

УДК 541.64:543.422.27

ПРИМЕНЕНИЕ СПИНОВЫХ МЕТОК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ В НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СРЕДАХ¹

© 2001 г. А. Л. Коварский*, Т. В. Юшкина**, В. В. Каспаров*,
А. Б. Шапиро*, А. П. Тихонов**

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 06.06.2000 г.
Принята в печать 25.07.2000 г.

С помощью спиновых меток на основе нитроксильных радикалов, ковалентно связанных с поверхностью диоксида кремния получены сведения о подвижности межфазного слоя ряда наполненных полимеров. Показано, что вращательная подвижность спиновых меток зависит от интенсивности молекулярных движений сорбированных макромолекул. Установлена корреляция между температурой стеклования полимерной матрицы и соотношением между сегментальной подвижностью цепей в граничном слое и в объеме полимера. Чем ниже T_c полимера, тем сильнее эффект снижения сегментальной подвижности сорбированных цепей. В полимерных матрицах с высокой температурой стеклования (ПС, ПВП) граничный слой по молекулярной подвижности незначительно отличается от областей, удаленных от поверхности частиц наполнителя.

Широкое применение композиционных полимерных материалов стимулировало исследования взаимодействия макромолекул с поверхностью наполнителя и свойств граничных слоев в зависимости от структуры макромолекул, природы наполнителя, способа приготовления смесей [1–5]. Эти исследования требуют расширения и модификации существующих физических методов, одним из которых является метод спиновых меток и зондов [6–18]. К потенциальным возможностям данного метода, привлекающим внимание исследователей, относится в первую очередь возможность получать дифференцированную информацию из различных мест локализации спиновой метки, а также изучать не только нанесенные на поверхность тонкие слои полимера, но и граничные слои в наполненной полимерной матрице. Однако

анализ данных, полученных с использованием спин-меченых макромолекул, неизменно сопровождается вопросами о модифицирующем влиянии ионорной объемной группы, какой является метка, и ее особом характере взаимодействия с поверхностью. Еще одним открытым вопросом остается интерпретация суперпозиции широких и узких линий в спектре ЭПР, как правило, наблюдающихся в спин-меченых полимерах.

Большинство работ, выполненных в этом направлении с использованием спиновых меток, относится к исследованию сорбции макромолекул на поверхности дисперсного наполнителя в растворах полимеров; изучению твердых наполненных полимеров уделено значительно меньше внимания [6–18].

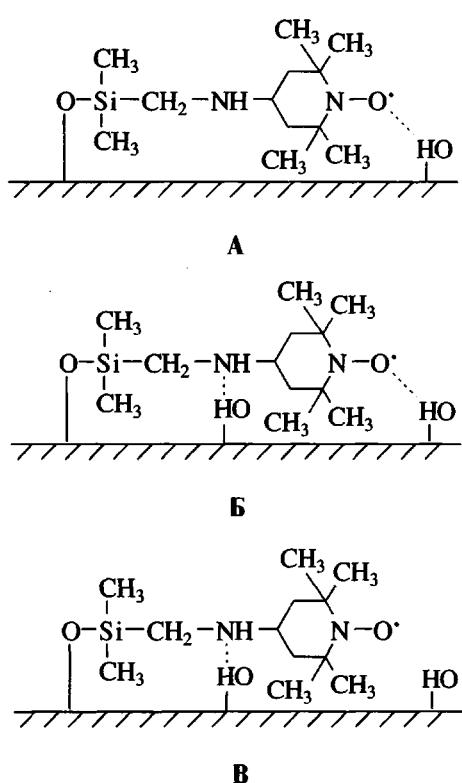
Цель настоящей работы – развитие оптимальных методик применения спиновых меток к исследованию молекулярной подвижности в граничных слоях наполненных твердых полимеров. Используя опыт предшествующих работ в этом направлении, мы отказались от прививки стабильных нитроксильных радикалов к макромолекулам. Более

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33-133).

E-mail: chembio@glas.apc.org (Коварский Александр Львович).

перспективным подходом представляется связывание радикала с поверхностью наполнителя, что позволяет избежать сложностей, обусловленных необходимостью отработки химических методов прививки радикала к различным, в том числе не обладающим активными группами макромолекулам, и таким образом снять ограничения в выборе исследуемых систем. Кроме того, этот подход дает возможность изучать поведение немодифицированных макромолекул на поверхности.

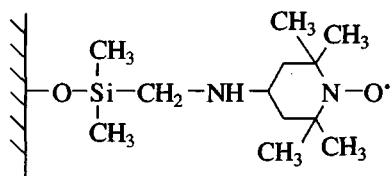
Впервые химическая прививка нитроксильных радикалов непосредственно к поверхности неорганического наполнителя – диоксида кремния была выполнена в работах [19, 20]. Изучались конформационные особенности и молекулярная подвижность привитых к поверхности спиновых меток в органических жидкостях. Результат этих работ, важных для интерпретации данных, полученных с помощью спин-меченого наполнителя, – установление двух состояний метки, отличающихся вращательной подвижностью. Основным состоянием являются арочные структуры, в которых метки связаны с поверхностью не только ковалентными, но и водородными связями (структуры А и Б). Разрушение этой связи под воздействием частиц растворителя приводит к тому, что часть меток находится в “свободном” состоянии, характеризующемся более высокими частотами молекулярного вращения (структуре В).



