

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

1977

№ 4

УДК 541.64:539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРОВ

Ю. С. Липатов, Е. Г. Мойся, Г. М. Семенович

Методом молекулярного зонда исследована плотность упаковки макромолекул в граничных слоях высокомолекулярных соединений, образующихся на границе раздела с твердым телом. Показано, что граничные слои исследованных полимеров имеют сложную структуру, состоят из следующих друг за другом областей, различающихся по плотности упаковки пристенного (толщина 2—4 мкм) и переходного (толщины до 30—60 мкм) слоя. Установлено, что структура граничного слоя и его толщина для каждого из исследованных полимеров зависят как от гибкости цепи, так и от плотности энергии когезии.

Обширный экспериментальный материал, накопленный за последние годы по исследованию явлений, протекающих на границе раздела фаз полимер — твердое тело, позволил прийти к заключению о том, что вблизи границы раздела фаз образуется граничный слой, свойства которого отличаются от свойств полимера в объеме [1—4]. Физико-химические исследования этого слоя показали, что взаимодействие полимеров с твердым телом приводит к ограничению сегментальной подвижности полимерных цепей вблизи границы раздела фаз, следствием чего в ряде случаев является изменение температуры стеклования T_c и плотности упаковки наполненной системы. Однако исследования плотности упаковки наполненных полимерных образцов, проводимые различными исследователями, приводят к противоречивым на первый взгляд выводам. Так, в ряде работ [1] с помощью методов, позволяющих оценить суммарный эффект влияния границы раздела полимер — твердое тело на свойства наполненной системы, показано, что плотность упаковки макромолекул в наполненных полимерах ниже плотности упаковки полимерных цепей в ненаполненных образцах, что авторы связывают с разрыхлением упаковки макромолекул в граничном слое. В то же время в работе [5] при исследовании свойств очень тонких полимерных пленок на наполнителях различной природы показано, что граничный слой имеет сложную структуру, и изменение плотности упаковки макромолекул по мере удаления от границы раздела полимер — наполнитель носит немонотонный характер.

Цель настоящей работы — исследование плотности упаковки макромолекул вблизи границы раздела с твердым телом в зависимости от гибкости полимерной цепи, плотности энергии когезии полимера и энергетических характеристик наполнителя.

В качестве объектов исследования нами были выбраны ПС, ПММА и ПДМС с молекулярными массами 840 000, 600 000 и 240 000 соответственно. Как видно из результатов, приведенных ниже, два из выбранных полимеров — ПС и ПММА, обладая примерно одинаковыми значениями параметров жесткости цепи σ ($\sigma = \langle r_0^2 \rangle / \langle r_f^2 \rangle$, где $\langle r_0^2 \rangle$ — среднеквадратичное расстояние между концами невозмущенной цепи (в θ -растворителе), $\langle r_f^2 \rangle$ — среднеквадратичное расстояние между концами свободносочлененной цепи), имеют существенно различные плотности энергии когезии, другая пара — ПС и ПДМС имеют примерно одинаковую плотность энергии когезии

E_k , но существенно различаются по гибкости цепи [3, 6].

Полимер	ПММА	ПС	ПДМС
$E_k, \text{кал}/\text{см}^3$ [3]	132,8	72,8	77,0
σ [6]	2,14	2,22	1,47

Такой подбор исследуемых объектов позволяет проследить за тем, какой вклад в изменение плотности упаковки макромолекул у границы раздела с твердым телом вносит гибкость молекулярной цепи и наличие в ней функциональных групп, способных к энергетическому взаимодействию с подложкой.

Исследования проводили методом молекулярного зонда [7–10], позволяющим по изменению величины спектрального сдвига $\Delta\nu$ спектров поглощения или люминесценции примесных молекул, растворенных в полимере-матрице, относительно положения спектров этих же молекул в свободном состоянии (пары) судить об изменениях плотности упаковки полимера-матрицы в результате тех или иных внешних воздействий. Так как величина $\Delta\nu$ для молекул-зондов в неполярных и слабополярных средах находится в квадратичной зависимости от плотности среды, то для оценки изменений плотности упаковки в граничных слоях полимеров по отношению к плотности полимера в объеме мы можем записать следующее выражение [10]:

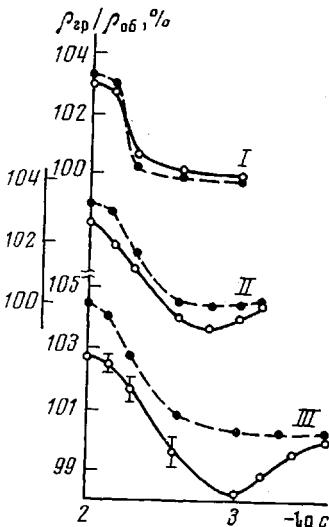
$$\frac{\rho_{gr}^2}{\rho_{ob}^2} = \frac{\Delta\nu_{gr}}{\Delta\nu_{ob}}, \quad (1)$$

