

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1978

УДК 541.64:549.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА МЕТОДОМ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

Семенович Г. М., Липатов Ю. С., Гусев С. С.,
Головачев В. И., Сергеева Л. М.

Методом нарушенного полного внутреннего отражения изучена структура граничного слоя ПММА, сформированного на твердой подложке. Установлено, что ближайший к межфазной границе приповерхностный слой толщиной 1,2–2,0 мкм обладает повышенной по сравнению с объемом плотностью упаковки макромолекул. В работе показано, что причиной такого уплотнения является сужение конформационного набора макромолекул и перераспределение его в сторону повышения в граничном слое концентрации более устойчивого конформера.

Обширные физико-химические исследования наполненных высокомолекулярных соединений показали, что вблизи границы раздела полимер – твердое тело образуются слои со сложной структурой [1]. Подавляющая часть экспериментальных исследований, на основе которых был сделан этот вывод, проведена с помощью методов, позволяющих оценить лишь суммарный вклад границы раздела в свойства наполненной полимерной системы. В то же время успешное развитие новых направлений в экспериментальной технике и широкое внедрение их в практику научных исследований позволяют в настоящее время непосредственно исследовать структуру граничных слоев полимеров. В этом плане особое внимание, по-видимому, должно быть уделено одному из спектроскопических методов – методу нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), одно из основных преимуществ которого заключается в возможности исследования поверхностных состояний вещества [2].

Известно, что при нарушенном полном внутреннем отражении глубина проникновения излучения d_p в объект исследования зависит как от показателей преломления n_1 и n_2 элемента НПВО и образца, так и от длины волны проникающего излучения λ и угла падения излучения на объект θ

$$d_p = \lambda / 2\pi n_1 [\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}$$

Таким образом, варьируя при постоянных n_1 и n_2 угол падения излучения и длину волны, можно провести исследование структуры полиметилметакрилата в определенном диапазоне расстояний от межфазной границы.

Настоящая работа посвящена изучению методом НПВО структуры граничных слоев ПММА, образующихся вблизи границы раздела с твердым телом.

Исследования проводили на промышленном ПММА, очищенном переосаждением из раствора в ацетоне водой. Пленки полимера отливали из раствора в хлороформе как на свежих сколах NaCl, так и непосредственно на элементе НПВО. В первом случае пленку перед исследованием отделяли от подложки в дистиллированной воде. Остаточный растворитель удаляли из образцов, вакуумируя их при 110° в течение 3 час. Изучали спектры многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), НПВО и спектры пропускания как термообработанных

таким образом, так и исходных пленок. Для получения спектров внутреннего отражения использовали приставки НПВО и МНПВО с элементами из кристаллов KRS-5 с $\theta=45^\circ$ и числом отражений $N=20$, с $\theta=55^\circ$ и $N=14$. Спектры регистрировали на инфракрасном спектрофотометре UR-20 со скоростью сканирования 64 и 25 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$ и щелевой программой 4; в отдельных случаях использовали щелевую программу 2; оптические постоянные измеряли двухугловым методом [3], для получения поляризованного излучения применяли германиевый поляризатор со степенью поляризации 99%.

На рис. 1 приведены спектры пропускания и МНПВО полиметилметакрилата. Сравнение этих спектров с учетом различия в глубинах проникновения для разных λ в спектре внутреннего отражения показывает, что относительная интенсивность полос с частотами 967, 1390 и 1725 см^{-1} в спектре МНПВО увеличена; кроме того, наблюдается перераспределение относительной интенсивности в группе полос, расположенной при

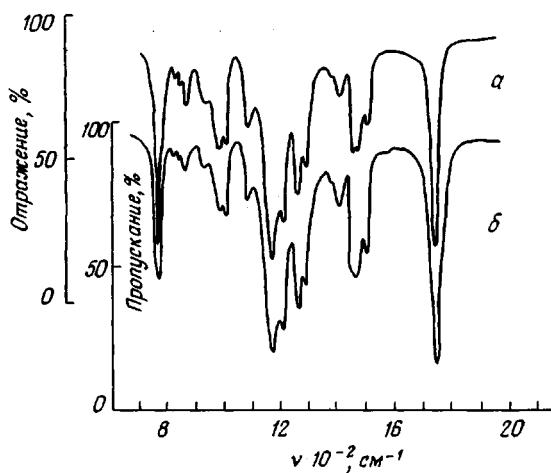


Рис. 1. ИК-спектры ПММА, сформированного из CHCl_3 на NaCl : а — спектр МНПВО ($\theta=55^\circ$), б — спектр пропускания

