4 представлены температурные зависимости времен корреляции (τ_c) для низкотемпературного и высокотемпературного релаксационных процессов. Расчет τ_c производился, исходя из видоизмененного соот-

ношения Кубо — Томита [12] без учета спектра времен корреляции:

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

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

По наклону зависимостей $\lg \tau_c = \varphi(1/T)$ (рис. 4) при $\tau_c = \tau_0 \exp(U/RT)$ определены

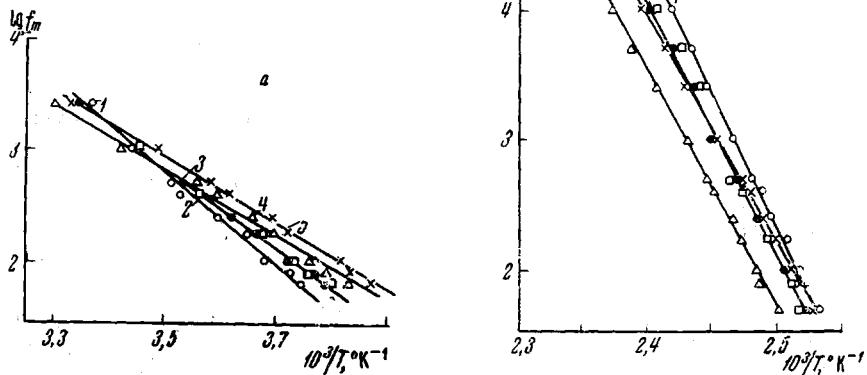


Рис. 5. Зависимость $\lg f_m$ от $1/T$ для дипольно-группового (а) и дипольно-сегментального (б) релаксационных процессов образцов сополимера:

1 — чистый сополимер; 2 — с содержанием 8,83 аэросила; 3 — 26,5 фторопласта;
4 — 24,9 аэросила; 5 — 75,0% фторопласта

энергии активации, которые уменьшаются с увеличением в образцах процентного содержания как аэросила, так и фторопласта (см. таблицу (U_{k1}^*)).

Энергии активации процесса ориентации диполей или температурный коэффициент времени релаксации (13) при уменьшении толщины поверхностного слоя для релаксационных процессов в области дипольно-групповых потерь и для высокотемпературного релаксационного процесса (область дипольно-сегментальных потерь) рассчитаны по наклону зависимостей $\lg f_m = \varphi(1/T)$ (рис. 5) при $f_m = f_0 \exp(U/RT)$ (табл. (U_{k2})). Из таблицы видно, что уменьшение энергии активации наблюдается и в случае диэлектрической релаксации. При этом, если обозначить через U_{01} энергию активации процессов релаксации $\alpha\text{-CH}_3$ групп и сегментов, определенную методом ЯМР, и U_{02} — энергию активации дипольно-группового и дипольно-сегментального релаксационных процессов, определенную диэлектрическим методом для чистого сополимера, а через U_{i1} и U_{i2} — соответственно, для образцов содержащих мелкодисперсные частицы как аэросила, так и фторопласта, то соблюдается соотношение (см. таблицу)

$$\frac{U_{i1}}{U_{01}} = \frac{U_{i2}}{U_{02}} = \beta_i.$$

Это говорит о том, что оба метода указывают на одно и то же влияние поверхности мелкодисперсных частиц на молекулярную подвижность це-

* Индекс $k1$ указывает на все те значения энергий активации, которые принимает как чистый полимер, так и полимер при каждом содержании наполнителя, которые определены методом ЯМР, а $k2$ — соответственно по диэлектрическим данным.

шей полимеров и что это влияние возрастает с увеличением процентного содержания частиц, т. е. с уменьшением толщины поверхностного слоя.

Расхождение величин энергии активации, полученных методом ЯМР и диэлектрическим методом, по-видимому, обусловлено, в первую очередь, спецификой методов. При этом существует корреляция при исследовании этими методами молекулярной подвижности, что также видно и из работы [14]. При одних и тех же условиях измерения в заданном интервале

**Сравнение данных энергий активации для релаксационных процессов сополимера, находящегося в тонких слоях,
определенных методами ЯМР и диэлектрическим**

Содержание аэро- силла, %	Содержание фторопласта, %	U_{k1} , ккал/ моль	β_i^*	U_{k2} , ккал/ моль	β_i^{**}
Групповое движение					
0,0	0,0	2,05	—	14,9	—
8,83	—	1,72	0,84	12,6	0,845
24,9	—	1,47	0,717	10,7	0,718
—	26,5	1,72	0,84	12,6	0,845
—	75,0	1,46	0,712	10,6	0,711
Сегментальное движение					
0,0	0,0	13,3	—	99,0	—
8,83	—	12,0	0,902	89,5	0,904
24,9	—	11,5	0,865	85,5	0,864
—	26,5	12,0	0,902	89,5	0,904
—	75,0	11,4	0,857	84,6	0,855

* Коэффициент β определен из данных ЯМР.