где ρ_{gr} и ρ_{ob} – эффективные плотности граничного слоя и объема: $\Delta\nu_{gr} = (v_{пары} - v_{gr})$, $\Delta\nu_{ob} = (v_{пары} - v_{об})$, v_{gr} и $v_{об}$ – положения полосы чистоэлектронного перехода или одной из полос электронно-колебательной последовательности спектра поглощения, или люминесценции молекул-зондов, внедренных в граничные слои и объем полимера соответственно, $v_{пары}$ – положение той же полосы в спектре пары примесных молекул. Определяя экспериментально положение v_{gr} и $v_{об}$ и зная $v_{пары}$, по формуле (1) можно оценить отклонения плотности упаковки в граничных слоях полимеров от плотности упаковки полимера в объеме. В настоящей работе изменение плотности упаковки граничных слоев оценивали по изменению положения полосы ($v_{об} + 2 \cdot 1405 \text{ см}^{-1}$) спектров люминесценции молекул-зондов антрацена, находящихся в молекулярно-дисперсном состоянии в исследованных нами полимерах.

Спектры люминесценции регистрировали при температуре жидкого азота (77° К). Подчеркнем что возбуждение спектров и их регистрацию проводили со стороны подложки, поэтому выбор подложек определялся двумя требованиями: они должны были обладать существенно различной поверхностью энергией и быть прозрачными в УФ-области. В качестве подложек, отвечающих этим требованиям, были выбраны кварц и тефлон. Пленки исследуемых полимеров формовали на этих подложках из хороших в термодинамическом смысле растворителей (хлороформ, дихлорэтан и бензол для ПММА, ПС и ПДМС соответственно). Толщина исследуемых пленок на подложках оставалась постоянной, изменение же толщины слоя, с которого получалась информация, достигалось варьированием концентрации примесных молекул-зондов в пределах $10^{-2} - 10^{-4} \text{ г/г}$. При этом мы получали возможность судить об изменении плотности упаковки полимера на различном удалении от подложки; действительно, чем выше, при прочих равных условиях, концентрация примесных молекул в полимере-матрице, тем на меньшую глубину в поверхностный слой полимера проникает возбуждающее излучение, и следовательно, мы получаем информацию о плотности окружения молекул-зондов лишь только со слоев полимера, граничащих с поверхностью твердого тела. С понижением концентрации молекул-зондов при прочих аналогичных условиях излучение проникает на большую глубину (закон ЛамBERTA – Бера), и мы получаем информацию о плотности окружения излучающих молекул в более удаленном слое, толщина которого тем больше, чем ниже концентрация примесных молекул в полимере. Концентрационные измерения проводили, исследуя полимерные слои с восемью различными концентрациями примесных молекул. Зная поглощательную способность молекул-зондов (антрацена) [11], мы считали, какой толщине слоя полимера соответствует каждая из исследованных нами концентраций. Поскольку точность эксперимента – выделение соседней слабой полосы на крыле основной полосы люминесценции – составляет величину ~10%, мы при вычислении толщины по формуле ЛамBERTA – Бера также ограничивали себя (во всех случаях) толщиной, соответствующей 90%-ному поглощению для данной концентрации. Возникает также вопрос о возможности наложения спектров примесных молекул-зондов, находящихся в пристенном слое, на спектры антрацена в последующих слоях. Для концентраций $c = 10^{-3} \text{ г/г}$ нет необходимости учитывать такое наложение, поскольку относительная интенсивность спектра пристенных слоев в этих случаях весьма низка – 10 и 1% интенсивности в спектрах молекул-зондов концентрации 10^{-3} и 10^{-4} г/г соответственно. Для высоких концентраций $10^{-2} \text{ г/г} < c < 10^3 \text{ г/г}$ мы учитывали примешивание спектра молекул-зондов, находящихся в пристенном слое. Результат вычислений для ПММА, где диапазон изменений положения спектров наибольший, приведен на рисунке в виде доверительных интервалов.

Наблюдаемые нами изменения в положении спектра флуоресценции молекул-зондов с изменением концентрации примесных молекул представлены на рисунке. По оси ординат отложены значения $\frac{\rho_{\text{гр}}}{\rho_{\text{об}}}$, вычисленные из экспериментальных значений величин спектральных сдвигов примесных молекул (см. выше); по оси абсцисс приведены значения логарифма концентрации примесных молекул.

Изменение плотности упаковки макромолекул в граничных слоях полимеров по мере удаления от границы раздела с твердым телом для ПДМС (I), ПС (II) и ПММА (III). Сплошные линии — граничные слои полимеров на кварце, пунктирные — на тефлоне, для случая II шкала $\rho_{\text{гр}}/\rho_{\text{об}}$ расположена слева от оси ординат



Графика концентраций, из которых далее мы оцениваем толщины слоев полимера, отличающиеся друг от друга по плотности упаковки макромолекул в них.

