

УДК 541.64:539.2:543.422.4

© 1991 г. О. Н. Третинников, Р. Г. Жбанков

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПЛЕНОК ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Методами ИК-спектроскопии исследованы особенности молекулярной структуры и определена температура стеклования T_c в поверхностных слоях пленок ПММА. Установлено, что вблизи межфазной границы макромолекулы ПММА характеризуются увеличенным содержанием высоконергетических *tg*-конформеров цепи за счет понижения доли энергетически более выгодных *tt*-конформеров. Концентрация *tg*-конформеров монотонно увеличивается по мере уменьшения толщины полимерной пленки d , начиная с $d=10$ мкм. Кроме того, при $d < 4$ мкм наблюдается усиление межмолекулярных взаимодействий между боковыми привесками цепи. Обнаружен сложный (немонотонный) характер изменения T_c . По мере уменьшения толщины пленки, начиная с $d=10$ мкм, T_c понижается, достигая минимума при $d=3,5$ мкм, а затем начинает расти. Наблюдаемое изменение T_c однозначно объяснено в рамках теории стеклования Гибса – ДиМарцио, связывающей T_c с поворотно-изомерными характеристиками полимерной цепи.

Наличие в полимерах вблизи границы раздела фаз поверхностных слоев со специфическими структурой и свойствами однозначно доказано многочисленными исследованиями. Однако вопрос о механизме формирования поверхностных слоев по-прежнему остается открытым. Наибольшее распространение получили представления об адсорбционном механизме [1, 2]: процесс адсорбции сопровождается уменьшением числа степеней свободы и, как следствие, понижением конфигурационной энтропии и подвижности полимерных цепей; действие поверхностных сил благодаря кооперативным сегментальным эффектам передается на значительные расстояния от поверхности, поэтому толщина слоя может достигать 10³ Å и более. В рамках этой модели находят удовлетворительное объяснение многие особенности свойств поверхностных слоев, например увеличение температуры стеклования T_c , характерное для большинства полимеров [2, 3]. В то же время некоторые эксперименты дают результаты, противоречащие адсорбционной модели. Так, у небольшой группы высокомолекулярных соединений (как правило, у эластомеров) T_c вблизи границы раздела фаз практически не изменяется или даже понижается [4–7]. Подобные результаты не могут служить основанием для отрицания адсорбционного механизма формирования поверхностных слоев, однако они требуют дальнейших исследований в этой области.

В настоящей работе методами ИК-спектроскопии исследованы особенности молекулярной структуры и определена T_c в поверхностных слоях пленок ПММА. Это, вероятно, единственный полимер, для которого наблюдали как увеличение T_c вблизи границы раздела фаз [2], так и ее уменьшение [8, 9]. Ранее нами выполнено ИК-спектроскопическое исследование молекулярной структуры и температуры стеклования в поверхностных слоях ПС [10]. Установлена однозначная количественная связь между T_c и относительным содержанием *транс*-(*t*) и *гош*-изомеров (*g*) цепи в поверхностных слоях этого полимера. Отметим также, что метод ИК-спектроскопии уже применяли для исследования структуры поверх-

ностных слоев ПММА [11, 12]. Однако взаимосвязь между T_c и конформационными особенностями макромолекул в поверхностных слоях не рассматривали.