$1440-1465 \text{ см}^{-1}$, и в сложной интенсивной полосе, лежащей в области $1050-1300 \text{ см}^{-1}$. Согласно литературным данным [4, 5], первые две полосы относятся к деформационным колебаниям связей С—Н в α - CH_3 -группах, полоса с частотой 1725 см^{-1} — к валентным колебаниям С=О; группа полос с частотами $1440-1465 \text{ см}^{-1}$ обусловлена симметричными и антисимметричными деформационными колебаниями связей С—Н в $\text{O}-\text{CH}_3$ и в α - CH_3 -группах, а сложную интенсивную полосу в области $1050-1300 \text{ см}^{-1}$ приписывают скелетным колебаниям эфирной группы С—С—О—СН₃. Большинство из перечисленных выше полос являются конформационно-чувствительными [6-8]. Для того чтобы изучить характер изменений относительной интенсивности этих полос по мере приближения к твердой поверхности, нами в дальнейшем было проведено исследование спектров НПВО пленок ПММА, отлитых непосредственно на элементе НПВО. Результаты этого исследования приведены на рис. 2 в координатах относительная интенсивность — глубина проникновения. Значения относительных интенсивностей рассчитывали на ЭВМ «Мир-1» с учетом различия в глубинах проникновения для анализируемой полосы и полосы внутреннего стандарта; при расчете использовали показатели преломления полос, определенные методом НПВО. В качестве внутреннего стандарта брали полосу маятниковых колебаний СН₂-групп с частотой 842 см^{-1} ; оптическая плотность этой полосы прямо пропорциональна глубине проникновения излучения в полимер в исследованном диапазоне углов падения.

Как видно из представленных на рис. 2 зависимостей, относительная интенсивность исследуемых полос, начиная с расстояния 1,5–2 мкм от границы раздела фаз, становится больше соответствующих величин, полученных из спектров пропускания и отражающих объемные свойства полимера; уменьшение глубины проникновения излучения в полимер приводит к дальнейшему росту этих величин. Увеличение относительной интенсивности анализируемых полос свидетельствует об уплотнении полимера вблизи твердой поверхности, которое впервые было обнаружено нами при исследовании системы полимер–субстрат методом молекулярного зонда [9]. Толщина уплотненного слоя, по нашим оценкам, варь-

