

УДК 541.64:532.78:546.284-31

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ, НАПОЛНЕННЫХ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ

© 2005 г. Т. В. Юшкина\*, А. Л. Коварский\*, В. В. Каспаров\*, А. П. Тихонов\*\*

\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

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

Поступила в редакцию 25.02.2004 г.  
Принята в печать 09.07.2004 г.

Методом спиновых меток, ковалентно связанных с поверхностью мелкодисперсного наполнителя (силохром), изучены молекулярная подвижность и структура граничных слоев в наполненных фракциях ПЭГ. Показано, что укладка и иммобилизация цепей на поверхности мелкодисперсного минерального наполнителя способствуют образованию и росту кристаллитов. Степень кристалличности в граничном слое больше, чем в объеме полимера, а температура плавления поверхностных кристаллитов на 20–25°C выше. Это может быть объяснено большими размерами кристаллитов в граничном слое, а также взаимодействием кристаллитов и проходных цепей с поверхностью.

### ВВЕДЕНИЕ

При разработке полимерных композиционных материалов необходимо располагать комплексом знаний о процессах, происходящих на границе раздела фаз полимер–наполнитель [1–4]. Полученная к настоящему времени информация о межфазных слоях весьма ограничена. Этот недостаток в значительной степени определяется отсутствием физических методов исследования, обладающих избирательностью и чувствительностью, необходимыми для исследования межфазных слоев, составляющих лишь незначительную часть образца и не имеющих четкой границы раздела. Наиболее часто применяемые для решения подобных задач протонная магнитная релаксация и диэлектрическая релаксация позволяют изучать тонкие слои макромолекул, нанесенных на твердую подложку, но при исследовании многокомпонентных систем дают лишь интегральную информацию, что существенно затрудняет анализ межфазных (граничных) слоев.

В серии публикаций [5, 6] для этой цели был использован метод спиновых (парамагнитных) меток на основе стабильных нитроксильных радикалов. Этот метод применяли для исследования межфазных слоев и ранее, прививая нитроксины

к макромолекулам [7, 8]. Такой подход оказался мало продуктивным, поскольку давал искаженную информацию из-за модификации макромолекул объемной и полярной нитроксильной группой, способной к образованию водородных связей. Указанных недостатков удается избежать, связывая метку с поверхностью частиц наполнителя с помощью химических или адсорбционных сил. Полученные к настоящему времени результаты позволяют сделать вывод о том, что свойства граничных слоев определяются как характеристиками поверхности наполнителя, так и свойствами макромолекул. При исследовании наполненных аморфных полимеров было установлено, что подвижность макромолекул эластомеров резко ограничивается поверхностью, вплоть до их стекловидности. В то же время граничный слой в полимерных стеклах мало отличается по молекулярной подвижности исходной матрицы [5, 6]. Оценки протяженности граничного слоя, выполненные для полиэпоксидов, наполненных диоксидом кремния, показали, что взаимодействие макромолекул с поверхностью приводит к изменению молекулярной подвижности примерно 10 теоретически рассчитанных монослоев, что составляет 4–5 нм.

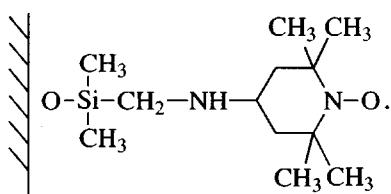
В настоящей работе представлены результаты исследования граничных слоев кристаллизующегося полимера – ПЭГ, наполненного диоксидом

E-mail: kovar@sky.chph.ras.ru (Коварский Александр Львович).

кремния. Авторы ставили своей целью получить ответ на вопрос о том, как влияет поверхность мелкодисперсного минерального наполнителя на структуру межфазного слоя в наполненном аморфно-кристаллическом полимере.

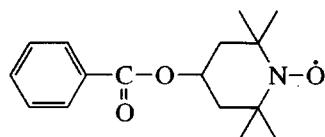
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали минеральный наполнитель на основе диоксида кремния – силохром С-80 с удельной поверхностью  $67 \text{ м}^2/\text{г}$  и размерами частиц 150–300 мкм. Поверхность таких частиц содержит значительное количество сианольных групп, которые позволяют провести химическую прививку стабильных нитроксильных радикалов. Методика прививки детально описана в работах [9, 10]. Строение спиновых меток представлено ниже.



