

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ АМОРФНЫЙ ПОЛИМЕР–КРАСИТЕЛЬ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА¹

© 2011 г. А. В. Волков*, А. А. Тунян**, М. А. Москвина*, А. И. Дементьев**,
Н. Г. Ярышев**, А. Л. Волынский*, Н. Ф. Бакеев*

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет
11999 Москва, Ленинские горы

** Московский педагогический государственный университет
119882 Москва, Несвижский пер., 3

Поступила в редакцию 18.03.2010 г.

Принята в печать 28.06.2010 г.

Исследованы процессы миграции молекул красителя и залечивания структурных неоднородностей (внутренних поверхностей раздела), протекающие при термообработке в системе аморфный полимер–краситель, на примере композиции ПВХ–родамин 6Ж, сформированной методом крейзинга. Методом спектроскопии в видимой области с параллельной регистрацией линейных размеров образца получены данные по кинетике указанных процессов. Молекулы красителя при термообработке выше T_c мигрируют в мономерной форме с поверхности фибриллизованного материала крейзов в объем блочной части полимерной матрицы с образованием равномерно окрашенных прозрачных образцов. Процесс залечивания композиций полимер–краситель в общем случае включает две основные стадии – быструю и медленную (~1 и ~2000 мин при 85°C). Молекулярный механизм первой стадии связан с ростом конформационной энтропии при усадке образца, в результате которой идет процесс снижения пористости. Медленная стадия представляет собой процесс исчезновения межфибриллярных границ. Механизм этой стадии обусловлен репационной подвижностью макромолекул. Явление залечивания (в широком понимании этого термина) следует рассматривать как процесс, приводящий к снижению свободной поверхностной энергии полимерной системы.

ВВЕДЕНИЕ

Метод крейзинга полимеров в ААС позволяет получать широкий набор полимерных композиций с самыми различными соединениями (красителями в частности) [1–3]. Метод модификации полимеров с использованием явления крейзинга основан на их фундаментальном свойстве – способности к образованию нанопористой структуры с размером пор и фибрилл ~10 нм в процессе пластического деформирования (крейзинга) полимерного материала (пленки, волокна) в ААС [1, 2, 4]. Введение красителя в полимерную матрицу осуществляется либо путем вытяжки полимера в ААС, содержащей низкомолекулярный органический компонент, либо путем его деформации в жидкой среде, не содержащей такого компонента, с последующим перенесением в раствор красителя в подходящем растворителе. В обоих слу-

чаях раствор красителя заполняет возникающую при деформации полимера пористую структуру, морфология которой характеризуется набором ориентированных фибрилл, разделенных пустотами. Образование прозрачных однородно окрашенных композиций на основе аморфных полимеров, содержащих молекулы красителя, тесно связано с протеканием в полимерной среде при термообработке двух важных процессов – так называемого залечивания (исчезновения, затягивания) внутренних межфазных поверхностей раздела (рассеивающих центров – микронеоднородностей сплошной среды [5]) и миграции молекул вводимого компонента в объеме образца [6, 7].

В связи с этим целью настоящей работы является изучение особенностей протекания указанных процессов в композициях аморфный полимер–органический краситель (на примере ПВХ–Р6Ж), полученных методом крейзинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные пленки аморфного поливинилхлорида, ПВХ (толщина 180 мкм, степень кристалличности менее 5%,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00411-а), гранта государственной поддержки Ведущих школ (НШ 2467.2008.3) и Госконтракта № 02.740.11.0143.

E-mail: Volkov203@yandex.ru (Волков Александр Васильевич).

$M_w \sim 5 \times 10^4$, $T_c = 76^\circ\text{C}$). Красителем служил роданин 6Ж (Р6Ж, этиловый эфир диэтиламино-*o*-карбоксифенилксантенил хлорид, фирма "SIGMA"). Содержание Р6Ж в образце определяли спектральным методом по полосе поглощения в видимой области мономерной формы красителя ~ 525 нм (спектрофотометр "Ultrospec 110 pro Amergham") [6, 8]. Для построения кинетических кривых зависимости интенсивности (оптической плотности D) полосы поглощения мономерной формы Р6Ж от времени обработки образца за величину D принимали изменение (рост) оптической плотности полосы ~ 525 нм при термообработке. Регистрация таких изменений интенсивности полосы поглощения позволяет получать информацию о миграции молекул красителя в полимерной матрице.