Исследовали промышленный ПММА, очищенный переосаждением водой из растворов в ацетоне, с $M=5,4 \cdot 10^5$ и содержанием синди-, изо- и гетеротактических триад соответственно 65, 3 и 32%. Пленки полимера отливали из растворов в хлороформе (0,5 вес.% ПММА) на твердой подложке, которой служило дно стеклянной чашки Петри. Толщину пленок варьировали количеством выливаемого в чашку Петри раствора. Чашку Петри с раствором полимера помещали на предметный столик, поверхность которого устанавливали строго горизонтально. В результате для пленок с размером поверхности $8 \times 8 \text{ см}^2$ разброс значений толщины не превышал $\pm 5\%$. Для уменьшения скорости испарения растворителя и предотвращения попадания пыли чашку Петри накрывали листом плотной бумаги. Остаточный растворитель из сформировавшихся при комнатной температуре пленок удаляли сушкой последних при 90° в течение 10 ч. Как показали специальные исследования, увеличение продолжительности или температуры сушки не вызывает дальнейшего понижения веса пленок, что свидетельствует о полном удалении растворителя. От подложки пленки отмывали дистиллированной водой и сушили над силикагелем.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре «Specord M-80». Измерения проводили в режиме минимального шума, когда флуктуации значений пропускания не превышали в абсолютных единицах 0,1%. Ошибка измерения отношения никовых интенсивностей полос (с учетом систематической ошибки прибора по пропусканию $<1\%$) не превышала 4%. В случае полосы при 1150 см^{-1} указанная точность в ИК-спектрах пропускания достигалась для пленок толщиной $d < 8,5 \text{ мкм}$. Толщину пленок с погрешностью $<2\%$ определяли из ИК-спектров пропускания по расстоянию между максимумами интерференционных полос в области $2000-4000 \text{ см}^{-1}$. ИК-спектры МНПВО получали с помощью серийной приставки к прибору «Specord M-80». Использовали отражательные элементы (ОЭ) из кристаллов Ge (28 отражений под углом 45°) и KRS-5 (10 отражений под углом 55°). Критический угол полного внутреннего отражения для системы ПММА – Ge и ПММА – KRS-5 равен соответственно 22 и 40° , что намного меньше применяемых в работе углов отражения. Поэтому дисперсией показателя преломления образца в окрестности полос поглощения пре-небрегали. В ИК-спектрах МНПВО, полученных с помощью ОЭ и Ge, соотношение интенсивностей полос при параллельной и перпендикулярной поляризации света $D_v''/D_{v\perp}$ составляло $1,95 \pm 0,05$, что близко к теоретическому значению (2,00) и свидетельствует о практически 100%-ном контакте образца с ОЭ [13, 14]. Поэтому отношение коэффициентов поглощения полос в спектре МНПВО определяли по известной формуле [15]

$$\frac{\alpha_v}{\alpha_{ct}} = \frac{D_v}{D_{ct}} \frac{\lambda_{ct}}{\lambda_v}$$

где α_v и α_{ct} – коэффициенты поглощения в максимуме аналитической полосы и полосе внутреннего стандарта соответственно; D_v и D_{ct} – оптические плотности этих полос в спектре МНПВО; λ_v и λ_{ct} – отвечающие этим полосам длины волн. Для ОЭ из KRS-5 контакт был значительно хуже (вероятно, из-за менее качественной полировки поверхности мягких кристаллов KRS-5), и экспериментальные значения $D_v''/D_{v\perp}$ составляло $1,95 \pm 0,05$, что близко к теоретическому значению (2,00) и свидетельствует о практическом 100%-ном контакте образца с ОЭ [13, 14]. Поэтому отношение коэффициентов поглощения полос в спектре плохим контактом образца с ОЭ. Высокотемпературные ИК-спектры пропускания получали на спектрофотометре «Specord IR-75» с помощью серийного устройства к этому прибору. Пленки прогревали до 140° , выдерживали при этой температуре 1 ч, а затем медленно (скоростью 0,5 град/мин) охлаждали до комнатной температуры, регистрируя ИК-спектр через каждые 2–4°. В процессе регистрации спектра температуру поддерживали постоянной с точностью $\pm 1^\circ$, при этом относительные интенсивности аналитических полос воспроизводили с точностью $\pm 1\%$.

В работе [11] в качестве внутреннего стандарта в ИК-спектрах ПММА была предложена полоса поглощения при 842 см^{-1} (маятниковые колебания CH_2 -групп [17]), оптическая плотность этой полосы оказалась не чувствительна к структурным особенностям поверхностных слоев ПММА. Однако эту полосу нельзя использовать при количественном анализе ИК-спектров МНПВО, полученных с помощью ОЭ из Ge, так как сам Ge имеет очень интенсивную полосу поглощения при 841 см^{-1} . Специальные исследования показали, что наряду с полосой при 842 см^{-1} в качестве внутреннего стандарта можно использовать полосу поглощения ПММА при 2995 см^{-1} (антисимметричные валентные колебания связей C–H в группах O–CH₃ и CH₂ [18]).

