

Температура стеклования поверхностного слоя полистирола: влияние молекулярной массы¹

Карцева М.Е.²

аспирантка

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
dema_ol@mail.ru*

В настоящее время практически не вызывает сомнений тот факт, что температура стеклования полимера на границе с воздухом (T_g'), заметно ниже ее объемного значения. Известно, что температура стеклования блочного полимера (T_g) зависит от его молекулярной массы (M), причем эта зависимость особенно ярко выражена для полимеров, с $M < M_c$, соответствующей началу образования сетки зацеплений. В этой связи возникает вопрос, зависит ли T_g' от M и каков характер этой зависимости.

Целью работы было изучение влияния M полимера на температуру стеклования его поверхностного слоя. Эти исследования будут способствовать формированию единого подхода к описанию процесса стеклования и пониманию его природы.

Возможность определения T_g' была продемонстрирована нами ранее путем наблюдения с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) за погружением в полистирол (ПС) наночастиц золота, осажденных на его поверхность из гидрозоля, при ступенчатом отжиге системы ниже T_g [1]. Именно эта методика была использована для решения поставленной задачи. В качестве объекта исследования были выбраны образцы ПС с разной молекулярной массой ($5 \times 10^3 - 2 \times 10^6$).

Результаты экспериментов показали, что значение T_g' существенно зависит от молекулярной массы полимера. В частности, наночастицы заметно погружаются в поверхностный слой ПС с $M = 5000$ уже при комнатной температуре, т.е. значение T_g' для него лежит существенно ниже 20°C . Аппроксимация экспериментальных данных с помощью аналитического выражения, предложенного Майес [2], показала, что T_g' для этого полимера составляет примерно -45°C (при условии, что толщина расстеклованного поверхностного слоя 1 нм). По-видимому, такое низкое значение T_g' обусловлено тем, что M этого полимера значительно меньше критического значения, соответствующего формированию сетки зацеплений (для полистирола $M_c \cong 30000$).

С увеличением молекулярной массы полимера его T_g' возрастает, оставаясь, однако, ниже «объемной». Поскольку этот эффект имеет место и для ПС с $M = 2 \times 10^6$, у которого вклад концевых групп в подвижность полимерных молекул пренебрежимо мал, можно утверждать, что «сегрегация» концевых групп на границе с воздухом не является единственной причиной наблюдаемого в эксперименте понижения температуры стеклования поверхностного слоя.

Следует отметить, что для всех исследованных полимеров с повышением температуры отжига системы наблюдается увеличение равновесной глубины погружения наночастиц в полимер (т.е. толщины расстеклованного слоя), и при температуре близкой к «объемной» T_g происходит полное (или почти полное) их погружение.

Полученные результаты позволили реализовать способ контролируемого понижения T_g' ПС, основанный на введении в него малых добавок низкомолекулярного гомолога с меньшей объемной T_g .

Литература

1. Рудой В. М., Дементьева О. В., Яминский И.В. и др. // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. С. 823.
2. Mayes A.M. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. P. 3114.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия отечественной науке.

² Автор выражает признательность научному руководителю, к.х.н. В.М. Рудому, а также к.х.н. О.В. Дементьевой за помощь в подготовке тезисов.