** Из данных диэлектрических измерений.

температур мы ограничиваемся прямолинейным участком зависимостей $\lg \tau_0 = \varphi(1/T)$ и $\lg f_m = \varphi(1/T)$, которые могут быть интерпретированы классически.

Полученные данные показывают, что наличие границы раздела полимера с введенными мелкодисперсными частицами оказывает различное влияние на спин-решеточную протонную и диэлектрическую релаксации. Смещение максимума дипольно-групповых потерь и минимума T_1 а-CH₃ групп в сторону низких температур и уменьшение энергии активации этого процесса с уменьшением толщины поверхностного слоя объясняется тем, что на поверхности раздела при формировании слоя создается менее плотная упаковка, чем в объеме. Вследствие более рыхлой упаковки молекул на поверхности увеличивается подвижность не связанных с поверхностью функциональных групп. Так как при равных (сопоставимых) толщинах поверхностного слоя на поверхностях, взаимодействующей и не взаимодействующей с полимером, изменение подвижностей полимерных молекул (смещение максимумов дипольно-групповых потерь и минимумов T_1 релаксации а-метильных групп) фактически одинаково (рис. 2 и 3, кривые 2 и 3, 4 и 5), то из этого следует, что в изменении подвижности функциональных групп определяющую роль играет геометрическое ограничение числа возможных конформаций макромолекул вблизи поверхности частиц, т. е. энтропийный фактор. Это ограничение препятствует такой плотной упаковке молекул полимера, которая могла бы иметь место в объеме. Ранее этот факт также исследовался и изложен в работе [4].

Наблюдаемое смещение минимумов спин-решеточной релаксации T_1 и максимумов дипольно-сегментальных потерь высокотемпературных релаксационных процессов в сторону высоких температур также говорит о заторможенности движения сегментов цепей на границе раздела благодаря взаимодействию некоторых групп с поверхностью и конформационным

ограничениям на поверхности. Энергии активации этих процессов уменьшаются по мере уменьшения толщины поверхностного слоя.

Охарактеризовать изменения свойств на границе раздела по сравнению со свойствами в объеме можно также, исходя из характера изменения ширины спектра времен релаксации, который описывается параметром распределения времен релаксации α . Некоторые круговые диаграммы Кола — Кола [15] обобщенной диэлектрической проницаемости $\epsilon'' = \phi(\epsilon')$ для различных образцов сополимера приведены на рис. 6. По методу круговых диаграмм рассчитан параметр распределения времен релаксации $\alpha_{\text{к.д}}$ [16]. На рис. 7 представлены зависимости $\alpha_{\text{к.д}} = f(T, {}^{\circ}\text{C})$ для сополимера, находящегося в поверхностных слоях. Наблюдается уменьшение параметра распределения времен релаксации с уменьшением толщины поверхностного слоя в области дипольно-группового процесса и увеличение параметра в области высокотемпературной дисперсии.

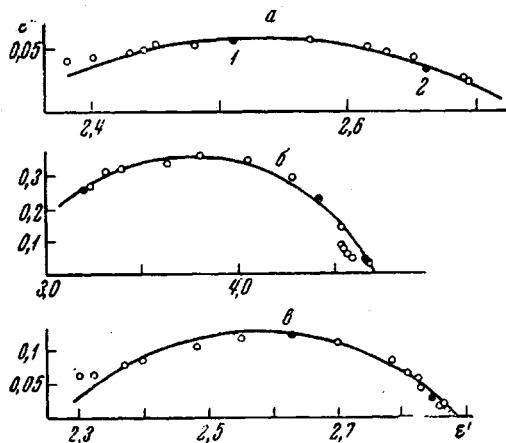


Рис. 6. Круговые диаграммы Кола — Кола обобщенной диэлектрической проницаемости образцов сополимера:

а — чистый сополимер (40°); *б* — с содержанием 24,9% ацрилата ($142,5^{\circ}$); *в* — с содержанием 75,0% фторопласта ($134,5^{\circ}$)
Темные точки (слева направо): *а* — 5000 и 100 ч.;
б — 300 000; 2500 и 80 ч.; *в* — 5000 и 170 ч.