На рис. 1 показаны зависимости оптической плотности полос при 842 , 1150 и 2995 см^{-1} от толщины пленок ПММА. Отчетливо обнаруживает себя нелинейный характер этой зависимости в случае полосы при 1150 см^{-1}

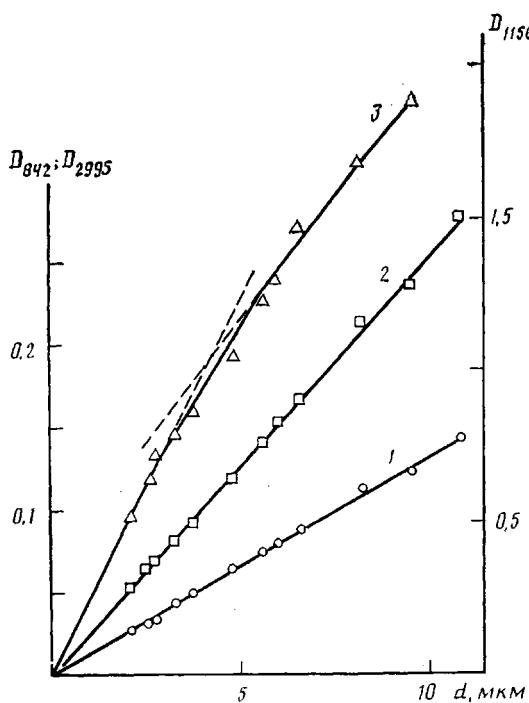


Рис. 1. Зависимость оптической плотности полос при 842 (1), 2995 (2) и 1150 см^{-1} (3) в ИК-спектрах пропускания от толщины пленок ПММА

(антисимметричные валентные колебания связей С—О—С [17, 19]). Как будет показано ниже, нелинейность обусловлена спецификой структуры поверхностных слоев, к которой чувствителен коэффициент поглощения полосы 1150 см^{-1} . В то же время зависимость $D_v(d)$ для полос 842 и 2995 см^{-1} носит строго линейный характер, что говорит о нечувствительности коэффициентов поглощения этих полос к структурным особенностям поверхностных слоев ПММА.

На рис. 2 показаны зависимости коэффициентов поглощения (нормированных на коэффициент поглощения полосы внутреннего стандарта при 2995 см^{-1}) некоторых полос в ИК-спектрах пропускания от толщины пленок ПММА. Штриховыми и штрихпунктирными линиями показаны значения $\alpha_v/\alpha_{\text{ст}}$ в ИК-спектрах МНПВО «толстой» ($d=8,22 \text{ мкм}$) пленки. Обращают на себя внимание различия коэффициентов поглощения полос при 1150 , 1240 (антисимметричные валентные колебания связей С—С—О [17, 19]), 1388 и 1438 см^{-1} (симметричные деформационные колебания связей С—Н соответственно в группах $\alpha\text{-CH}_3$ и $\text{O}-\text{CH}_3$ [17, 18]) в ИК-спектрах МНПВО и пропускания «толстой» пленки ПММА. Причем при уменьшении глубины зондирования образца в методе МНПВО (переход от отражательного элемента из KRS-5 к элементу из Ge) эти различия усиливаются. Видно также, что в ИК-спектрах пропускания по мере уменьшения толщины пленки, начиная с $d=10 \text{ мкм}$ (для полосы при 1150 см^{-1}) и $d=4 \text{ мкм}$ (для полос при 1240 , 1388 и 1438 см^{-1}), коэффициенты поглощения указанных полос увеличиваются, приближаясь к соответствующим значениям этих величин в ИК-спектрах МНПВО. Большинство из перечисленных полос поглощения чувствительны к специфике физической структуры ПММА [17–22]. Поэтому указанные особенности спектров пропускания тонких пленок и спектров МНПВО следует объяснить наличием в пленках поверхностных слоев специфического строения.