Установлено, что соотношение количества меток в том и другом состояниях определяется способностью окружающей жидкости к образованию водородных связей. Полученные выводы были использованы нами в настоящей работе при изучении полимерных систем, наполненных силохромом – сорбентом на основе диоксида кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве дисперсного наполнителя в работе использовали аэросилогель силохром С-80 с удельной поверхностью $67 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним диаметром пор 50 нм. Поверхность аэросилогеля содержит значительное число силанольных групп, которые легко могут быть подвергнуты химической модификации. Прививку спиновой метки к поверхности силохрома осуществляли по методике, изложенной в работах [19, 20]. Она включает две основные стадии – модификацию силанольных групп ω -галогенхлорсиланом и связывание нитроксильного радикала – 2,2,6,6-тетраметил-4-аминопиперидин-1-оксила с галогенсодержащей группой. Конечная структура спиновой метки имеет вид



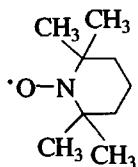
Концентрация спиновых меток на поверхности наполнителя, определенная по спектрам ЭПР, составляла $\sim 3 \times 10^{17}$ спин/г. При равномерном распределении такая концентрация соответствует одной метке на площади 200 нм².

В работе использовали растворители квалификации ч.д.а. Данные о вязкости жидкостей при разных температурах взяты из справочника [21]. ММ исследуемых полимеров составляли 5×10^5 , 2×10^4 , 2.5×10^4 , 7×10^4 , 3×10^5 и 10^6 для ПДМС, ПС, поливинилпирролидона (ПВП), ПЭВД, атактического ПП, изопренового каучука СКИ-3 соответственно.

Спин-меченный силохром вводили в растворы полимеров в толуоле или хлороформе (ПДМС, ПС, атактический ПП, СКИ), а также в воде (ПВП) с последующей вакуумной сушкой при повышении температуры до 100°C. Массовая доля наполнителя в жидкостях и полимерах составляла 20–40%.

Сдвиговую деформацию ПЭВД проводили на наковальнях Бриджмена при комнатной температуре в условиях внешнего давления 1 ГПа и углах поворота до 360°.

В качестве спинового зонда использовали стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО)



Зонды вводили в полимеры из газовой фазы до концентрации 10^{18} – 10^{19} спин/г.

Образцы помещали в резонатор ЭПР-спектрометра "Bruker ER-200" в вакуумированных ампулах. Спектры регистрировали при следующих условиях: частота модуляции 100 кГц, амплитуда модуляции 0.05 и 0.2 мТл, мощность СВЧ поля – 1 и 200 мВт. Температуру в диапазоне 240–383 К поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$.

Времена корреляции вращения спиновой метки и зонда в интервале $5 \times 10^{-11} < \tau < 1 \times 10^{-9}$ с определяли по формуле модели изотропного вращения [6, 22]

$$\tau = 6.65 \times 10^{-10} \Delta H_{+1} \left(\sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}}} - 1 \right) \text{ (с)} \quad (1)$$

Здесь ΔH_{+1} – ширина низкопольной линии спектра ЭПР нитроксильного радикала, I_{+1} и I_{-1} интенсивности линий, расположенных в низком и высоком полях соответственно.

Времена корреляции в интервале сверхмедленных движений $\tau > 1 \times 10^{-8}$ с определяли методом переноса насыщения по методике, описанной в статьях [23, 24] и опробованной на полимерных системах в работе [25]. Из спектров ЭПР рассчитывали параметр

$$Z_{+1} = a \frac{I'}{I}, \quad (2)$$

где a – соотношение напряженностей СВЧ-поля (H_1) при насыщающем значении поля (200 мВт) и ненасыщающем (1 мВт), I' и I – интенсивности низкопольной линии спектра в отсутствие насыщения и в условиях насыщения. Значения τ определяли по зависимости $\tau = f(Z_{+1})$, приведенной в работах [6, 23, 24]. Амплитуда СВЧ-модуляции не превышала 0.2 мТл, что соответствовало условию быстрого прохождения через резонанс [23].

В промежуточной области частот вращения для расчета τ использовали уравнение [26]

$$\tau = a(1 - S)^b (3.2/A_{zz}) \quad (3)$$

Здесь $S = 2A'_{zz}/2A_{zz}$, $2A'_{zz}$ и $2A_{zz}$ – расстояние между внешними экстремумами спектра при данной температуре и температуре жидкого азота соответственно. Коэффициенты a и b зависят от модели вращения метки (скакок или непрерывное броуновское вращение). Анализ, выполненный в настоящей работе, показал, что модель непрерывной вращательной диффузии, значительно лучше описывает экспериментальные спектры ЭПР. К такому же выводу пришли авторы работы [27] при исследовании спиновых меток, привитых к макромолекулам. В настоящей работе использовали следующие значения коэффициентов: $a = 5.4 \times 10^{-10}$, $b = -1.36$, $2A_{zz} = 7.14$ мТл. Отметим, что τ , рассчитанные с таким значением коэффициентов, согласуются со временами корреляции, полученными методом переноса насыщения (уравнение (2)).

Для определения соотношения числа меток, вращающихся с различными частотами, а также их времен корреляции использовали рассчитанные на ЭВМ спектры, приведенные в работе [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метки на поверхности наполнителя

Спектр ЭПР спиновой метки на поверхности силохрома в атмосфере воздуха имеет характерный вид (рис. 1а), резко отличающийся от спектров, регистрирующихся в бескислородной среде, а также в органических растворителях и полимерах. Форма и значительная ширина линий в таком спектре свидетельствует о низкой вращательной подвижности частиц ($\tau \geq 10^{-8}$ с), а также о сильном межмолекулярном взаимодействии с парамагнетиками. Вакуумирование образца вызывает сужение линий (рис. 1б), следовательно, основным уширяющим агентом является кислород. Примерно к такому же эффекту, т.е. сужению линий, приводит введение спин-меченого наполнителя в жидкую или полимерную матрицу. Причиной этого служит, по-видимому, резкое уменьшение концентрации кислорода и его молекулярной подвижности в конденсированной матрице. Таким образом, анализ спектров ЭПР метки позволяет судить о характере среды, окружающей наполнитель. Подробнее этот вопрос рассмотрен ниже.

