

УДК 541.64:535.5

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПЛЕНОК ПОЛИ-2,6-ДИМЕТИЛ-1,4-ФЕНИЛЕНОКСИДА¹

© 2001 г. А. Е. Грищенко*, Г. А. Полоцкая**, Н. А. Михайлова*, С. Е. Калабина*,
Л. П. Диденко*, В. Н. Згонник**, Г. М. Павлов*

*Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Ульяновская ул., 1

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 16.02.2000 г.

Принята в печать 19.07.2000 г.

Методами ДЛП с использованием наклонного поляризованного луча и фотоупругости исследованы оптические свойства пленок поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида, полученных методом испарения растворителей. Проведена оценка собственной оптической анизотропии ($\alpha_1 - \alpha_2 = 245 \times 10^{-31} \text{ м}^3$) и длины статистического сегмента ($A \sim 28 \text{ \AA}$) молекулярных цепей полимера. Обнаружены разные знаки поверхностного ДЛП пленок, сформированных из хлороформа и толуола, что свидетельствует о разных структурах поверхностных слоев в зависимости от условий их формирования. Предполагается, что это связано с разной ориентацией фенильных групп, входящих в полимерную цепь, относительно поверхности пленок, полученных из разных растворителей.

Известно, что среда может играть определяющую роль в формировании молекулярной и надмолекулярной структуры полимерных гелей и пленок, получаемых методом испарения растворителя [1, 2].

В настоящей работе исследуется вопрос о зависимости структуры поверхностных слоев пленок поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО), сформированных путем испарения растворов, от природы растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПФО с $M = 17.8 \times 10^4$, полученный в промышленных условиях (г. Брно, Чешская Республика). Пленки ПФО готовили на целлофановых подложках методом испарения из растворов в хлороформе, толуоле и в смешанном растворителе хлороформ : толуол (1 : 1).

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования России (грант 97-0-9.3-116).

В качестве экспериментального критерия, характеризующего структуру поверхностных слоев пленок, в работе использовали коэффициент поверхностного ДЛП [3–6]. ДЛП в поверхностных слоях измеряли методом наклонного поляризованного луча с использованием стандартной оптической схемы регистрации [3]. Оптическую разность фаз δ , создаваемую полимерной пленкой, определяли при помощи полутеневого компенсатора Брейса $\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\phi$. Здесь $\Delta\phi = \phi - \Phi_0$ – разность отсчетов компенсатора при расположении исследуемой пленки под произвольным углом к оптической оси и при нормальном падении поляризованного луча на пленку, δ_0 – разность фаз, создаваемая слюдяной пластинкой компенсатора ($\delta_0 = 0.076$ рад). На рис. 1 для примера представлены зависимости $\Delta\phi$ от угла падения i поляризованного луча на пленки ПФО различной толщины, полученные из разных растворителей (хлороформ, толуол и их смеси).

Для оценки равновесных свойств макромолекулярных клубков в растворах измеряли характеристические вязкости $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{c\eta_0}$ растворов

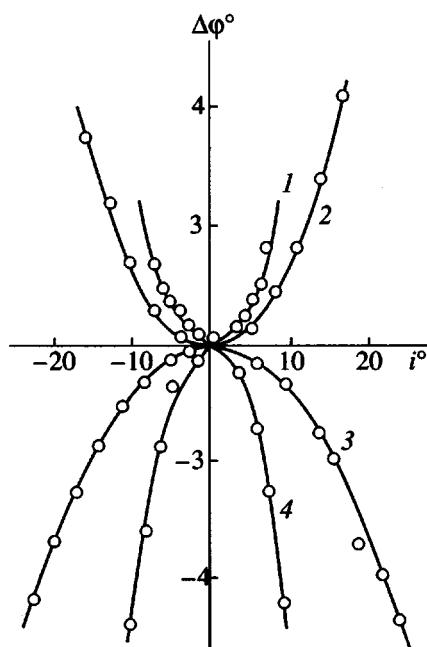


Рис. 1. Зависимость $\Delta\phi$ от i для пленок ПФО, полученных из растворов в хлороформе и смеси хлороформ : толуол (1 : 1). $H = 0.15$ (1), 0.025 (2), 0.035 (3) и 0.20 мм (4).

