

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 2

УДК 541.64 : 539.199

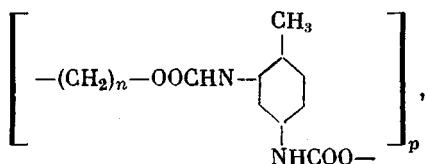
ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ В ХАРАКТЕРЕ УПАКОВКИ МАКРОМОЛЕКУЛ
НА РАЗНЫХ УДАЛЕНИЯХ ОТ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА*Мойся Е. Г., Менжерес Г. Я., Липатов Ю. С.*

Проведено ИК-спектроскопическое исследование изменений в характере упаковки макромолекул в аморфных областях аморфных и аморфно-кристаллических полиуретанов на различных удалениях от поверхности твердого тела. Установлено, что наиболее совершенная упаковка реализуется при формировании слоев из разбавленных растворов. Степень совершенства упаковки оказывается тем выше, чем ближе слой к поверхности твердого тела. По мере удаления от поверхности степень совершенства упаковки убывает монотонно. Для различных способов формирования слоев может существенно отличаться и степень совершенства упаковки в самых тонких слоях, и характер нарастания с толщиной степени разупорядочения, и весь диапазон наблюдаемых изменений в структуре.

Исследования структуры граничных слоев высокомолекулярных соединений являются одними из наиболее важных и практических, и теоретических, в комплексе проблем физики и физикохимии полимеров [1]. В работах [2, 3] на примере аморфных полимеров методом молекулярного зонда мы показали, что граничные слои имеют сложную структуру: так, вблизи поверхности твердого тела плотность упаковки макромолекул выше таковой в объеме; по мере удаления от поверхности твердого тела возможно как монотонное понижение плотности упаковки с приближением к плотности упаковки в объеме, так и экстремальный ход зависимости плотности упаковки от толщины в зависимости от конкретных характеристик полимеров.

В работах 1973–1976 гг. [4–9] мы, исследуя конформационные изменения в граничных слоях полиуретанов, установили, что для конформационно-чувствительных полос (Амид I, Амид II, Амид A) полуширины могут служить мерилом конформационного многообразия или сужения диапазона возможных конформаций у макромолекул в граничных слоях. Различия в положении компонент амидных полос связаны, по-видимому, с различиями в типе водородных связей и (или) отклонениями от плоскостного характера связей [10, 11].

В настоящей работе изложены результаты систематического исследования зависимости полуширин от амидных полос от толщины слоев h , выполненного на примере трех аморфно-кристаллических полиуретанов общей структурной формулы $[-(\text{CH}_2)_n-\text{NHCOO}-(\text{CH}_2)_m-\text{OOCHN}-]^p$, а именно: 4,6-, 6,6- и 6,10-полиуретанов (ПУ), а также двух аморфных полиуретанов



где $n=4$ и 5. Кроме того, для 2,6- и 2,10-полиуретанов получены (но не приведены на рисунке) данные в ограниченном интервале толщины, поскольку мы не располагали достаточным количеством этих полимеров. Закономерности изменений $\sigma=f(h)$ (см. ниже) оказались аналогичными таковым для 4,6- и 6,6-полиуретанов.