Значение анизотропной константы СВ спиральной метки на поверхности наполнителя A_{zz} , определенное по расстоянию между внешними экстремумами спектра при температуре жидкого азота, составляет 3.57 мТл. Эта величина характерна для нитроксильных радикалов, образующих донорно-акцепторные связи. Анизотропное

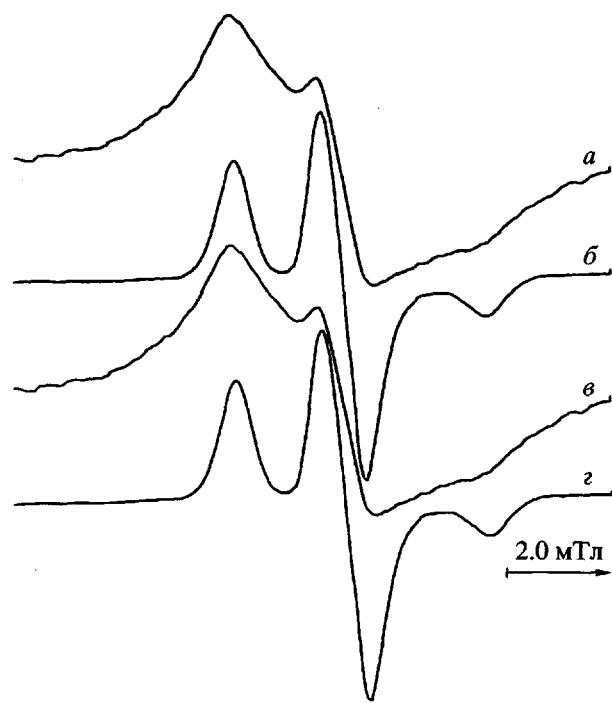


Рис. 1. Спектры ЭПР спин-меченого силохрома в различных средах: *а* – воздух, *б* – вакуум, *в* – ПЭВД, прогретый выше $T_{п}$, *г* – ПЭВД после сдвиговой деформации под давлением. $T = 298$ К.

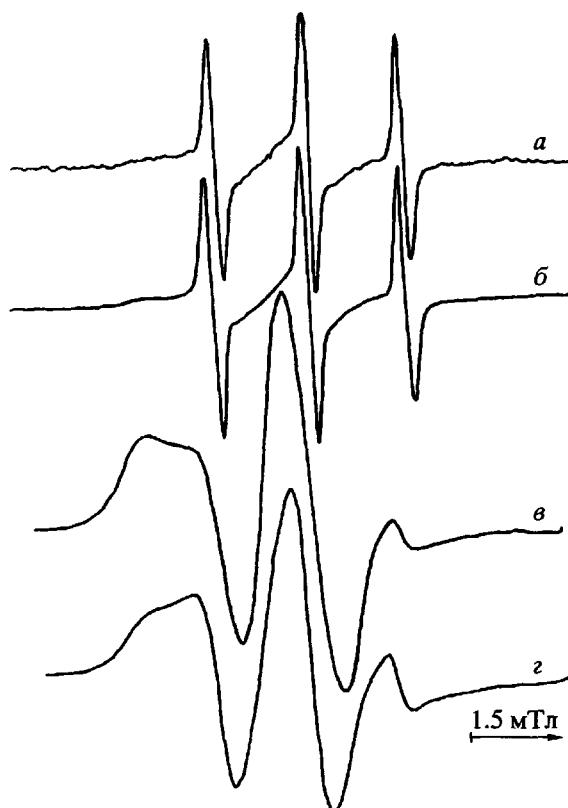


Рис. 2. Спектры ЭПР спин-меченого силохрома в ацетоне (*а*), этаноле (*б*), толуоле (*в*, *г*). $T = 298$ (*а*–*в*) и 333 К (*г*).

СТВ в несolvатированных радикалах характеризуется существенно меньшим значением A_{zz} (3.16 мТл) [22, 28]. Таким образом, анализ спектров ЭПР подтверждает существование структур с водородной связью нитроксильного фрагмента с поверхностью силохрома, содержащей донорные силенольные группы. Время корреляции вращения метки на поверхности силохрома при комнатной температуре составляет 4.1×10^{-7} с.

Спин-меченный силохром в жидкой среде

Введение спин-меченого наполнителя в жидкости и полимеры во многих случаях приводит к появлению сложных спектров ЭПР, в которых проявляются линии от радикалов, вращающихся с различными частотами (рис. 2). Как было установлено в работах [19, 20] спиновые метки на поверхности дисперсных наполнителей в растворах могут находиться в двух состояниях – с парамагнитным фрагментом, отстоящим от поверхности, и с фрагментом, связанным с поверхностью донорно-акцепторными связями, результатом наличия которых является образование так называемых арочных структур. Эти два вида спиновых меток и дают линии ЭПР, соответствующие раз-

личным частотам вращения. Метки, образующие арочные структуры, связаны с поверхностью двумя типами связей – ковалентной и водородной, следовательно, их подвижность значительно сильнее ограничена, чем меток, связанных только химической связью. В табл. 1 приведены времена корреляции τ для двух типов парамагнитных частиц, а также соотношение их числа для различных жидкостей. Видно, что содержание меток, не входящих в арочные структуры, т.е. парамагнитный фрагмент которых полностью находится в окружении частиц жидкости, составляет от 5 до 40%. Наибольшим содержанием таких “свободных” меток характеризуется при комнатной температуре самая полярная из исследованных жидкостей – ацетон (40%), наименьшим – неполярный гексан (около 5%). Отметим, что, как показано в работах [19, 20], основным параметром, определяющим долю арочных структур, является способность жидкости к образованию водородной связи.