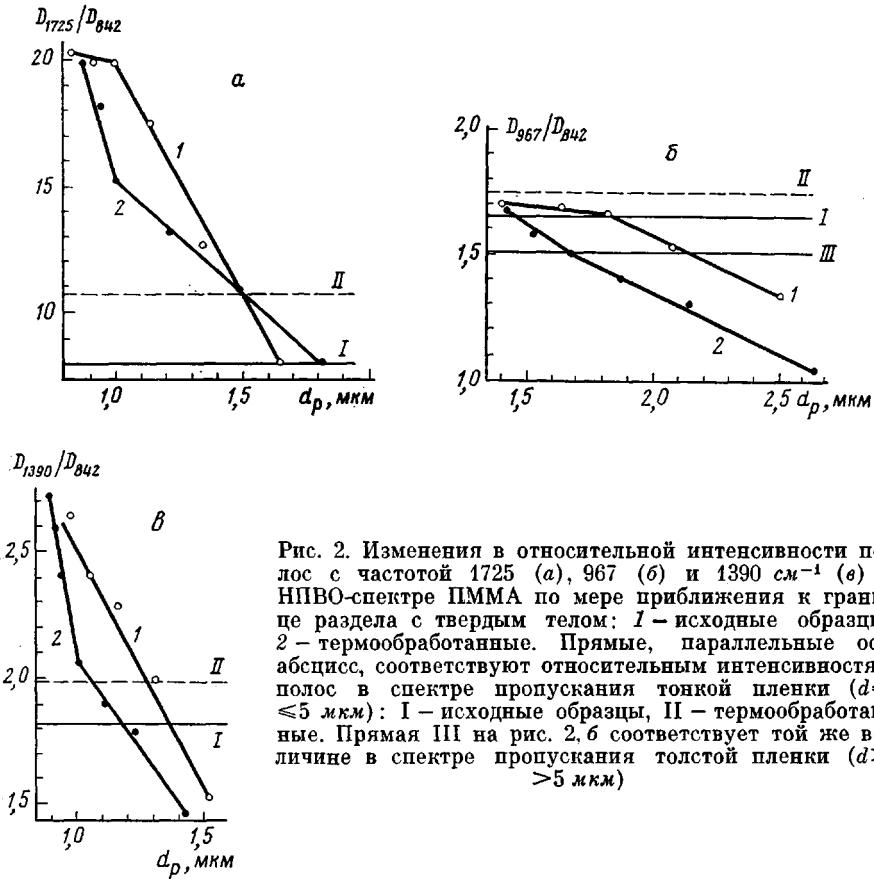


Рис. 2. Изменения в относительной интенсивности полос с частотой 1725 (а), 967 (б) и 1390 см⁻¹ (в) в НИВО-спектре ПММА по мере приближения к границе раздела с твердым телом: 1 – исходные образцы, 2 – термообработанные. Прямые, параллельные оси абсцисс, соответствуют относительным интенсивностям полос в спектре пропускания тонкой пленки ($d \leq 5$ мкм): I – исходные образцы, II – термообработанные. Прямая III на рис. 2, б соответствует той же величине в спектре пропускания толстой пленки ($d > 5$ мкм)

ировалась в зависимости от природы полимера в пределах 1–3 мкм. Таким образом, значения толщин уплотненного слоя ПММА, полученные с помощью различных методик, практически совпадают. Возникновение этого слоя обусловлено, по-видимому, сужением конформационного набора макромолекул вблизи твердой поверхности [1]. Действительно, исследования показывают, что изолированная полоса $\nu_{C=O}$ сужается по мере приближения к межфазной границе. При толщине исследуемого слоя ~1,5 мкм полуширина этой полосы равна 28–30 см⁻¹, что совпадает с соответствующим значением, полученным из спектров пропускания; уменьшение d_p до 1 мкм приводит к сужению полосы до $\Delta\nu_{12} = 17$ см⁻¹ для термообработанных образцов и до 20 см⁻¹ для исходных; дальнейшее уменьшение d_p до 0,7 мкм практически не изменяет этого значения в спектрах исходных образцов. Значение глубины проникновения излучения в полимер, начиная с которого полуширина полосы $\nu_{C=O}$ не зависит от d_p , совпадает с положением точки излома на зависимости $D_v/D_{cr}-d_p$ для этой же полосы. Это совпадение является дополнитель-

ным аргументом в пользу того, что уплотнение полимера обусловлено более регулярным расположением различных фрагментов макроцепи в результате сужения конформационного набора макромолекул вблизи твердой поверхности.

Характер конформационных изменений, происходящих со сложно-эфирной группой под влиянием твердой поверхности, может быть интерпретирован при рассмотрении ИК-спектров в интервале частот 1050–1300 см^{-1} . Сложная интенсивная полоса, лежащая в указанной области спектра, обусловлена скелетными колебаниями этой группы. Температурные ИК-спектроскопические исследования, проведенные в указанном спектральном интервале авторами работы [6], позволили им сделать вывод о том, что при температурах ниже температуры стеклования сложноэфирная группа распределяется статистически между четырьмя вращательными состояниями по отношению к плоскости углеродных атомов главной цепи. Перераспределение сложноэфирной группы между этими состояниями в результате термических воздействий приводит к изменению относительных интенсивностей полос, ответственных за различные конформеры. Было установлено, например, что увеличение отношения оптических плотностей двух полос с частотами 1238 и 1268 см^{-1} (D_{1238}/D_{1268}) обусловлено переходом сложноэфирной группы в более устойчивую низкотемпературную конформацию, реализующуюся в системе при усилении межмолекулярного взаимодействия. Проведенный нами по спектрам НПВО расчет этого отношения показал, что при $d_p \sim 1,5 \text{ мкм}$ оно равно 1,05–1,10, что совпадает с соответствующим значением, полученным из спектра пропускания; уменьшение d_p до 1 мкм приводит к росту отношения до 1,3. Таким образом, совокупность наших результатов и литературных данных позволяет предполагать, что твердая поверхность стабилизирует наиболее устойчивую из конформаций сложноэфирной группы, а наблюданное нами в системе ПММА – KRS-5 уплотнение полимера является результатом сужения конформационного набора макромолекул и перераспределения его в сторону повышения концентрации более устойчивого конформера в граничном слое полимера.