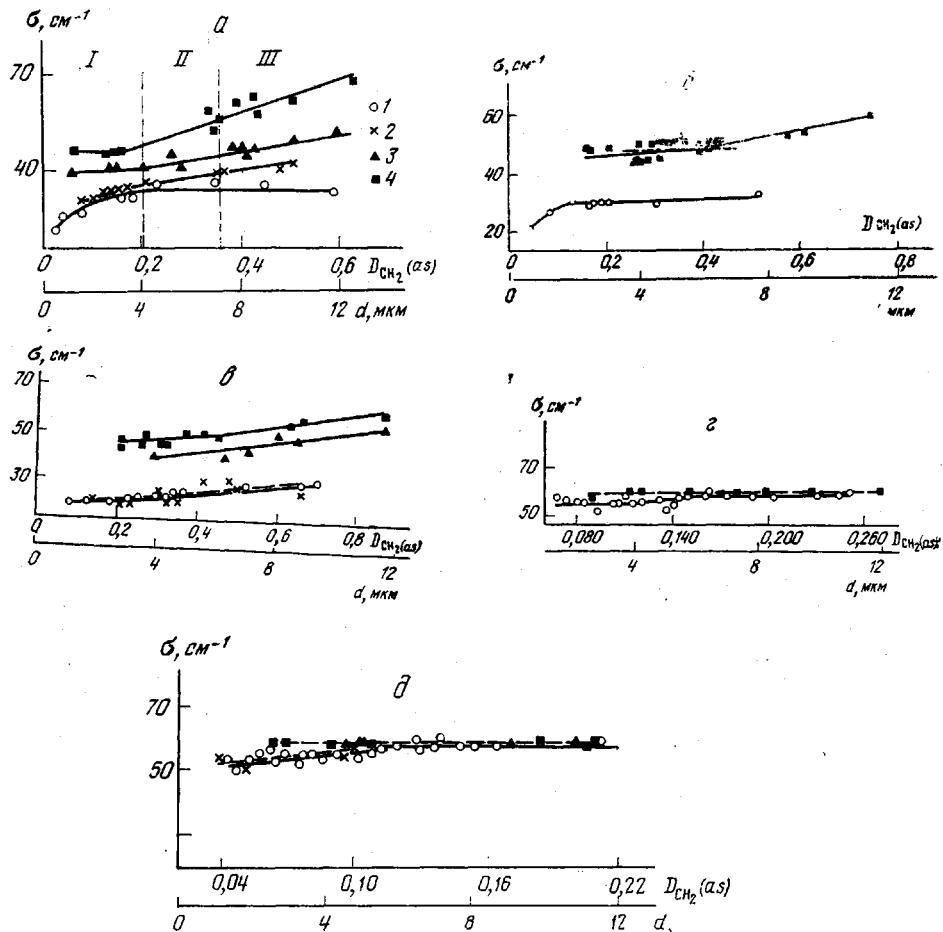
Согласно литературным данным [12], для полос Амид I полиамидов и полиуретанов коэффициент погашения ϵ^a составляет $\sim 5 \cdot 10^2 - 10^3$, т. е. для полимеров этих классов 100%-ное поглощение достигается в толщинах порядка 10–20 мкм. Конкретные значения коэффициента погашения ϵ^a исследованных нами полиуретанов в литературе не известны. Предпринятые нами попытки провести количественные измерения ϵ^a в растворах не дали положительных результатов, поскольку полиуретаны растворимы лишь в ДМФ, да и то весьма ограниченно. Собственное же поглощение этого растворителя в области амидных полос перекрывается с таковым для полиуретанов. В результате мы провели лишь оценочные измерения ϵ^a для 4,6-полиуретана, запрессованного в таблетки с поликристаллическим порошком КВг, по обычной методике. Зная концентрацию полимера c , массу каждой таблетки и ее поверхность, мы вычислили произведение ch и далее по формуле Ламберта – Бера рассчитывали ϵ^a , как в работе [13]. Для ϵ^a мы получили значения 420–500, что по порядку величины согласуется с приведенными выше литературными данными. Но поскольку в используемой нами экспериментальной методике могли быть неравномерные области в спрессованных таблетках, то естественно ожидать, что такая методика даст заниженные значения ϵ^a . По-видимому, истинные значения ϵ^a ближе к средним значениям (порядка $7,5 \cdot 10^2$) для соединений указанных классов [12]. Исходя из этих соображений, мы полагаем, что 100%-ное поглощение полиуретанов следует ожидать в толщинах порядка 15 мкм. Если проводить экспериментальные измерения при степени пропускания $T \leq 80\%$, то, следовательно, область ИК-спектроскопических измерений будет ограничена толщинами ≤ 12 мкм. В этом случае относительные ошибки в получаемых значениях оптических плотностей D и полуширина полос σ будут $\leq 5\%$ [13]. Наши экспериментальные данные (рисунок), как оказалось, действительно обнаруживают отклонения в указанных пределах. Именно эти толщины мы привели на рисунке, ограничив диапазон ИК-спектроскопических измерений областью $T \leq 80\%$ для рассматриваемых амидных полос. Для каждого из полимеров в качестве внутреннего стандарта приведены также значения оптических плотностей D_{CH} , полос 2945 cm^{-1} С–Н-валентных асимметричных колебаний. Поскольку у различных полиуретанов на одну уретановую группу приходится различное число групп С–Н, то, следовательно, значения $T \leq 0,8$ для полос Амид I достигаются при различных значениях D_{CH} (рисунок). Далее при обсуждении результатов мы отнесим те или иные изменения к определенным толщинам слоев, имея в виду именно оценочные значения, о которых сказано выше.