Концентрация меток на наполнителе составляла  $3 \times 10^{17}$  спин/г. Учитывая величину удельной поверхности частиц и принимая, что метки равномерно распределены по поверхности, можно показать, что среднее расстояние между метками равно ~15 нм.

В качестве спинового зонда – радикала, статистически распределенного по полимерной матрице, использовали стабильный нитроксильный радикал следующей структуры:



Зонды вводили в раствор полимера в процессе приготовления композиций. Их концентрация в полимерной матрице составляла  $\sim 10^{18}$  спин/г.

Использовали промышленные фракции ПЭГ с различным значением  $M = 2 \times 10^3, 3 \times 10^3, 4 \times 10^3, 6 \times 10^3$  и  $4 \times 10^4$  фирмы “Ferak”. Степень кристалличности ПЭГ всех фракций, по данным РСА, составляла ~50%. Температура плавления, определенная по пикам ДСК для двух фракций ПЭГ

( $M = 2 \times 10^3$  и  $3 \times 10^3$ ), равна соответственно 322 и 334 К. Наполнитель вводили в раствор ПЭГ в толуоле (100 мг полимера на 40 мл растворителя), добавляли навески силохрома (массовая доля наполнителя составляла 20%). Затем растворитель удаляли вакуумной сушкой при плавном повышении температуры до 70°C. Массовая доля наполнителя в образцах ~20%. Это количество наполнителя не вызывает изменения температур плавления полимера.

Спектры ЭПР в диапазоне 298–398 К регистрировали на спектрометре “Bruker” (модель ER-200). Значения времен корреляции в интервале  $5 \times 10^{-11} – 1 \times 10^{-8}$  с рассчитывали по уравнению

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

Здесь  $I_{+1}$  и  $I_{-1}$  – интенсивность линий в слабом и сильном полях соответственно,  $\Delta H_{+1}$  – ширина крайней компоненты спектра, лежащей в слабом поле [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Спектры ЭПР

Спектры ЭПР спиновых меток и зондов в образцах ПЭГ показаны на рис. 1. В области температур ниже  $T_{\text{пл}}$  спектры меток и зондов отличаются (спектры 1 и 3): в спектрах спиновой метки наблюдается суперпозиция широких и узких линий от частиц с разными временами корреляции вращения. В спектрах спиновых зондов, локализующихся, как известно, в аморфных областях кристаллического полимера [8], широкие линии отсутствуют.

Как показывает анализ спектров, приведенных на рис. 1 (спектры 1 и 3), доля медленно вращающихся меток составляет около 70% [11]. Эта величина практически не меняется при изменении ММ полимера. При повышении температуры выше  $T_{\text{пл}}$  ПЭГ широкие линии в спектрах меток исчезают (рис. 1, спектры 2 и 4). Очевидно, что наблюдаемые особенности спектров ЭПР спиновых меток связаны с существованием кристаллической фазы в ПЭГ. Ниже  $T_{\text{пл}}$  спиновые метки, лишенные возможности перемещаться по поверхности частиц наполнителя, оказываются в окружении как кристаллитов, так и аморфных областей, резко отличающихся по молекуляр-