ПФО в хлороформе, толуоле и в их смесях. На рис. 2 приведена зависимость величины $[\eta]$ от относительного содержания x хлороформа в смешанном растворителе.

Для характеристики оптических свойств молекул ПФО исследовали температурные зависимости коэффициента фотоупругости ε . Для этого изучали ДЛП Δl , возникающее в полимерных пленках при приложении к ним механического напряжения σ . Зависимости Δl от σ при всех температурах оказались линейными, что позволило охарактеризовать оптические свойства исследованных пленок величиной коэффициента фотоупругости

$$\varepsilon = \frac{\Delta n}{\sigma} = \frac{\delta_0 \lambda l}{F} \sin 2\Delta\phi,$$

где l – ширина полимерной пленки, F – растягивающая сила, приложенная к пленке, λ – длина волны света, $\Delta\phi$ – разность отсчетов компенсатора при нагруженном и ненагруженном состояниях пленки.

На рис. 3 представлена температурная зависимость коэффициента фотоупругости пленок ПФО.

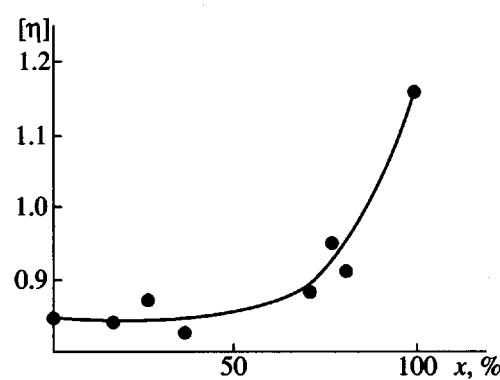


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости ПФО в смешанном растворителе хлороформ–толуол от относительной концентрации x хлороформа в растворе.

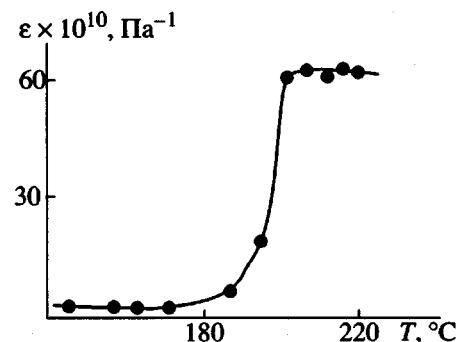


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента фотоупругости ε пленок ПФО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ориентационный порядок фрагментов молекулярных цепей относительно поверхности пленки можно охарактеризовать параметром ориентационного порядка [3]

$$S = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (1)$$

(θ – угол между осью анизотропного элемента и нормалью к поверхности пленки). При наличии ориентационного порядка в поверхностных слоях пленка проявляет оптическую анизотропию при наклонном прохождении через нее светового поляризованного луча. Как видно из формулы (1), при полной параллельной ориентации ($\theta = 90^\circ$) анизотропных элементов относительно поверхности

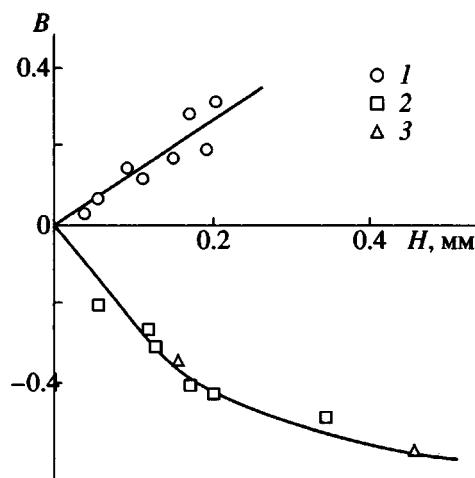


Рис. 4. Зависимость коэффициента поверхностного двойного лучепреломления ПФО от толщины пленок, полученных из растворов в хлороформе (1), смеси хлороформ : толуол = 1 : 1 (2) и в толуоле (3).