Изменение температуры также оказывается на соотношении числа меток, входящих в оба ти-

Таблица 1. Значения вязкости η , дипольного момента μ , времен корреляции вращения меток, входящих в арочные структуры τ_m' и не входящих в них τ_m'' , а также соотношение количества этих структур n в жидкостях

Жидкость	T, K	η , сП	μ , Д	$n \pm 0.05$	τ_m' , нс	τ_m'' , нс
Ацетон	293	0.33	2.88	0.5/0.5	—	0.11 ± 0.02
	283	0.356		0.6/0.4	—	0.13 ± 0.02
	270	0.395		0.7/0.3	20 ± 5	0.15 ± 0.02
	250	0.5		0.7/0.3	20 ± 5	0.2 ± 0.03
Этанол	298	1.19	1.69	0.6/0.4	—	0.1 ± 0.01
	270	1.78		0.7/0.3	—	0.15 ± 0.01
	260	2.23		0.8/0.2	28 ± 2	0.19 ± 0.01
	250	2.38		0.85/0.15	40 ± 2	0.25 ± 0.02
	240	3.65		0.85/0.15	80 ± 10	0.3 ± 0.03
Этиленгликоль	298	16.1	2.28	0.8/0.2	≥50	1.6 ± 0.4
	303	14.2		0.8/0.2	38.0 ± 5	1.0 ± 0.4
	313	10.4		0.7/0.3	16.0 ± 5	0.7 ± 0.3
	323	6.55		0.7/0.3	10.0 ± 5	0.43 ± 0.3
Гексан	292	0.32	—	0.95/0.05	22.0 ± 0.5	—
	303	0.29		0.9/0.1	20.0 ± 0.5	—
	313	0.265		0.9/0.1	18.0 ± 0.5	—
	323	0.241		0.8/0.2	13.0 ± 0.5	—
Толуол	293	0.59	—	0.9/0.1	17.0 ± 0.5	—
	303	0.52		0.85/0.15	15.0 ± 0.5	—
	313	0.47		0.8/0.2	13.0 ± 0.5	—
	333	0.37		0.8/0.2	8.9 ± 0.5	—

па структур. Чем выше температура, тем меньше число арочных структур.

Поскольку каждое из состояний в подвижной жидкости должно характеризоваться определенным временем жизни, возникает вопрос о том, можно ли определить частоту переходов между структурами двух типов. Спектры ЭПР, рассчитанные при различной частоте переходов P нитроксильных радикалов между двумя состояниями, отличающимися временами корреляции, в диапазоне $10^7 < P < 10^{11} \text{ с}^{-1}$, приведены в работе [28].

Сравнительный анализ экспериментальных и теоретических спектров позволяет сделать вывод, что частота переходов парамагнитных частиц между двумя вращательными состояниями меньше 10^8 с^{-1} .

Времена корреляции вращательного движения меток в жидкости при комнатной температуре составляют 10^{-8} – 10^{-7} с для арочных структур и 10^{-9} – 10^{-11} с для “свободных” меток (табл. 1).

Рассмотрим, как связаны значения τ с вязкостью матрицы. На рис. 3 приведены зависимости

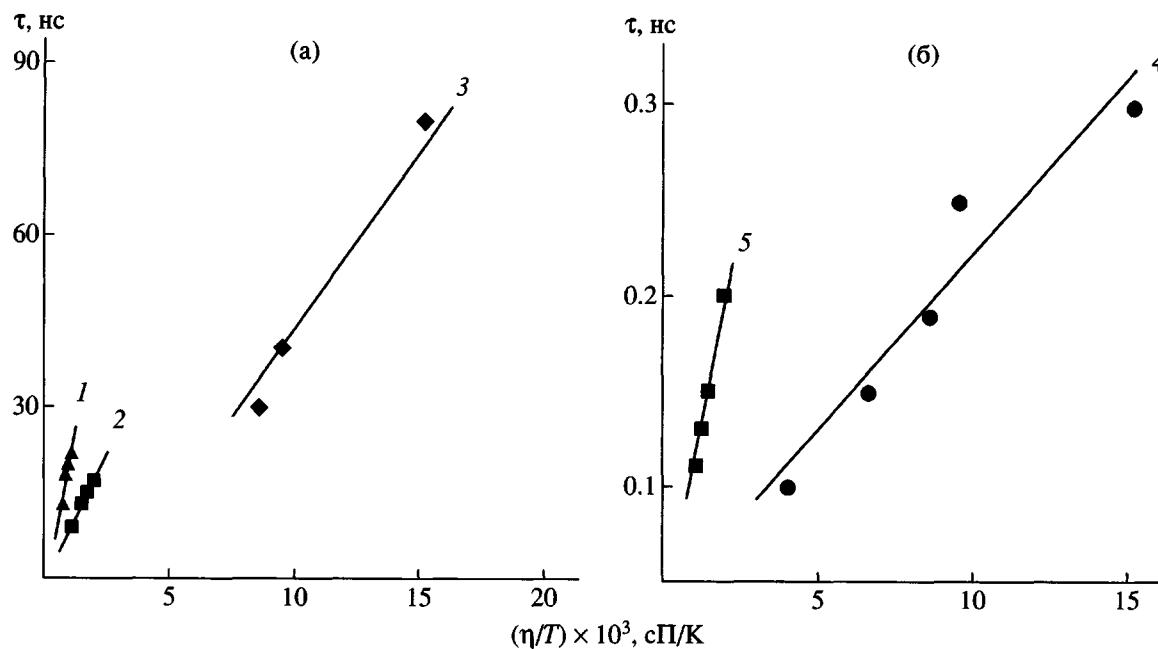


Рис. 3. Зависимость времени корреляции вращения спиновых меток в гексане (1), толуоле (2), этаноле (3, 4), ацетоне (5) от вязкости для метки в арочных структурах (1–3) и для “свободных” меток (4, 5).