Изменения в относительной интенсивности полос, обусловленных колебаниями $\alpha\text{-CH}_3$ -групп, приведены на рис. 2, б, в. Расположение этих полос, особенно полосы 967 см^{-1} , в длинноволновой области спектра позволяет исследовать более глубинные слои полимера. Из приведенных зависимостей видно, что с приближением к межфазной границе относительная интенсивность полос при 967 и 1390 см^{-1} также растет, однако на расстояниях от границы раздела, превышающих 1,7–2,0 мкм , значения этой величины ниже, чем в спектрах пропускания толстых пленок ($d > 5 \text{ мкм}$). Ход зависимости, приведенный на рис. 2, б, в, подтверждает, таким образом, полученные нами ранее методом молекулярного зонда данные о сложной структуре граничного слоя [9]. В этой работе впервые было показано, что в пленках ПММА, сформированных на твердой подложке, вслед за уплотненной частью граничного слоя, ближайшей к межфазной границе, следует слой с разрыхленной упаковкой макромолекул. Подвижность боковых групп в таком рыхлоупакованном слое выше, чем в объеме полимера [1]. Естественно, это приводит к более беспорядочному расположению боковых групп относительно плоскости углеродных атомов главной цепи и соответственно к более рыхлой их упаковке. С приближением к межфазной границе индуцированное твердой поверхностью упорядочение макромолекул ограничивает вращение α -метильных групп, в результате растет плотность упаковки этих групп и увеличивается относительная интенсивность полос в спектре НПВО. В пользу данной интерпретации свидетельствует и увеличение относительной интенсивности этой полосы в спектрах пропускания при переходе от толстых к более тонким пленкам ($d \leq 5 \text{ мкм}$). В структуру тонких пленок уплотненный слой вносит уже существенный вклад, и от-

носительная интенсивность полосы при 967 см^{-1} растет от 1,5 до 1,65.

Из рис. 2 видно, что тенденция к увеличению относительной интенсивности полос по мере приближения к межфазной границе характерна как для термообработанных, так и для исходных образцов. В то же время сам ход зависимости $D_{\nu}/D_{\text{ср}} - d_p$ для двух типов образцов несколько отличается. Относительные интенсивности полос в спектрах НПВО исходных образцов в исследуемом диапазоне глубин проникновения выше, чем для термообработанных. С приближением к межфазной границе эти кривые выходят на насыщение, в то время как для термообработанных

**Оптические постоянные (n и k) некоторых аналитических полос
в ИК-спектре ПММА**

Волновое число $\nu, \text{ см}^{-1}$	Оптические постоянные			
	для исходного образца		для термообработанного	
	n	k	n	k
842	1,491	0,0180	1,511	0,0184
967	1,530	0,0271	1,544	0,0280
1725	1,583	0,1628	1,612	0,1614

образцов такое насыщение не обнаружено; наоборот, для них характерен более крутой ход зависимости после точки излома. Эти различия, по-видимому, обусловлены пластифицирующим действием растворителя, наличие остаточных количеств которого в исходных образцах вызывает релаксацию напряженных областей и изменяет межмолекулярные взаимодействия в полимере. Удаление растворителя при $T > T_c$ приводит, как следует из наших данных, к усилению микрогетерогенности системы полимер – подложка: толщина уплотненного приповерхностного слоя при этом уменьшается, а градиент изменений в плотности упаковки такого слоя растет. Из более ранних исследований известно [10], что термообработка ПММА, наполненного аэросилом, приводит к увеличению плотности упаковки полимера. Проведенные нами измерения оптических постоянных ПММА в области некоторых аналитических полос также показывают, что в результате термообработки система в целом переходит в состояние с более регулярной упаковкой макромолекул: значения n и k для термообработанных образцов несколько выше, чем для исходных (таблица). Мерой упорядочения полимера может служить изменение его эффективной плотности. Для оценки этой величины мы воспользовались выражением для удельной рефракции R , которая, как известно, является константой, не зависящей ни от фазового, ни от агрегатного состояния вещества [11]