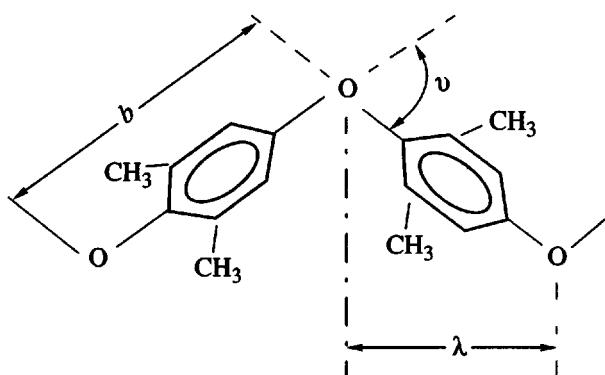


Рис. 5. К расчету длины статистического сегмента молекулы ПФО.

$S_{\parallel} = -1/2$, а при нормальной ориентации ($\theta = 0^\circ$) параметр порядка $S_{\perp} = 1$.

Зависимость оптической разности фаз δ от угла падения i определяется формулой [4]

$$\delta = B(1 - \cos 2i) \quad (2)$$

При этом коэффициент поверхностного двойного лучепреломления B следующим образом зависит от молекулярных параметров полимера [6]

$$B = B_0(1 - \exp(-H/H_0)), \quad (3)$$

где

$$B_0 = -\frac{\pi N_A \rho (a_{\parallel} - a_{\perp})}{M_0 n^3 \lambda} \left(\frac{n^2 + 2}{3}\right)^2 S_0 H_0 \quad (4)$$

Здесь ρ – плотность полимера, M_0 – молекулярная масса повторяющегося звена, $a_{\parallel} - a_{\perp}$ – разность главных поляризуемостей мономерного звена, n – показатель преломления полимера, S_0 – параметр ориентационного порядка вблизи поверхности пленки; суммарная эффективная толщина поверхностных анизотропных слоев полимерной пленки $H_0 = 2H_{\text{эфф}}$.

В пленках ПФО (рис. 1), полученных из различных растворителей, обнаруживается поверхностное ДЛП разного знака. Пленки, сформированные из растворов в хлороформе, обнаруживают положительное ДЛП ($\delta \sim \Delta\phi$), а пленки, полученные из растворов в толуоле и из смешанного растворителя – отрицательное ДЛП.

Используя экспериментальные результаты, аналогичные представленным на рис. 1, по формуле (2) были вычислены значения коэффициентов B поверхностного ДЛП для пленок различной толщины. На рис. 4 представлены зависимости B от H .

Для оценки параметра ориентационного порядка S_0 необходимо определить разность главных поляризуемостей мономерного звена ПФО $a_{\parallel} - a_{\perp}$. Как видно из рис. 3, в области температур 200°C ПФО переходит в высокоэластическое состояние. Это позволяет определить разность главных поляризуемостей сегмента ПФО $\alpha_1 - \alpha_2$ по формуле Куна–Трелоара [7]

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (5)$$

Используя значение коэффициента фотоупругости ПФО в области 200°C $\varepsilon = 63 \times 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$, получаем $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = 245 \times 10^{-31} \text{ м}^3$.

Проведем оценку числа мономерных единиц в сегменте ПФО (рис. 5). Моделью молекулы ПФО может служить цепь, состоящая из линейных звеньев длиной b , соединенных и свободно вращающихся относительно друг друга под валентным

углом $\pi - \theta$. Длина сегмента Куна такой цепи может быть выражена так [8]:

$$A_f = b(1 + \cos\theta)[(1 - \cos\theta)\cos\theta/2]^{-1} \quad (6)$$

Вследствие взаимодействия соседних групп реальное значение параметра жесткости A превосходит величину A_f в σ^2 раз ($\sigma^2 = A/A_f$). Используя известные значения длины связей, валентных углов и степени заторможенности [9–11] ($\theta = 70^\circ$, $b = 5.8 \text{ \AA}$, $\lambda = 4.75 \text{ \AA}$, $\sigma \approx 1.3\text{--}1.5$), можно ожидать, что равновесная жесткость реальных цепей ПФО находится в пределах $24 \text{ \AA} \leq A \leq 32 \text{ \AA}$, что совпадает с аналогичными оценками, полученными экспериментально для цепных молекул, имеющих “шарнирный” атом в повторяющемся звене [2].

Значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и длины A сегмента цепи ПФО позволяют вычислить

$$\frac{a_{||} - a_{\perp}}{M_0} = (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{\lambda}{M_0 A} = 0.35 \times 10^{-31} \frac{\text{м}^3 \text{ моль}}{\text{кг}} \quad (7)$$

Из молекулярных параметров молекулы ПФО и формулы (4) можно определить параметр порядка S_0 молекулярных фрагментов вблизи поверхности пленок. Для пленок ПФО, полученных из растворов в хлороформе, $S_0 = -0.019$, а для пленок, полученных из растворов в толуоле и в смешанном растворителе, $S_0 = 0.038$.

Разные знаки параметра порядка могут быть объяснены [3–5] различной ориентацией оптически анизотропных фенильных групп относительно поверхности пленок. В пленках, отлитых из растворов в хлороформе, фенильные циклы вблизи поверхности ориентированы своими плоскостями преимущественно параллельно поверхности пленок. В пленках, отлитых из растворов в толуоле или в смешанном растворителе, плоскости циклов ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности пленок.

В свою очередь разные типы ориентации фрагментов молекулярных цепей ПФО могут быть объяснены различным характером взаимодействия молекул ПФО с хлороформом и толуолом, что иллюстрируется различными значениями $[\eta]$ ПФО в названных растворителях (рис. 2).

Разные типы взаимодействия приводят к различным структурам поверхностных слоев, которые фиксируются вблизи межфазных границ по мере испарения растворителя.

Формулы (3) и (4) также позволяют оценить эффективную толщину $H_{\text{эф}} = H_0/2$ оптически анизотропных поверхностных слоев в исследованных пленках. Оказалось, что для пленок ПФО, полученных из раствора в хлороформе, $H_{\text{эф}} > 1 \times 10^{-4} \text{ м}$, а из раствора в толуоле и смешанном растворителе $H_{\text{эф}} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ м}$.

Обнаруженные эффекты могут быть использованы для направленного формирования пленок с заданной структурой поверхностных слоев, что представляет интерес для разработки мембранных технологий, лакокрасочных покрытий, композиционных материалов и т.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ношей А., Мак-Грат Д. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
2. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
3. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: Санкт-Петербургский гос. ун-т, 1996.
4. Черкасов А.Н., Витовская М.Г., Бушин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
5. Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167. № 3. С. 269.
6. Грищенко А.Е., Павлов Г.М., Вихорева Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1347.
7. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
8. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
9. Stuart H.A. Die Struktur des freien Molekules. Berlin, 1952. В. 1.
10. Tsvetkov V.N., Andreeva L.N. // Adv. In Polym. Sci. 1981. V. 39. P. 95.
11. Павлов Г.М., Козлов А.М., Якопсон С.М., Усова С.В., Эфрос Л.С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 30.

The Formation Features of Surface Layers in Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene Oxide) Films

A. E. Grishchenko*, G. A. Polotskaya**, N. A. Mikhailova*, S. E. Kalabina*,
L. P. Didenko*, V. N. Zgonnik**, and G. M. Pavlov*

*Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ulyanovskaya 1, St. Petersburg, 198904 Russia

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi proezd 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—The optical properties of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) films prepared by casting from solutions were studied by birefringence measurements with an inclined polarized beam and the technique of photoelastic stress analysis. The intrinsic optical anisotropy ($\alpha_1 - \alpha_2 = 245 \times 10^{-31} \text{ m}^3$) and the statistical chain length ($A \sim 28 \text{ \AA}$) of molecular chains of the polymer were evaluated. The surface birefringence of films obtained from chloroform and toluene was found to have opposite signs, thus suggesting different structures of surface layers depending on their formation conditions. This is assumed to be due to different orientations of polymer-chain phenyl groups with respect to the surface of films obtained from different solvents.