времен корреляции от вязкости η в координатах уравнения Стокса–Эйнштейна

$$\tau = 4\pi r^3 \eta / 3kT, \quad (4)$$

где r – эффективный гидродинамический радиус частицы.

Как следует из рис. 3, линейная зависимость τ от η/T выполняется для спиновых меток как связанных водородными связями с поверхностью наполнителя, так и не связанных. Значения r лежат в интервале 0.5–1 нм для быстровращающихся (“свободных”) меток (табл. 2). Как известно, величина эффективного гидродинамического радиуса зависит от соотношения размеров исследуемой частицы и молекул окружающей среды, а также от характера межмолекулярного взаимодействия [29–31]; для молекулярной динамики нитроксильных радикалов этот вопрос рассмотрен подробно в работах [6, 32–35]. В соответствии с данными указанных работ значения гидродинамического радиуса для вращения радикалов-зонда ТЕМПО (ван-дер-ваальсов радиус 0.23–0.24 нм) в жидкостях лежат в интервале 0.13–0.55 нм. Из полученных результатов следует, что прививка нитроксила к поверхности одной ковалентной связью вызывает увеличение его эффективного гидродинамического радиуса в 2–4 раза. Образование дополнительных водородных связей радикала с поверхностью (арочные структуры) приводит к увеличению r до 3–4 нм, т.е. почти на порядок.

В табл. 2 сопоставлены также энергии активации вращения спиновых меток с энергией активации вязкого течения жидкостей. Видно, чем больше значения E_η , тем больше E_1 (арочные структуры) и E_2 (“свободные” метки). Однако энергии активации вращения меток превышают значения E_η . Различия составляют 4–10 кДж/моль для арочных структур и 2–5 кДж/моль для “свободных” меток. Причина этих различий может быть объяснена в рамках модели, учитывающей два вклада в энергию активации вращения меток [6, 36]

$$E_{\text{вр}} = E^* + E_\eta \quad (5)$$

Здесь E^* – потенциальный барьер внутреннего вращения в цепи, связывающей метку с поверхностью.

Данные табл. 2 показывают, что второй член в правой части уравнения (2) существенно больше, чем первый, и составляет 63–75% для арочных структур и 75–85% для “свободных” меток. Таким образом, основной вклад в температурную зависимость частот движения спиновых меток в обоих вращательных состояниях определяется температурным коэффициентом вязкости окружающей среды. Отметим, что для спиновых зондов, не связанных химическими связями с другими частицами, энергия активации их движения близка к температурному коэффициенту вязкости жидкостей [32–34].

Таблица 2. Значения энергии активации E и гидродинамического радиуса r вращения “свободных” спиновых меток (E_2 и r_2) и меток, входящих в арочные структуры (E_1 и r_1), а также энергия активации вязкого течения жидкостей E_η^*

Жидкость	$r_1 \pm 0.1$	$r_2 \pm 0.05$	E_1	E_2	E_η^*
	нм		кДж/моль		
Этиленгликоль	1.8	0.5	44 ± 2	38 ± 2	31.8
Этанол	3.7	0.49	21 ± 2	15 ± 2	13.3
Ацетон	—	0.77	—	8.5 ± 1	6.3
Толуол	3.1	—	11 ± 1	—	9.3
Гексан	4.1	—	9 ± 1	—	6.6

* Рассчитано на основании данных работы [21].

МЕЧЕНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Параметры спектров ЭПР спин-меченого наполнителя, введенного в полимерные системы, зависят от молекулярной подвижности матрицы, а также от способа введения наполнителя. Рассмотрим прежде всего системы, приготовленные из раствора.

Основным отличием полимерных матриц от жидкостей является то, что при комнатной температуре суперпозиция линий в спектрах ЭПР, соответствующих различным временам корреляции, проявляется слабо, либо не проявляется вообще (рис. 4). Эта особенность спектров в полимерах – результат значительно меньшей разницы во временах корреляции вращения меток в двух вращательных состояниях. В принципе такие спектры могут обрабатываться в рамках модели, учитывающей существование только одного времени корреляции. Однако детальный анализ этих спектров с использованием ЭВМ показывает, что они также являются результатом суперпозиции спектров с различным t . При этом с увеличением температуры форма спектра все более резко отличается от рассчитанных с учетом только одного t . Для полимерных матриц с высокой молекулярной подвижностью, таких как ПДМС, с увеличением температуры в спектре все более четко проявляются линии быстровращающихся меток. Характеристики, полученные из анализа спектров ЭПР спиновых меток на поверхности дисперсного наполнителя в полимерных системах, приведены в табл. 3. Как видно, времена вращательной корреляции двух состояний меток в межфазном слое полимерных систем различаются в

10–30 раз. В жидкостях же эта величина достигает трехсот. Доля быстровращающихся радикалов в исследованном температурном диапазоне составляет 5–20% (в жидкостях 10–50%). Энергии актива-