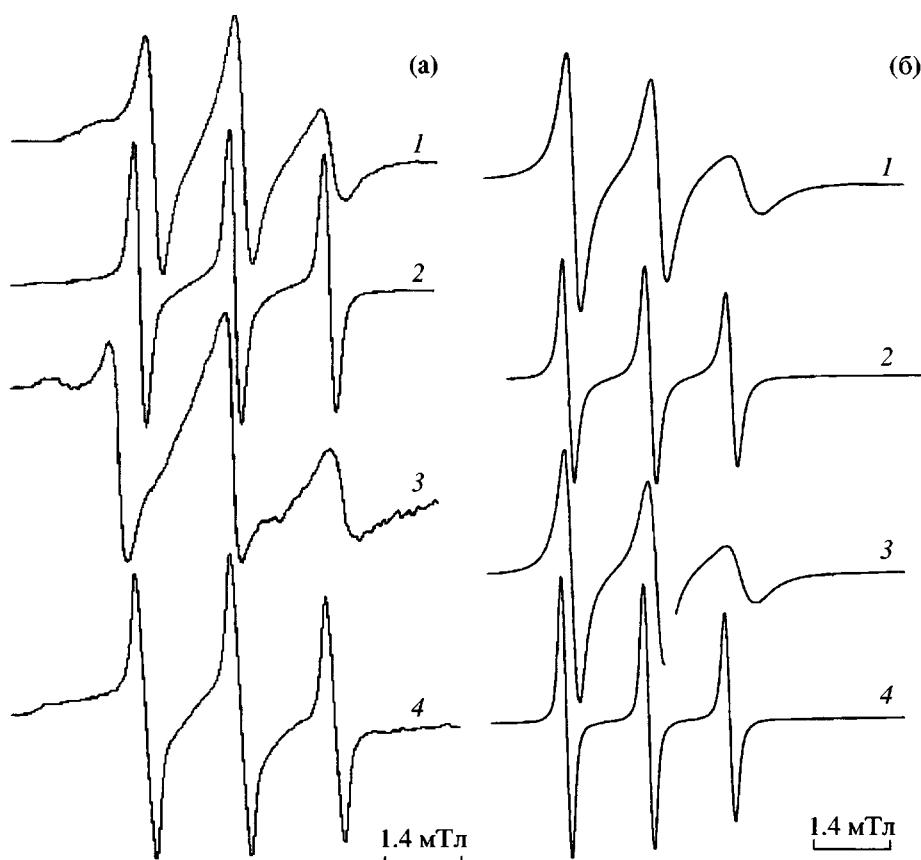


Рис. 1. Спектры ЭПР спиновой метки на поверхности силохрома в матрице ПЭГ (а) и спинового зонда в ненаполненной матрице ПЭГ (б).  $M = 2 \times 10^3$  (1, 2) и  $4 \times 10^4$  (3, 4);  $T = 306$  (1, 3) и  $351$  К (2, 4).

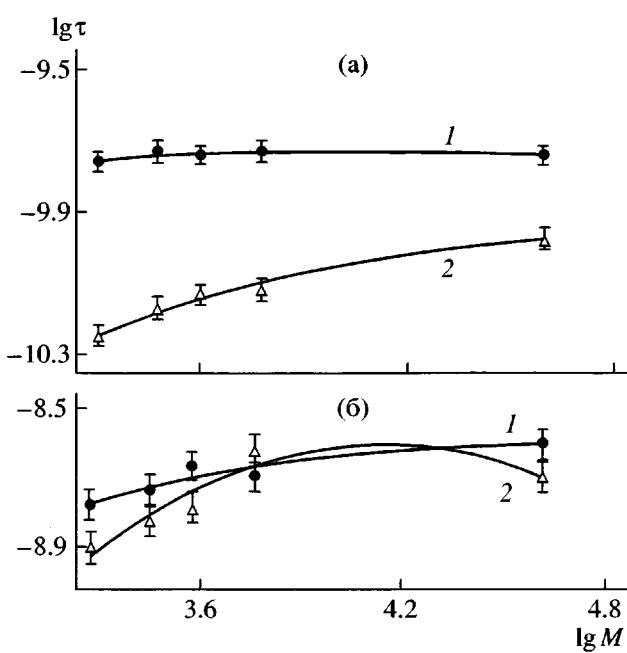


Рис. 2. Зависимости времени корреляции вращения спиновой метки (1) и спинового зонда (2) от ММ полимера при 351 (а) и 306 К (б).

ной подвижности. Плавление полимера снимает эту неоднородность, что проявляется в исчезновении широких линий в спектре. Влияние кристаллической структуры на спектры ЭПР спиновых меток подтверждается результатами, приведенными ниже.

Следует отметить, что все значения времен корреляции, приведенные на рис. 2 и 3, рассчитаны только по узким компонентам спектров по уравнению (1).

#### Влияние молекулярной массы ПЭГ на подвижность меток и зондов

Зависимости времен корреляции зондов и меток от ММ характеризуются узким интервалом изменения  $\tau$  (рис. 2), определяющим изменение микровязкости системы. В области  $M = (6 \times 10^3) - (4 \times 10^4)$  величина  $\tau$  перестает зависеть от длины цепи. Для спиновых зондов в ПЭГ аналогичные результаты были представлены в работе [12].