Границные слои полимеров формировали в следующих условиях: 1) из разбавленных растворов (концентрация $c=0,1$ вес. % в ДМФ) на свежеприготовленных монокристаллических сколах КВг; 2) из этих же растворов на поверхности тefлона; 3) из расплава на поверхности тefлона; 4) из расплава на поверхности тefлона с приложением давления $p = -2000 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$ при прессовании. Не представлялось возможным провести систематические исследования слоев полиуретанов из расплавов на поверхности КВг, во-первых, из-за высокой вязкости расплавов и, во-вторых, хрупкости щелочно-галоидных кристаллов.

Аморфно-кристаллические полиуретаны (рисунок, а – в). Для всех четырех способов приготовления слоев наблюдается следующая закономерность: чем ближе слои к поверхности твердого тела, тем более узкие полосы ИК-поглощения и тем меньшее число конформаций реализуется в аморфных областях полиуретанов, т. е. тем более совершенной является

ся упаковка. По мере удаления от поверхности монотонно нарастает полуширина полос, т. е. конформационное многообразие, разупорядочение упаковки макромолекул в аморфных областях. Экстремальной зависимости ни для одного из исследованных нами полимеров не обнаружено.

Остановимся подробнее на анализе структуры граничных слоев одного из полимеров — 4,6-полиуретана. Наиболее узкие полосы ИК-спектров б—



Изменения полуширины полос σ ИК-спектров 4,6-(а), 6,6- (б) и 6,10-полиуретанов (в), а также аморфных полиуретанов (см. формулу в тексте) (в и г) в зависимости от толщины слоев полимеров на подложках. Толщину слоев контролировали по оптической плотности D полосы 2945 cm^{-1} С—Н-валентного асимметричного колебания.

Номера точек соответствуют способам 1—4 формирования слоев

= 20 cm^{-1} в тонких слоях мы получили в случае эпитаксиальной кристаллизации 4,6-полиуретана из разбавленных растворов на монокристаллах КBr.

Как известно [14, 15], щелочно-галоидные кристаллы отличаются более высокой по сравнению с другими подложками эффективностью, как гетерогенные нуклеанты: они стимулируют кристаллизацию полимеров при необычно низких степенях переохлаждения. Это связано с тем, что поле ионных сил вызывает возрастание эффективной концентрации макромолекул вблизи поверхности подложки, что эквивалентно повышению эффективной степени переохлаждения полимеров [14]. Нашие результаты показывают, что воздействие щелочно-галоидных подложек этим не ограничивается — они приводят к повышению степени упорядочения и в аморфных областях полимеров.

Уширение полос, наблюдаемое нами как при переходе к более толстым слоям 4,6-полиуретана на КВг, так и при переходе от этого способа формирования слоев к способам 2–4 (см. выше), происходит следующим образом: наблюдается возрастание относительной интенсивности коротковолновых компонент полосы Амид I, что свидетельствует об определенной специфичности наблюдающегося разупорядочения.