В случае очень тонкой пленки ($2\text{--}3 \text{ мкм}$) спектр пропускания определяется в основном структурой поверхностных слоев. Для достаточно толстых пленок решающий вклад в поглощение вносят глубинные слои. Спектры МНПВО отражают структуру тонкого ($0,4\text{--}0,6$ и $0,8\text{--}1,2 \text{ мкм}$ для

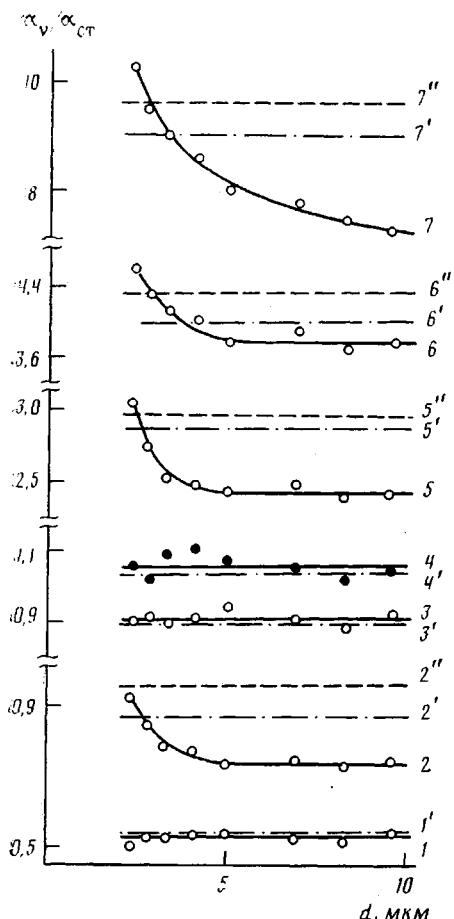


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость коэффициентов поглощения (нормированных на коэффициент поглощения полосы внутреннего стандарта при 2995 см^{-1}) полос при 842 (1), 1388 (2), 750 (3), 967 (4), 1438 (5), 1240 (6) и 1150 см^{-1} (7) в ИК-спектрах пропускания от толщины пленок ПММА. Прерывистые линии соответствуют значениям указанных величин в ИК-спектрах МНПВО пленки ПММА толщиной 8.22 мкм , полученных с помощью ОЭ из KRS-5 ($1'$ – $7'$) и Ge ($2''$, $5''$ – $7''$)

Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов поглощения (нормированных на коэффициент поглощения полосы внутреннего стандарта при 842 см^{-1}) полос при 750 (1), 1388 (2), 967 (3), 1438 (4), 1240 (5) и 1150 см^{-1} (6) в ИК-спектрах пропускания пленки ПММА толщиной 3.34 мкм

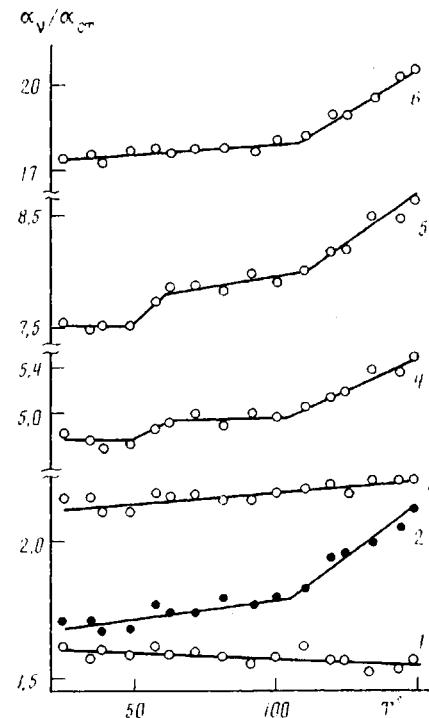


Рис. 3

ОЭ из Ge и KRS-5 при $\nu=1750$ – 1000 см^{-1}), прилегающего к поверхности слоя пленки, поэтому по значениям α_v/α_{ct} они близки к спектрам пропускания очень тонких пленок и отличаются от спектров пропускания «толстых» пленок ПММА. При переходе от ОЭ из KRS-5 к элементу из Ge глубина зондирования уменьшается, соответственно проявление поверхностных эффектов в спектре МНПВО усиливается.