В области выше  $T_{\text{пп}}$  ПЭГ времена корреляции вращения зондов и меток (для всех фракций) резко различаются (рис. 2а). Значения  $\tau$  для метки в ~2–2.5 раза меньше, чем для зонда. Различия вызваны соотношением эффективных гидродинамических радиусов двух парамагнитных датчиков: в случае метки нитроксильный фрагмент связан с поверхностью гибким мостиком, допускающим внутреннее вращение, тогда как спиновый зонд обладает более объемной и менее гибкой структурой. При уменьшении температуры ниже  $T_{\text{пп}}$ , т.е. при кристаллизации расплава полимера, времена корреляции зонда и метки резко возрастают и сближаются (рис. 2б). Изменения, вызванные кристаллизацией, гораздо резче проявляются на вращательной подвижности метки, чем зонда – время корреляции  $\tau$  зонда увеличивается в ~10 раз, а метки в ~30 раз. Эти различия между данными, полученными по спектрам ЭПР метки и зонда, связаны с особенностями кристаллизации расплава в объеме полимера и в межфазном слое.

Рассмотрим литературные данные по влиянию степени кристалличности на молекулярную подвижность в аморфной фазе. Установлено, что с ростом степени кристалличности коэффициенты вращательной и трансляционной подвижности спиновых зондов, локализованных в аморфных областях кристаллического полимера, уменьшаются [8]. Наиболее резкий эффект наблюдается при степенях кристалличности более 50%. Например, при увеличении кристалличности в ПП от 46 до 70% вращательная подвижность зонда уменьшается почти в 5 раз [13]. Так как для исследованных в настоящей работе ПЭГ степень кристалличности, по данным РСА, составляла ~50%, рост степени кристалличности в граничном слое ПЭГ должен вызвать повышение  $\tau$  спиновой метки. При этом зонд не будет чувствовать этих изменений, поскольку доля граничных слоев в объеме полимера незначительна.

Таким образом, из данных рис. 2 следует вывод о том, что при кристаллизации наполненного ПЭГ из расплава граничащие с частицами наполнителя области достигают более высокой степени кристалличности, чем в объеме полимера. Это проявляется в более резком увеличении времени корреляции спиновой метки при кристаллизации расплава, чем спинового зонда. Изменение ММ полимера в исследуемом диапазоне ММ практически не влияет на полученные результаты. Дополнительную информацию дает анализ температурных зависимостей времен корреляции.

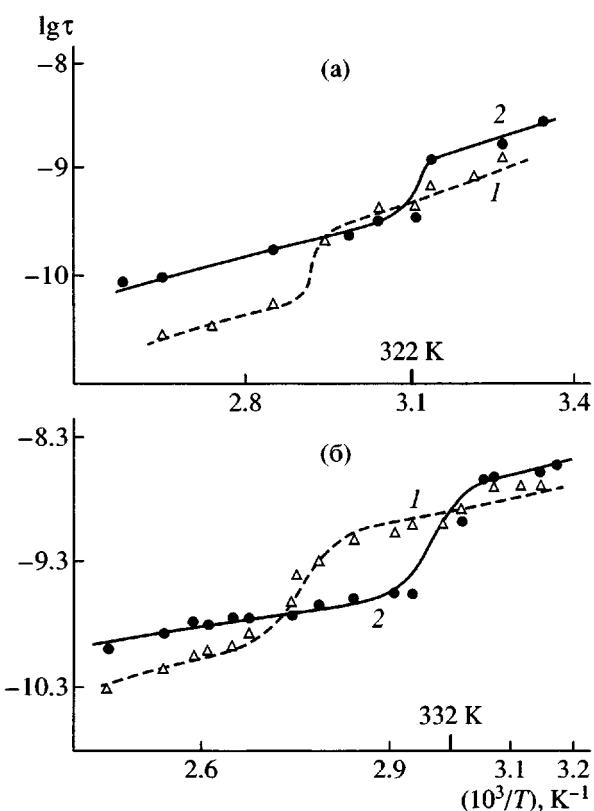


Рис. 3. Температурные зависимости времени корреляции вращения спиновой метки (1) и спинового зонда (2) в ПЭГ с  $M = 2 \times 10^3$  (а) и  $4 \times 10^4$  (б).