Существенно важен вопрос о дальнодействии эпитаксического влияния щелочно-галоидных монокристаллов. Согласно теоретическим расчетам [14], результатам работ по декорированию [16–18], дальнодействие может простираться до 1000–1500 Å. В наших исследованиях мы тоже наблюдали наиболее узкие полосы в слоях около долей микрона ($\sigma=20 \text{ см}^{-1}$, рисунок, *a*–*e*). Далее в узком интервале толщин наблюдается возрастание σ до значений в $30\text{--}35 \text{ см}^{-1}$, после чего при толщинах порядка 3–4 мкм зависимость достигает насыщения, так что с последующим ростом толщины слоев σ полос остается неизменным* во всем доступном для ИК-спектроскопического исследования интервале толщин. При этом наблюданная здесь степень упорядочения упаковки макромолекул оказывается гораздо выше таковой даже в самых тонких слоях 4,6-полиуретана, полученных кристаллизацией из расплава. Таким образом, мы установили, что для щелочно-галоидных монокристаллов характерен выраженный постэпитаксиальный эффект, простирающийся на гораздо большие расстояния от поверхности подложки, чем эпитаксиальное влияние подложек. И хотя для граничных слоев, полученных из тех же растворов на поверхности тефлона, также характерна достаточно высокая степень упорядочения упаковки, но она ниже таковой в случае КВг, и зависимости $\sigma=f(h)$ не достигают насыщения (рисунок, *a*).

При формировании слоев полимеров из расплава на низкоэнергетической поверхности тефлона (так называемых «свободных» пленок) уже в тонких слоях (порядка долей микрона – до 1–2 мкм) полуширины полос составляют значения $42\text{--}45 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о достаточно существенном разупорядочении в этом случае. При толщинах $h \geq 4 \text{ мкм}$ полуширины полос монотонно возрастают, достигая значений 65 см^{-1} , т. е. в целом для одного и того же полимера – 4,6-полиуретана – переход от эпитаксиальных слоев к слоям $\sim 10\text{--}12 \text{ мкм}$, сформированным на тефлоне, приводит к возрастанию полуширин полос от 20 до 65 см^{-1} (более чем в 3 раза). Приложение давления ($p=2000\cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$) приводит к заметному сужению полос (рисунок, *a*–*e*).

Аморфные полиуретаны. При формировании слоев полимеров из разбавленных растворов на поверхности КВг и тефлона мы обнаружили четкую зависимость степени упорядочения упаковки макромолекул от толщины слоев, а именно: чем ближе слой к поверхности твердого тела, тем более совершенной оказывается упаковка макромолекул. Зависимости $\sigma=f(h)$ здесь описываются кривыми с насыщением. Эти результаты согласуются в принципе с таковыми, полученными нами ранее для аморфных ПММА, полидиметилсилоксана и ПС методом молекулярного зонда [2, 3]. Обращает на себя внимание тот факт, что для аморфных полимеров характерны гораздо меньший диапазон изменений полуширин исследуемых полос спектров ИК-поглощения, т. е. диапазон вариаций степени упорядочения упаковки макромолекул, и гораздо более высокие значения σ для спектров тонких слоев, чем таковые для аморфно-кристаллических полипропиленов. По-видимому, это связано с большими возможностями кристал-

* Для 4,6- и 6,6-полиуретанов зависимости $\sigma=f(h)$ для слоев, сформированных из растворов на монокристаллических сколах КВг, имеют один и тот же характер. Для 2,6-полиуретана мы не получили данных во всем интервале толщин, но, судя по всему, они имеют аналогичный ход. Исключение составляет 6,10-полиуретан, для которого зависимость $\sigma=f(h)$ не достигает насыщения (рисунок, *e*). По-видимому, эффект дальнодействия (постэпитаксиальный эффект) здесь ослаблен вследствие низкого содержания уретановых групп в макроцепи.