На рис. 3 показаны температурные зависимости коэффициентов поглощения (нормированных на коэффициент поглощения полосы внутреннего стандарта при 842 см^{-1}) полос в ИК-спектрах пропускания пленки ПММА толщиной 3.34 мкм . Видно, что с ростом температуры значения α_v/α_{ct} для полос при 750 и 967 см^{-1} практически не изменяются. В то же время, начиная с температуры, соответствующей температуре стеклования исследуемой пленки, наблюдается резкое увеличение коэффициентов поглощения полос при 1150 , 1240 , 1388 и 1438 см^{-1} . Как известно, при $T=T_c$ в полимере активируются поворотно-изомерные переходы в основной цепи, а последующее увеличение температуры приводит к возрастанию доли высокоэнергетических конформеров. Согласно теоретическим

данным [23], в ПММА наиболее вероятными являются *tt*- и *tg*-конформеры основной цепи, причем минимальную энергию имеют *tt*-конформеры. Поэтому можно предположить, что рост значений α_v/α_{ct} для перечисленных выше полос связан с увеличением доли высокоэнергетических *tg*-конформеров цепей ПММА.

Применительно к полосе 1150 см⁻¹ этот вывод подтверждается результатами исследования модельного для ПММА соединения — диметилового эфира 2,2,4,4-тетраметилглутаровой кислоты [20]. Было установлено, что переход от *tt*- к *tg*-конформации углеродного скелета этой молекулы сопровождается резким увеличением интенсивности полосы поглощения при 1150 см⁻¹ на фоне менее заметных изменений в остальных участках ИК-спектра. Исходя из этих данных можно заключить, что увеличение значения коэффициентов поглощения полос при 1150, 1240, 1388 и 1438 см⁻¹ в ИК-спектрах пропускания тонких пленок ПММА и в ИК-спектрах МНПВО обусловлены повышенным содержанием в поверхностных слоях этого полимера *tg*-конформеров основной цепи за счет понижения доли *tt*-конформеров. Как показано ранее [16, 24], *tg*-конформация цепи обеспечивает наибольшую поверхностную активность макромолекул синдиотактического ПММА. Поэтому макромолекулы, адсорбирующиеся на границах раздела фаз в процессе формирования пленок ПММА, претерпевают конформационные превращения, приводящие к возрастанию доли *tg*-конформеров, что и является причиной их повышенного содержания в поверхностных слоях сформировавшихся пленок.

Температуру стеклования исследуемых пленок определяли из температурной зависимости отношения пикивых интенсивностей полос при 1240 и 1270 см⁻¹ в ИК-спектрах пропускания. Эти полосы обусловлены антисимметричными валентными колебаниями связей С—С—О в двух различных состояниях эфирной группы, отличающихся углами поворота вокруг связи С—COOCH₃ [19, 21]. При $T=T_c$ активируются поворотно-изомерные переходы между указанными состояниями, а дальнейшее повышение температуры приводит к перераспределению эфирных групп по этим состояниям согласно статистике Максвелла — Больцмана. Как следствие, в температурных ИК-спектрах изменяется соотношение интенсивностей полос поглощения при 1240 и 1270 см⁻¹ [19, 21]. На рис. 4 представлены температурные зависимости величины D_{1240}/D_{1270} для пленок ПММА толщиной 8,22 и 3,34 мкм. Отчетливо обнаруживает себя различие значений T_c для этих пленок (118 и 109° соответственно).