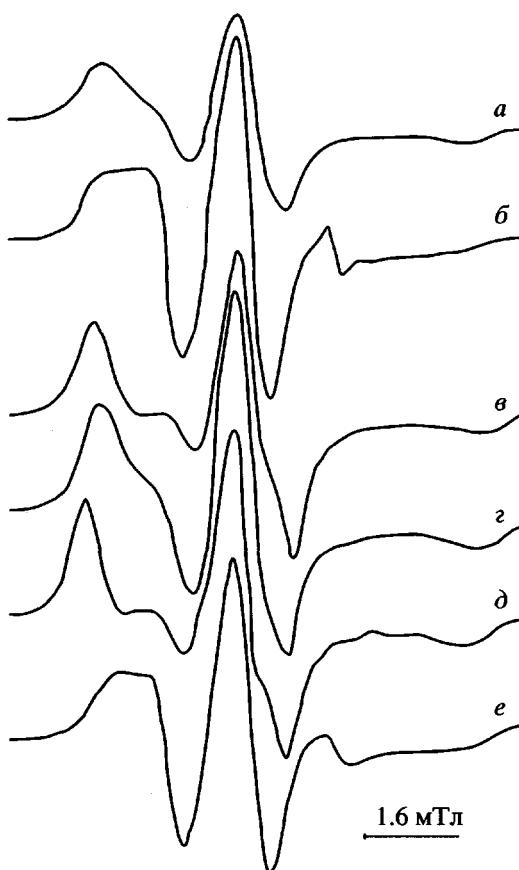


Рис. 4. Спектры ЭПР спин-меченого силохрома ПДМС (а, б), СКИ-3 (в), ПС (г), ПВП (д), а также смеси ПДМС и ПС (е). $T = 298$ (а, в–д) и 383 К (б, е).

Таблица 3. Времена корреляции вращения спиновых меток, образующих арочные структуры (τ_m'), не входящих в арочные структуры (τ_m''), их количественное соотношение n , а также время корреляции вращения спинового зонда τ_3 в полимерах

Полимер	T_c , К	T , К	$n \pm 0.05$	τ_m' , нс	τ_m'' , нс	τ_3 , нс	τ_m'/τ_3	τ_m''/τ_3
ПДМС	150	298	0.9/0.1	50 ± 5	3 ± 0.5	0.05	1000	60
		353	0.85/0.15	24 ± 3	2 ± 0.5			
		383	0.8/0.2	10 ± 2	1 ± 0.1			
СКИ	203	298	0.9/0.1	130 ± 10	5 ± 1	0.32	406	16
		353	0.85/0.15	50 ± 5	2 ± 0.5			
		383	0.8/0.2	14 ± 2	1 ± 0.5			
Атактический ПП	273	298	0.9/0.1	200 ± 20	10 ± 3	1.68	120	6
		353	0.85/0.15	76 ± 5	7 ± 3			
		383	0.8/0.2	16 ± 2	5 ± 2			
ПС	373	298	0.95/0.05	400 ± 20	20 ± 10	4	100	5
		353	0.9/0.1	140 ± 10	10 ± 5			
		383	0.85/0.15	21 ± 3	2 ± 1			
ПВП	~413	298	0.95/0.05	630 ± 30	20 ± 10	14	45	2
		353	0.9/0.1	200 ± 10	10 ± 5			
		383	0.85/0.15	35 ± 3	2 ± 1			

ции вращения спиновых меток в исследованных полимерах лежат в интервале 16–40 кДж/моль (табл. 4), что характерно для локальных сегментальных движений, регистрируемых методом ЯМР [37].

Таблица 4. Энергии активации E_1 и предэкспоненциальные факторы τ_0 вращательного движения спиновых меток в полимерах

Полимер	$E_1 \pm 2$, кДж/ммоль	$\lg \tau_0'$
ПДМС	16	-10.15
СКИ	30	-12.22
Атактический ПП	32	-12.24
ПС	40	-13.38
ПВП	39	-12.88

Важная задача физикохимии наполненных полимерных материалов – характер взаимодействия макромолекул с частицами дисперсного наполнителя, одной из характеристик которого является изменение молекулярной подвижности в граничном слое по сравнению с подвижностью удаленных от поверхности областей. В качестве параметра, характеризующего это изменение, в настоящей работе было использовано соотношение времен корреляции вращения спиновой метки на поверхности дисперсных частиц и спинового зонда, распределенного по всему объему полимерной матрицы. Как было показано в предыдущем разделе статьи, молекулярная подвижность метки определяется главным образом микровязкостью окружающей среды. Поэтому сопоставление времен корреляции вращения метки и зонда (τ_m/τ_3) дает информацию о различиях в молекулярной подвижности макромолекул в объеме и в приповерхностном слое. Полученные данные приведены в табл. 3.

Анализ результатов показывает, что существует тесная связь между соотношением τ_m/τ_3 и температурой стеклования полимера. Из рис. 5 следует, что между этими величинами выполняется линейная зависимость в полулогарифмических координатах, т.е. молекулярная подвижность граничного слоя не сильно отличается от подвижности удаленных от поверхности частиц наполнителя областей матрицы в полимерах с высокой температурой стеклования. Наоборот, для матриц с низким значением T_c и высокой молекулярной подвижностью (каучуки ПДМС, СКИ, атактический ПП) граничный слой очень резко отличается по молекулярной подвижности от удаленных слоев.