$$R = (\hat{n}^2 - 1) / \rho (\hat{n}^2 + 2),$$

где $\hat{n} = n - ik$ – комплексный показатель преломления вещества, ρ – плотность полимера. Полагая неизменность R при различных внешних воздействиях на полимер, мы можем записать следующее равенство:

$$\rho_{\text{терм}} / \rho_{\text{исх}} = \frac{\hat{n}_{\text{терм}}^2 - 1}{\hat{n}_{\text{терм}}^2 + 2} / \frac{\hat{n}_{\text{исх}}^2 - 1}{\hat{n}_{\text{исх}}^2 + 2} \quad (1)$$

Подстановка в равенство (1) значений n и k для полосы маятниковых колебаний CH_2 -групп показывает, что эффективная плотность полимера возрастает при термообработке на 3,5%.

Таким образом, применение метода НПВО к изучению структуры гравийного слоя ПММА позволило на молекулярном уровне рассмотреть

процесс перестройки структуры полимера под влиянием твердой поверхности. Показано, что различные группы макромолекул вовлекаются в этот процесс на разном удалении от подложки, чем собственно и определяются вариации в значении толщин граничного слоя. Подтверждена сложная структура граничного слоя и установлено, что ближайшие к межфазной границе слои полимера толщиной 1,2–2 мкм обладают повышенной по сравнению с объемом плотностью упаковки макромолекул. На основании полученных данных в работе впервые экспериментально показано, что причиной уплотнения в граничных слоях является сужение конформационного набора макромолекул и перераспределение его в сторону повышения концентрации более устойчивого конформера. Установлено, что на толщину граничного слоя и характер упаковки макромолекул в нем существенное влияние оказывает присутствие растворителя. Удаление растворителя приводит к усилению микрогетерогенности системы полимер–подложка: толщина уплотненного слоя уменьшается, а градиент плотности упаковки макромолекул в этом слое увеличивается, эффективная плотность системы в целом возрастает на 3,5 %.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР
Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию
9 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977; Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
2. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», 1970.
3. J. Fahrenfort, W. M. Visser, Spectrochim. Acta, 18, 1103, 1962.
4. H. Nagai, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1697, 1963.
5. H. A. Willis, Mrc. V. J. I. Zichy, P. J. Hendra, Polymer, 10, 737, 1969.
6. S. Havriliak, N. Roman, Polymer, 7, 387, 1966.
7. R. Shmolke, Herma, H. V. Gröbe, Faserforsch. and Textiltechn., 16, 589, 1965.
8. Ипфракрасная спектроскопия полимеров, под ред. Деханта, «Химия», 1976.
9. Ю. С. Липатов, Е. Г. Мойся, Г. М. Семенович, Polymer, 16, 582, 1975; Ю. С. Липатов, Е. Г. Мойся, Г. М. Семенович, Высокомолек. соед., A19, 125, 1977.
10. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Л. М. Сергеева, Докл. АН УССР, B6, 551, 1974.
11. С. С. Бацанов, Структурная рефрактометрия, «Высшая школа», 1976.

STUDY OF THE STRUCTURE OF POLYMETHYL METHACRYLATE BOUNDARY LAYERS USING THE METHOD OF DISTURBED TOTAL INTERNAL REFLECTION

Semenovich G. M., Lipatov Yu. S., Gusev S. S., Golovachev V. I.,
Sergeeva L. M.

Summary

The structure of the polymethyl methacrylate boundary layer formed on a solid substrate has been studied using the method of disturbed total internal reflection. It has been found that the surface layer of 1.2–2.0 mcm in width, the nearest to the interface, has the increased packing density of macromolecules as compared to a volume. The work demonstrates that such a packing is caused by the narrowing of the conformational set of macromolecules and its rearrangement toward the increase in concentration in the boundary layer of a more stable conformer.