На рис. 5 показана зависимость T_c от толщины пленок ПММА. Видно, что по мере уменьшения толщины пленки, начиная с $d=10$ мкм, T_c понижается, достигая минимума при $d=3,5$ мкм, а затем начинает расти. Обращает на себя внимание также тот факт, что изменение T_c при $d=4-10$ мкм коррелирует с изменением относительного содержания в пленках *tt*- и *tg*-конформеров (зависимость $\alpha_{1150}/\alpha_{ct}$ от d). Изменение же качественного вида зависимости $T_c - d$ наблюдается при $d < 4$ мкм, т. е. тогда же, когда в ИК-спектрах пропускания начинают увеличиваться коэффициенты поглощения полос при 1240, 1388 и 1438 см⁻¹. Согласно энтропийной теории Гиббса — ДиМарцио [25], T_c зависит в основном от термодинамической гибкости цепи, определяемой разностью энергий *t*- и *g*-конформеров U_{gt} , и величины межмолекулярных взаимодействий E . В частности, для полимеров винилового ряда справедливо следующее соотношение между указанными величинами [26]:

$$T_c \approx (U_{gt} + 0,1E)/4,2R \quad (1)$$

Повышенная концентрация *гош*-конформеров в поверхностных слоях исследуемых пленок означает, что термодинамическая гибкость цепей в этих слоях выше, чем в объеме полимера. При уменьшении толщины пленки доля цепей с повышенной гибкостью возрастает, соответственно T_c уменьшается. При $d < 4$ мкм, как это видно из зависимости $\alpha_{1150}/\alpha_{ct}$ от d , содержание *гош*-конформеров по-прежнему увеличивается (U_{gt} уменьшается), однако T_c перестает уменьшаться и начинает расти. В соответствии с формулой (1), это может быть обусловлено только резким

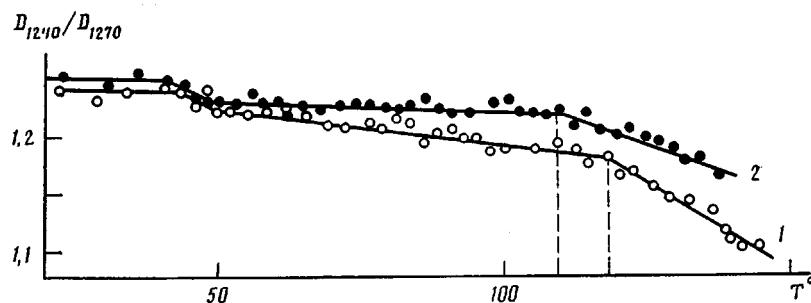


Рис. 4. Температурные зависимости отношения пиковых интенсивностей полос при 1240 и 1270 см⁻¹ в ИК-спектрах пропускания пленок ПММА толщиной 8,22 (1) и 3,34 мкм (2)

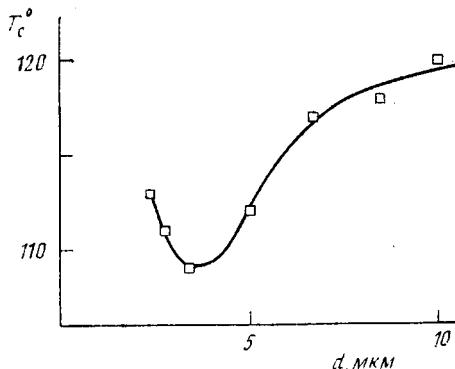


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования от толщины пленок ПММА

увеличением энергии межмолекулярных взаимодействий E , которое при $d < 4$ мкм оказывается настолько значительным, что превращается в определяющий фактор изменения T_c . Основной вклад в межмолекулярные взаимодействия в ПММА вносят объемные боковые заместители: $\alpha\text{-CH}_3$ и COOCCH_3 . Вероятно, в очень тонких, прилегающих к поверхности слоях полимера концентрация гоши-конформеров (а значит, и степень свернутости цепей) настолько велика, что приводит к более плотной упаковке боковых группировок и соответственно к усилению межмолекулярных взаимодействий между ними. Уменьшение расстояния между боковыми привесками должно увеличивать индуцированный их взаимодействием дипольный момент, а значит, приводить к увеличению коэффициентов поглощения соответствующих полос ИК-спектров, что и наблюдается экспериментально для полос поглощения при 1240, 1388 и 1438 см⁻¹.