Поскольку все исследованные в работе полимеры относятся к типу гибкоцепных, различия в их температурах стеклования определяются в основном различиями в энергии межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, причину наблюдаемого эффекта следует искать в конкуренции межмолекулярных взаимодействий кинетических элементов макромолекул с соседями и с поверхностью частиц дисперсного наполнителя. Если взаимодействие полимера с поверхностью сильнее, чем между макромолекулами, то оно приводит к резкому ограничению числа возможных конформаций и уменьшению молекулярной подвижности. В тех системах, где частоты переходов между конформационными состояниями снижены из-за сильного межмолекулярного взаимодействия, адсорбционное взаимодействие с поверхностью является лишь малым возмущением в системе. Граничный слой в этих случаях незначительно отличается по молекулярной подвижности от средней подвижности матрицы. Аналогичный вывод был получен при исследовании граничных слоев в олигомерных системах [1].

Следует отметить, что зависимость τ_m/τ_3 от T_c выполняется как для "свободных" меток, для и для меток, образующих арочные структуры. Таким образом, оба типа структур, отличающихся вращательными состояниями, являются чувствительными к изменению динамики своего локального окружения. Представление о том, как взаимодействие фрагментов полимерной цепи может оказаться на молекулярной подвижности, дает сравнительный анализ времен корреляции спиновых меток двух типов структур. Образование водородной связи между группой N–O метки и сильнольной группой на поверхности силохрома, как уже отмечалось, может приводить к уменьшению частот ее вращательного движения на 2–3 порядка.

Обратимся к результатам, полученным при введении наполнителя в расплав полимеров. При при-

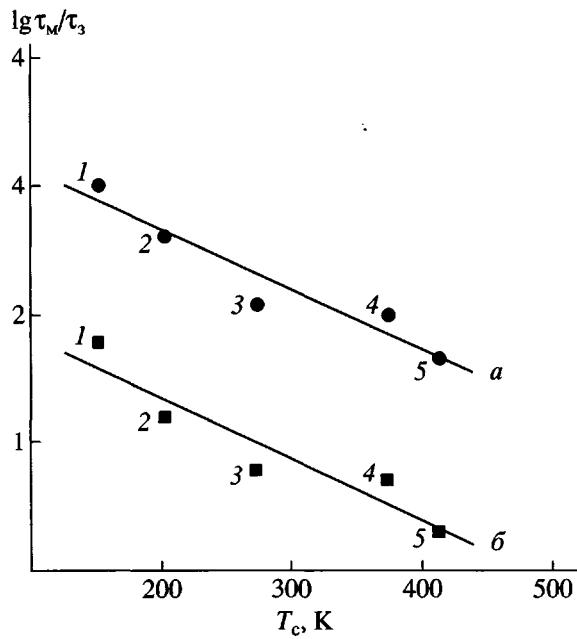


Рис. 5. Зависимость отношения времен корреляции спиновой метки и зонда от температуры стеклования ПДМС (1), СКИ (2), атактического ПП (3), ПС (4) и ПВП (5); зависимость *a* относится к меткам в арочных структурах, *b* – к "свободным" меткам.

готовлении этих систем, спин-меченный наполнитель смешивали с тонким порошком полимера и прогревали выше температуры плавления в течение 15 мин без приложения механических нагрузок. Спектры ЭПР регистрировали без предварительного вакуумирования образца. Форма полученных в таких условиях спектров практически не отличалась от спектров спиновых меток, взаимодействующих с поверхностью аэросила в воздушной среде (рис. 1, спектры *a* и *e*). Линии ЭПР в этих спектрах уширены за счет взаимодействия с кислородом и резко отличаются от спектров спин-меченого наполнителя, введенного в жидкую или полимерную среду. Это однозначно показывает, что при таких условиях приготовления образцов не образуется сорбционного слоя и что частицы находятся внутри воздушной прослойки. Однако при приложении сдвиговых деформаций к образцам ПЭ, наполненным спин-меченым аэросилом, происходит сужение линий, и форма спектра ЭПР приближается к спектрам, регистрируемым в смесях, полученных из раствора (рис. 1, спектр *g*).

Еще одним свидетельством информативности спиновых меток, связанных с поверхностью частиц наполнителя, являются результаты исследования избирательной сорбции макромолекул. В этих экспериментах спин-меченный аэросил вводили в совместный раствор двух полимеров – ПС и ПДМС.

Спектры ЭПР регистрировали после удаления растворителя (испарение с последующей вакуумной сушкой). Анализ спектров, представленных на рис. 4 (спектры б и е), показал, что при таком способе приготовления смесей основную часть граничного слоя составляют макромолекулы ПДМС. Причиной данного эффекта является, по-видимому, большее сродство макромолекул кремнийорганического полимера к поверхности диоксида кремния. Этим же можно объяснить самое высокое значение отношения между временами корреляции вращения метки и зонда, полученное для указанного полимера (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показали результаты данной работы, спиновые метки на основе нитроксильных радикалов, привитых к поверхности наполнителей, являются эффективным методом исследования структуры и молекулярной подвижности граничного слоя в наполненных полимерных композитах. Такой способ локализации датчика информации имеет ряд преимуществ перед распространенной методикой прививки меток к макромолекулам. Он позволяет избежать сложной процедуры химической модификации макромолекул и дает возможность исследовать практически неограниченный круг полимерных систем. Кроме того, упрощается интерпретация сложных спектров ЭПР, которая в данном случае однозначно определяется существованием двух структурных состояний метки, различающихся наличием или отсутствием водородной связи парамагнитного фрагмента с донорными группами на поверхности частиц наполнителя. Дальнейшее развитие и упрощение этой методики, на наш взгляд, заключается в том, чтобы исключить процедуру химической прививки нитроксильных радикалов, заменив ее на связывание радикала с поверхностью только с помощью сорбционных взаимодействий. Результаты таких исследований будут опубликованы в следующей статье.