Из полученных данных видно, что общим для всех исследованных нами полимеров и подложек, на которых формировались пленки, является факт увеличения плотности упаковки макромолекул в прилегающих к поверхности твердого тела слоях. Поскольку это наблюдается как для высоко-, так и для низкоэнергетической поверхности твердого тела, естественно предполагать, что здесь определяющим является ориентирующее влияние подложки [12]. Диапазон повышения плотности упаковки макромолекул в этом пристенном слое по сравнению с плотностью упаковки в объеме составляет 3–5% от величины $\rho_{\text{об}}$ для всех трех исследованных полимеров. Различия во влиянии на плотность упаковки в пристенном слое высоко- или низкоэнергетической подложки оказались наибольшими в случае ПММА, для которого характерно высокое значение плотности энергии когезии E_k и высокое значение параметра жесткости цепи σ , несколько меньшие в случае ПС (ниже значение плотности энергии когезии при практических же величинах параметра жесткости цепи) и практически отсутствующие у ПДМС, для которого характерно низкое значение плотности энергии когезии и низкое значение параметра жесткости цепи. Уже из этого сопоставления видно, что различия в параметрах E_k и σ исследованных полимеров существенно влияют на характер упаковки макромолекул. Более того, весь диапазон изменений в плотности упаковки макромолекул — количественные отличия плотности упаковки от плотности упаковки объема, толщина слоя, где еще наблюдается структурная перестройка под влиянием поверхности твердого тела, степень различия во влиянии низко- и высокоЭнергетической подложки также оказались наибольшими у ПММА — полимера с высоким значением E_k и σ и наименьшими — у ПДМС для которого эти параметры наименьшие из исследованных нами случаев; и здесь ПС занимает промежуточное положение (рисунок). Структурная перестройка в поверхностном

слое для пленок, сформированных на тefлоне, ограничивается образованием уплотненного пристенного слоя, толщина которого для ПДМС составляет 2–3 мкм, а для ПС и ПММА – 3–4 мкм. У самого гибкого из исследованных полимеров – ПДМС как на высоко-, так и на низкоэнергетической подложке уже через 2–3 мкм ориентирующее влияние подложки ослабевает, и плотность упаковки макромолекул становится равной плотности упаковки в объеме. В случае ПММА и ПС структура слоя на высокоэнергетической подложке достаточно сложна: здесь за областями с повышенной плотностью упаковки, расположенными в непосредственной близости с поверхностью раздела (твердое тело) – пристенными слоями – следуют, по-видимому, области, в которых плотность упаковки макромолекул приближается к таковой в объеме (переходные слои) и далее области, где для макромолекул характерна более рыхлая упаковка, чем в объеме (разрыхленные слои). Толщины граничных слоев на высокоэнергетической подложке, в которых наблюдается изменение плотности упаковки макромолекул по сравнению с таковой в объеме, составляют 30 мкм для ПС и 60 мкм для ПММА.

Таким образом, из проведенных нами исследований методом молекулярного зонда плотности упаковки макромолекул в поверхностных слоях следует, что под влиянием поверхности раздела с твердым телом в пленках высокомолекулярных соединений образуются граничные слои со сложной структурой. Ближайший к поверхности пристенный слой во всех случаях характеризуется более высокой, чем объем, плотностью упаковки, по-видимому, вследствие ориентирующего влияния подложки. Далее ориентирующее влияние подложки ослабевает, на низкоэнергетических подложках и для полимеров достаточно гибких и с малыми значениями плотности энергии когезии E_k этим и ограничиваются изменения, вызванные поверхностью твердого тела, причем чем меньше параметр σ , тем это происходит быстрее. Для полимеров жестких и достаточно сильно взаимодействующих с поверхностью изменения в структуре этим далеко не исчерпываются: для пленок, сформированных на высокоэнергетической подложке, после переходного слоя идет разрыхленный слой с пониженней относительно объема плотностью упаковки, причем эти изменения простираются на тем большее расстояние от поверхности, чем выше E_k .

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
2. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., *B15*, 749, 1973.
3. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., *A14*, 1643, 1972.
4. T. K. Kwei, C. A. Kumins, J. Appl. Polymer Sci., *8*, 1483, 1964.
5. A. E. Несторов, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., *A15*, 2601, 1973.
6. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortsch. Hochpol. Forsch., *3*, 196, 1963.
7. Е. Г. Мойся, Ю. П. Егоров, Ж. прикл. спектроскопии, *1*, 363, 1964.
8. Ю. П. Егоров, Е. Г. Мойся, И. А. Арьев, Теоретич. и эксперим. химия, *3*, 772, 1967.
9. Yu. P. Egorov, E. G. Moisya, J. Polymer Sci., *C16*, 2031, 1967.
10. Е. Г. Мойся, Ю. П. Егоров, Теоретич. и эксперим. химия, *3*, 131, 1967.
11. М. С. Бродин, С. В. Марисова, Оптика и спектроскопия, *19*, 235, 1965.
12. T. K. Kwei, J. Polymer Sci., *A3*, 3329, 1965.