Таким образом, различие T_c в объеме и на поверхности пленок ПММА обусловлено спецификой молекулярного строения поверхностных слоев, которая в свою очередь является следствием адсорбционных процессов, происходящих при формировании полимерной пленки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев, 1972. 195 с.
- Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. 304 с.
- Малинский Ю. М. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 8. С. 1511.
- Mason P. // J. Appl. Polymer Sci. 1960. V. 4. № 1. P. 212.
- Baccareda M., Butta E. // J. Polymer Sci. 1962. V. 57. № 3. P. 617.
- Бартенев Г. М., Воеvodская М. В. // Каучук и резина. 1964. № 12. С. 14.
- Kraus G. // Fortsch. Hochpolym.-Forsch. 1971. B. 8. № 1. S. 156.
- Усков И. А., Тарасенко Ю. Г., Кусницына Т. А. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 1. С. 37.
- Howard G. J., Shanks P. A. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. № 9. P. 3099.
- Жбанков Р. Г., Третинников О. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 146.

11. Семенович Г. М., Липатов Ю. С., Гусев С. С., Головачев В. И., Сергеева Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 2000.
12. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1984. Т. 40. № 1. С. 99.
13. Tshmel A. E., Vettegren V. I., Zolotarev V. M. // J. Macromol. Sci. Phys. 1982. V. 21. № 2. P. 243.
14. Gupta M. K., Carlsson D. J., Wiles D. M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 6. P. 1011.
15. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М., 1970. 333 с.
16. Третинников О. Н. Дис... канд. физ.-мат. наук. Минск: Институт физики АН БССР, 1988. 158 с.
17. Willis H. A., Zichy V. J. H., Hendra P. J. // Polymer. 1969. V. 10. № 9. P. 737.
18. Nagai H. // J. Appl. Polymer Sci. 1963. V. 7. № 5. P. 1697.
19. Havriliak S., Roman N. // Polymer. 1966. V. 7. № 8. P. 387.
20. Schneider B., Stokr J., Dirlíkov S., Mihailov M. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 6. P. 715.
21. Белопольская Т. В., Трапезникова О. Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1119.
22. Dybal J., Stokr J., Schneider B. // Polymer. 1983. V. 24. № 8. P. 971.
23. Sundararajan P. R. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 2. P. 415.
24. Третинников О. Н., Жбанков Р. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 259.
25. Gibbs G. H., DiMarzio E. A. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 3. P. 373.
26. Miller A. A. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 5. P. 859.

Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию
31.05.90

O. N. Tretinnikov, R. G. Zhbankov

MOLECULAR STRUCTURE AND GLASS TRANSITION
TEMPERATURE OF SURFACE LAYERS OF POLYMETHYL
METHACRYLATE FILMS FROM THE DATA
OF IR-SPECTROSCOPY

S u m m a r y

Features of the molecular structure of surface layers of PMMA films have been studied and T_g has been determined by the IR-spectroscopy method. Near the interface the PMMA macromolecules are characterized by the enhanced content of the high-energetic tg -conformers and by the decrease of the fraction of the energetically more advantageous tt -conformers. The concentration of tg -conformers monotonically increases with decrease of the thickness of a polymer film d , beginning from $d=10$ mcm. For $d < 4$ mcm the strengthening of the intermolecular interactions between side fragments of the chain is observed. The complicated (nonmonotonic) character of the change of T_g has been detected. T_g decreases with decrease of the film thickness beginning from 10 mcm and attains the minimum at $d=3.5$ mcm, then T_g begins to enhance. Such change of T_g is explained in the framework of the Gibbs-DiMarcio theory of the glass transition relating T_g with turn-isomeric characteristics of a polymer chain.