Следовательно, уменьшение параметра $\alpha_{\text{к.д}}$ (область дипольно-группового процесса) говорит о менее плотной упаковке полимера в поверхностных слоях, об образовании большего количества релаксационных единиц — релаксаторов и увеличении подвижности несвязанных с поверхностью функциональных групп и малых кинетических единиц цепи, а для области

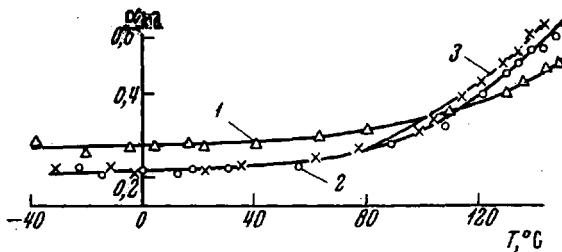


Рис. 7. Температурная зависимость параметра распределения времени релаксации ($\alpha_{\text{к.д}}$) для образцов сополимера:

1 — чистый сополимер; *2* — сополимер с содержанием 24,9% ацрилата; *3* — 75,0% фторопласта

дипольно-сегментального процесса увеличение параметра распределения времен релаксации также говорит о заторможенности движения сегментов на границе раздела.

Из изложенных выше результатов исследований следует, что в ограничении подвижностей цепей на границе раздела определяющую роль играет энтропийный фактор, так как при равных (сопоставимых) толщинах поверхностного слоя на поверхностях взаимодействующей и невзаимодействующей с полимером изменение подвижностей (смещение минимумов

T_1 , рис. 2 и максимумов $\lg \delta$ рис. 3) фактически одинаково. Это согласуется с данными работы [4].

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 и диэлектрическая релаксация сополимера (стирола и метилметакрилата), находящегося на поверхности мелкодисперсных частиц фторопласта и аэросила. Установлено, что в поверхностных слоях по сравнению с полимером в объеме наблюдается смещение минимума T_1 релаксации α -метильных групп и максимума дипольно-групповой релаксации в сторону более низких температур, а положение минимума T_1 сегментального движения и максимума дипольно-сегментальных потерь — в сторону более высоких температур.

2. Из зависимостей $\lg \tau_c = \Phi(1/T)$ и $\lg f_m = \Phi(1/T)$ определены энергии активации. В обоих случаях для низкотемпературных релаксационных процессов энергии активации уменьшаются для сополимера, находящегося в тонких слоях по сравнению с энергией активации в объеме.

3. Исходя из круговых диаграмм Кюла — Кюла рассчитан параметр распределения спектра времен релаксации и построена зависимость $a = f(T, {}^\circ\text{C})$, анализ которой также позволил выяснить и уточнить причины изменения свойств полимеров на границе раздела.

4. 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
26 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
2. Ю. С. Липатов, Т. Э. Геллер, Высокомолек. соед., 9, 222, 1967.
3. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 7, 1430, 1965.
4. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., A10, 1592, 1968.
5. М. Я. Рубаник, Я. В. Горюховатский, Неполное катализитическое окисление олефинов, изд-во «Техника», 1964 г., стр. 41.
6. Аэросил, его свойства, применение и технические условия, изд-во «Каменяр», 1965, стр. 5.
7. Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, Ц. С. Дунаевская, Фторопласти, Госхимиздат, 1960.
8. Н. У. Саге, Е. М. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
9. В. А. Шевелев, Приборы и техника эксперимента, 3, 135, 1965.
10. W. P. Slichter, J. Polymer Sci., 14, 42, 1966.
11. Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 563, 1959.
12. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 888, 1954.
13. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Укр. физич. ж. 12, 888, 1967; Ю. В. Зеленев, А. П. Молотков, Высокомолек. соед., 6, 1426, 1964.
14. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., 8, 763, 1966.
15. K. S. Cole, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 2, 341, 1944.
16. R. H. Cole, D. W. Davidson, J. Chem. Phys., 20, 1389, 1952.

STUDYING OF MOLECULAR MOTION IN SURFACE LAYERS
OF COPOLYMER OF STYRENE WITH METHYLMETHACRYLATE

Yu. S. Lipatov, F. G. Fabulyak

S u m m a r y

Spin-lattice proton relaxation (T_1) and dielectric relaxation in copolymer of styrene with methylmethacrylate on surface of finely dispersed particles of teflon and airsil have been investigated. In surface layers minimum of T_1 relaxation of $\alpha\text{-CH}_3$ groups and maximum of dipole-group relaxation are shifted to lower temperatures and minimum of T_1 for segmental motion and maximum of dipole-segmental motion to higher temperatures as compared to polymer in volume. Activation energies of relaxation processes are decreased. Basing on Cole — Cole's circular diagramms distribution parameter for relaxation times has been calculated and dependence $a = f(T^\circ \text{C})$ has been drawn. Changes in molecular motion in surface layers is shown to depend very little on energy of polymer interaction with surface and are determined by decrease of number of possible conformations of macromolecules on the interfase.