лизующихся полимеров образовывать одно- и (или) двумерно-упорядоченные мезоморфные структуры [19]. В случае формирования граничных слоев аморфных полиуретанов из расплавов мы не обнаружили, в пределах точности эксперимента, влияния поверхности твердого тела на полуширины исследуемых полос (рисунок, g и ∂).

Кроме описанных выше закономерностей нам представляется важным следующий общий вывод, который может быть сделан из полученных в настоящей работе результатов. Мы видим, что степень структурных различий между граничными слоями одного и того же полимера, сформированными в разных условиях, может существенно отличаться в зависимости от того, свойства каких по толщине слоев сравниваются между собой. Это отчетливо можно проследить по кривым рисунка a , условно разделенного вертикальными прямыми на области I, II и III, если сравнить, например, кривые, проведенные по точкам 1 и 3, в начале областей I и II и в конце области III. Более того, сравнение структурных особенностей однотипных по способу приготовления граничных слоев также может либо выявить ощутимые различия в их структуре, либо привести к ошибочным по сути выводам об идентичности (или близости) последней, в зависимости от конкретных значений выбранных для сравнения толщин слоев. Так, о полос спектров (т. е. и степень конформационного разупорядочения) для слоев, приготовленных по способу 4, существенно отличаются, если сравнение проводить, например, для слоев с $D_{\text{CH}_2} \sim 0,05 - 0,15$ и $D_{\text{CH}_2} \sim 0,5 - 0,65$. Если же сравнение проводить для толщин с D_{CH_2} , в пределах 0,05–0,30, то различия будут далеко не столь существенны. Для способа 1 (эпитаксиальные слои) различия в σ полос существенны при переходе от слоев с $D_{\text{CH}_2} \sim 0,02$ к $D_{\text{CH}_2} \sim 0,20$, тогда как, если сравнивать структуру слоев с D_{CH_2} , в пределах от 0,20 до 0,60, можно прийти к заключению о независимости конформационных особенностей упаковки от толщины слоев (рисунок).

Таким образом, исследуя изменения полуширин конформационно-чувствительных амидных полос полиуретанов, мы получаем возможность по этим изменениям оценивать степень конформационного упорядочения в аморфных областях полимеров. Из приведенных в настоящей работе детальных исследований зависимостей $\sigma = f(h)$ вытекает следующая общая закономерность: под влиянием поверхности твердого тела возрастает степень конформационного упорядочения упаковки макромолекул аморфных областей. Эта закономерность соблюдается и для аморфно-кристаллических, и для аморфных полиуретанов, а также для обоих использованных нами типов подложек. Во всех исследованных случаях степень совершенства упаковки оказалась тем выше, чем ближе рассматриваемый слой к поверхности твердого тела. По мере удаления от поверхности подложки степень упорядочения упаковки макромолекул монотонно убывает, экстремальной зависимости от толщины слоев ни для одного из исследованных случаев не обнаружено. Весьма разными для различных случаев оказалось и степень упорядочения упаковки макромолекул в самых тонких, прилежащих к поверхности слоях, и скорость изменения этой величины с ростом толщины слоев, и весь диапазон наблюдаемых изменений в структуре. Так, для всех исследованных нами аморфно-кристаллических полимеров диапазон наблюдаемых изменений в структуре гораздо шире, чем для аморфных, и существенно выше степень совершенства упаковки в самых тонких слоях, что, по-видимому, связано с большими возможностями кристаллизующихся полимеров образовывать одно- и (или) двумерно-упорядоченные мезоморфные структуры. При формировании граничных слоев аморфно-кристаллических полиуретанов из разбавленных растворов на монокристаллических сколах щелочно-галоидных кристаллов мы обнаружили образование эпитаксиальных структур, а также выраженный постэпитаксиальный эффект, проявляющийся в образовании высокоупорядоченных структур полимеров и на значительных удалениях от поверх-