#### Температурные зависимости времени корреляции

Температурные зависимости времени корреляции вращения зондов и меток в координатах уравнения Аррениуса для двух фракций ПЭГ представлены на рис. 3. На всех кривых наблюдается резкий скачок  $\tau$ , характерный для фазового перехода первого рода [8, 12]. Температурный интервал, в котором наблюдается скачок  $\tau$  спиновых зондов, совпадает с  $T_{\text{пп}}$  ПЭГ по данным ДСК. Соотношения времен корреляции вращения зондов и меток ниже и выше  $T_{\text{пп}}$  близки и слабо зависят от ММ полимера: для фракции ПЭГ с  $M = 2 \times 10^3$  они составляют 0.95 и 0.94, для ПЭГ с  $M = 4 \times 10^4$  – 0.90 и 0.91 соответственно. Интервал, в котором наблюдаются перегибы на температурных зависимостях  $\tau$  спиновых меток, сдвигается в сторону высоких температур. Величина сдвига близка для двух фракций ПЭГ и составляет 20–25°C.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что температура плавления кристаллитов в граничном слое существенно увеличивается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе данные позволяют судить о том, что укладка и иммобилизация цепей на поверхности мелкодисперсного минерального наполнителя способствуют образованию и росту кристаллитов. Одной из наиболее вероятных причин наблюдаемых особенностей является образование более крупных кристаллитов в граничном слое, что вызывает, как известно, повышение температуры плавления [14]. Возможно также, что сдвигу точки плавления способствует взаимодействие кристаллитов и проходных цепей с поверхностью.

Авторы выражают благодарность П.Г. Мингалеву (МГУ) за прививку нитроксилов, Э.Ф. Олейнику и О.Б. Саламатиной (ИХФ РАН) за проведение экспериментов по ДСК, а также А.В. Кривандину (ИБХФ РАН) за исследование образцов ПЭГ методом РСА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Г.В., Колодей В.С., Липатов Ю.С. // Материаловедение. 2002. № 11. С. 34.
2. Particles on Surfaces. Detection, Adhesion and Removal / Ed. by Mittal K.L. New York: Marcel Dekker, 2000.
3. Surfaces of Nanoparticles and Porous Materials / Ed. by Schwarz J.A., Contescu C.I. New York: Marcel Dekker, 1999.
4. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. Киев: Наукова думка, 1983.
5. Коварский А.Л., Юшкина Т.В., Каспаров В.В., Шапиро А.Б., Тихонов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 3. С. 441.
6. Юшкина Т.В., Коварский А.Л., Каспаров В.В., Шапиро А.Б., Тихонов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 2009.
7. Muller 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. Chur: Harwood Academic, 1978. V. 1.
8. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
9. Мингалев П.Г., Фадеев А.Ю., Староверов С.М., Лунина Е.В., Лисичкин Г.В. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 1. С. 85.
10. Mingalev P.G., Fadeev F.Yu., Staroverov S.M., Lisichkin G.V., Lunina E.V. // J. Chromatogr. 1993. V. 646. P. 267.
11. Анциферова Л.И., Вассерман А.М., Иванова А.Н., Лившиц В.А. Атлас спектров электронного paramagnитного резонанса спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977.
12. Тормала П., Линдберг Дж.Дж. // Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами. М.: Химия, 1980. С. 236.
13. Вассерман А.М., Барашкова И.И. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 11. С. 820.
14. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976.

## Specific Features of Crystallization in Interfacial Layers of Poly(ethylene glycols) Filled with Silicon Dioxide

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

\*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

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

**Abstract**—The molecular mobility and structure of interfacial layers in filled PEG fractions was studied by the method of spin labels that are covalently bonded with the surface of a finely dispersed filler (silochrom). Chain packing and immobilization on the surface of the finely dispersed mineral filler is shown to assist the formation and growth of crystallites. The degree of crystallinity in interfacial layers is higher than that in the polymer bulk, and the melting temperature of surface crystallites appears to be higher by 20–25°C. This behavior may be explained by bigger dimensions of crystallites in the interfacial layer, as well as by the interaction of crystallites and tie chains with the surface.