Авторы выражают благодарность П.Г. Мингалеву (МГУ) и В.А. Жорину (ИХФ РАН) за помощь в работе и полезные консультации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. Киев: Наукова думка, 1983.
2. Липатов Ю.С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 2. С. 355.
3. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972.
4. Lipatov Yu.S., Sergeeva L.M. Adsorption of Polymers. New York: Wiley, 1974.
5. Adsorption at Interphases / Ed. Mittal K.L. Washington, D.C.: Am. Chem. Soc., 1975.
6. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
7. Yamamoto K., Shimada S., Tsujita Y., Sakaguchi M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 6. P. 1776.
8. Shimada S., Horiguchi K., Yamamoto K. // Colloid Polym. Sci. 1998. V. 276. № 5. P. 412.
9. Fox K.K., Robb I.D., Smith R. // J. Chem. Faraday Trans. I. 1974. V. 70. № 7. P. 1186.
10. Robb I.D., Smith R. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. № 11. P. 1055.
11. Robb I.D., Smith R. // Polymer. 1977. V. 18. № 5. P. 500.
12. Clark A.T., Robb I.D., Smith R. // J. Chem. Faraday Trans. I. 1976. V. 72. № 6. P. 1489.
13. Miller W.G., Rudolf W.T., Veksli Z., Coon D.L., Wu C.C., Liang T.M. // Molecular Motion in Polymers by ESR / Ed. by Boyer R.F., Keinath S.E. Harwood: Academic Chur, 1978. V. 1.
14. Chikhi M., Afif A., Hommel H., Legrand A.P. // Colloid Polym. Sci. 1999. V. 277. № 10. P. 965.
15. Hommel H., Legrand A.P., Lecourtier J., Desbarries J. // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. № 11. P. 993.
16. Hommel H., Legrand A.P., Belard H., Papirer E. // Polymer. 1983. V. 24. № 8. P. 959.
17. Lozos G.P., Hoffman B.M. // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 21. P. 2110.
18. Барашкова И.И., Вассерман А.М., Рапонорт Н.Я. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1683.
19. Mingalev P.G., Fadeev F.Yu., Staroverov S.M., Lisichkin G.V., Lunina E.V. // J. Chromatogr. 1993. V. 646. P. 267.
20. Мингалев П.Г., Фадеев А.Ю., Староверов С.М., Лунина Е.В., Лисичкин Г.В. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 1. С. 85.
21. Справочник химика. Л.; М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1951. Т. 1.
22. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
23. Лившиц В.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1977. Т. 13. № 3. С. 363.
24. Лившиц В.А., Кузнецов В.А. // Молек. биология. 1980. Т. 14. № 1. С. 182.
25. Лившиц В.А., Кузнецов В.А., Барашкова И.И., Вассерман А.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1085.

26. Goldman S.A., Bruno G.V., Polnaszek C.F., Freed J.H. // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. P. 716.
27. Wasserman A.M., Alexandrova T.A., Buchachenko A.L. // *Eur. Polym. J.* 1976. V. 12. № 9. P. 691.
28. Анциферова Л.И., Вассерман А.М., Иванова А.Н., Лившиц В.А. Атлас спектров электронного paramagnитного резонанса спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977.
29. Панченков Г.М., Борисенко Н.Н., Ерченков В.В. // *Журн. физ. химии.* 1969. Т. 43. № 9. С. 2369.
30. Spernol I.A., Wirts B. // *Z. Naturforsch. A.* 1953. B. 8. S. 522.
31. McLaughlin E. // *Trans. Faraday Soc.* 1959. V. 55. P. 29.
32. Коварский А.Л., Вассерман А.М., Бучаченко А.Л. // *Докл. АН СССР.* 1971. Т. 201. С. 1385.
33. Вассерман А.М., Кузнецов А.Н., Коварский А.Л., Бучаченко А.Л. // *Журн. структур. химии.* 1971. Т. 12. С. 609.
34. Buchachenko A.L., Kovarskii A.L., Wasserman A.M. // *Study of Polymers by Paramagnetic Probe Technique in Advances in Polymer Science / Ed. by Rogovin Z.A.* New York: Wiley, 1974.
35. Hwang J.S., Mason R.P., Hwang L.-P., Freed J.H. // *J. Phys. Chem.* 1975. V. 79. № 5. P. 489.
36. Friedrich C., Laupretre F., Noel C., Monnerie L. // *Macromolecules.* 1981. V. 14. № 4. P. 1119.
37. McCall D.W. // *Molecular Dynamics and Structure of Solids / Ed. by Carter R.S., Rush J.J. Gaithersburg: Natl. Bur. Stds, 1969. Special Publication 301.*

Use of Spin Labels in Studying Interfacial Layers in Filled Polymer Materials

A. L. Kovarskii*, T. V. Yushkina**, V. V. Kasparov*,
A. B. Shapiro*, and A. P. Tikhonov**

* Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

** Mendeleyev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

Abstract—Using nitroxide radicals covalently bonded to the silica surface as spin labels, data on the mobility of the interfacial layers for some filled polymers were obtained. The rotational mobility of spin labels was shown to depend on the intensity of molecular motions of adsorbed macromolecules. The glass transition temperature of the polymer matrix was correlated with the ratio of the segmental mobility in the boundary layer to that in the bulk of the polymer. The lower the T_g value for a polymer, the stronger the effect of reduction of segmental mobility of adsorbed chains. In polymer matrices with a high glass transition temperature (PS, PVP), the interfacial layer and the regions located farther from the surface of filler particles insignificantly differ in their molecular mobility.