ности подложки — до толщин слоев порядка 10 мкм и, возможно, более. Для всех исследованных полимеров — и аморфно-кристаллических, и аморфных — оказалось, что наиболее упорядоченная упаковка макромолекул в аморфных областях граничных слоев образуется при формировании граничных слоев из разбавленных растворов. Полученные нами данные свидетельствуют, что варьируя условия формирования граничных слоев, можно весьма существенно изменять степень конформационного упорядочения упаковки макромолекул в аморфных областях.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
28 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A17, 2358, 1975.
2. Yu. S. Lipatov, E. G. Mojsya, G. M. Semenovich, Polymer, 16, 582, 1975.
3. Ю. С. Липатов, Е. Г. Мойся, Г. М. Семенович, Высокомолек. соед., A19, 125, 1977.
4. Е. Г. Мойся, П. Н. Логвиненко, Г. М. Семенович, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, 1973, № 12, стр. 118.
5. Е. Г. Мойся, Г. М. Семенович, Ю. С. Липатов, Теорет. и эксперим. химия, 10, 701, 1974.
6. Е. Г. Мойся, Г. М. Семенович, Ж. прикл. спектроскопии, 21, 689, 1974.
7. Е. Г. Мойся, Г. М. Семенович, Г. Я. Менжерес, Ю. С. Липатов, Теорет. и эксперим. химия, 11, 709, 1975.
8. Г. М. Семенович, Е. Г. Мойся, Г. Я. Менжерес, Ю. С. Липатов, Ж. прикл. спектроскопии, 25, 104, 1976.
9. Е. Г. Мойся, Г. Я. Менжерес, Ю. С. Липатов, Сб. Физические свойства и структура полимеров, «Наукова думка», 1977, стр. 77.
10. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 659.
11. Ю. Н. Чиргадзе, Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков, «Наука», 1965, стр. 134.
12. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965, стр. 590.
13. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976, стр. 470.
14. S. Wellinghoff, F. Rybnicar, E. J. Baer, J. Macromolec. Sci., B10, 1, 1974.
15. Б. Вундерлих, Физика макромолекул, «Мир», 1976, стр. 623.
16. Г. И. Дистлер, С. А. Кобзарева, Докл. АН СССР, 172, 1069, 1967.
17. Г. И. Дистлер, Изв. АН СССР, серия физич., 36, 1846, 1972.
18. D. F. Darling, B. O. Field, Surface Sci., 36, 630, 1973.
19. Ju. S. Lipatov, E. G. Mojsya, P. H. Logvinenko, G. Ja. Mengeres, J. Appl. Polymer Sci., 20, 115, 1976.

ON VARIATIONS IN THE PACKING CHARACTER OF MACROMOLECULES AT VARIOUS DISTANCES FROM A SURFACE OF SOLID BODY

Mojsya E. G., Menzheres G. Ya., Lipatov Yu. S.

Summary

The IR-spectroscopic study has been carried out for the variations in the packing character of macromolecules in the amorphous regions of amorphous and amorphous-crystalline polyurethanes at different distances from a surface of solid body. Four ways of the formation of layers are considered (on low and high energy substrates including the conditions for the formation of epitaxial layers). It has been found that both for the amorphous and amorphous-crystalline polymers the most perfect packing is realized under the formation of layers of dilute solutions. The degree of perfection of packing is the higher, the closer is a layer to a surface of solid body. As removing from the surface, the degree of perfection of packing monotonously decreases. The range of variations in the degree of perfection observed for amorphous-crystalline polymers is much wider than that for amorphous polymers. After epitaxial crystallization on haloalkaline substrates, the postepitaxial effect is observed expressed in the formation of high-ordered structures far off the substrate. By varying the methods of the formation of boundary layers, it is possible to considerably vary also the degree of perfection of the boundary layer structures. For different methods of the formation of layers either the degree of packing in the extremely thin layers, or the character of increase along with the disordering degree thickness, or the whole range of variations observed in the structure may considerably differ.