Кинетику процесса залечивания композиций при термообработке исследовали двумя методами. Первый базировался на анализе уровня рассеяния образца при регистрации спектров в видимой области. Интенсивность рассеяния определяли в единицах оптической плотности D_s при длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения красителя на уровне базовой линии этой полосы. Снижение уровня рассеяния ΔD_s находили в данном случае как разницу (в процентах) между начальным (до термообработки, D_0) и текущим D_s уровнем рассеяния образца ($\Delta D_s = 100[D_0 - D_s]/[D_0 - D_{inf}]$), где D_{inf} – предел, к которому стремится уровень рассеяния при достаточно большом времени термообработки. Спектры записывали по однолучевой схеме. Для этого сначала регистрировали спектр пустой кюветы, который автоматически заносился в память приборного компьютера. Затем снимали спектр образца в кювете. Результирующий спектр представлял собой разницу указанных спектров.

Параллельно с регистрацией уровня рассеяния при термообработке композиций исследовали кинетику усадки образца путем измерения его линейных размеров (второй метод исследования процесса залечивания). Усадку композиции Δl_t рассчитывали в процентах как разницу между размером образца после вытяжки l_0 и текущим его размером l_t , который он приобретает в процессе усадки ($\Delta l_t = 100[l_0 - l_t]/\Delta l_0$, где Δl_0 – разница между размером образца до и после вытяжки). Длительность отжига композиций при каждой температуре соответствовала выходу регистрируемых параметров (интенсивности полосы поглощения красителя и уровня рассеяния образца) на стационарный уровень.

Композиции полимер–краситель получали путем деформации полимерного образца (степень вытяжки 15%) в изопропиловом спирте (ААС) с последующим его перенесением в изометрических условиях в водный раствор красите-

ля (время выдержки в растворе 30 мин, концентрация раствора 10^{-4} моль/л). Обработка полимера, подвергнутого крейзингу, в таком растворе приводила к сорбции молекул красителя из водной среды в нанопористой структуре полимерной матрицы. Удаление жидкой среды из образца после стадии крейзинга и введения (сорбции) молекул красителя в фибриллизированный материал крейзов проводили, не освобождая его из растягивающего устройства (изометрические условия). Методика получения композиций, используемая в настоящей работе, позволила провести сравнительные исследования кинетики изменения уровня рассеяния и линейных размеров образца при термообработке, что, на наш взгляд, совершенно необходимо для понимания сущности и механизма процесса залечивания полимерных систем, полученных с использованием явления крейзинга.

Данные, полученные методом спектроскопии, дополняли результатами ДСК (T_c находили при скорости сканирования 10 град/мин на ДСК-анализаторе "Mettler TA 4000"). Оптико-микроскопические снимки композиций получали с использованием микроскопа МЕТАМ РВ-21 (фирма ЛОМО). Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi-S520". Образцы готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте и напыляли золотом. При анализе оптических снимков следует иметь в виду, что в оригинале участки, заполненные молекулами Р6Ж, выглядят окрашенными в розовые и красные тона (на фото в черно-белом варианте – разные оттенки черного).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология полимерной матрицы, деформированной в ААС по механизму классического крейзинга, представляет собой чередование нанопористых пластически деформированных участков (крейзов) и областей блочного неориентированного полимера, расположенных перпендикулярно оси вытяжки полимерного материала. Их ширина лежит обычно в пределах от нескольких десятых до десятков микрон. При этом структура крейза (образец находится в ААС в изометрических условиях) выглядит как набор ориентированных вдоль оси вытяжки фибрилл, разделенных пустотами (порами), причем размер пор и фибрилл составляет в среднем ~ 10 нм, а объемная доля фибрилл в крейзах равна $\sim 25\%$ [4]. Фибриллы можно рассматривать в качестве асимметричных коллоидных частиц (наночастиц, представляющих собой ансамбль ориентированных вдоль оси вытяжки макромолекул), концы которых фиксированы на противоположных стенках крейза. Благодаря появлению у полимер-

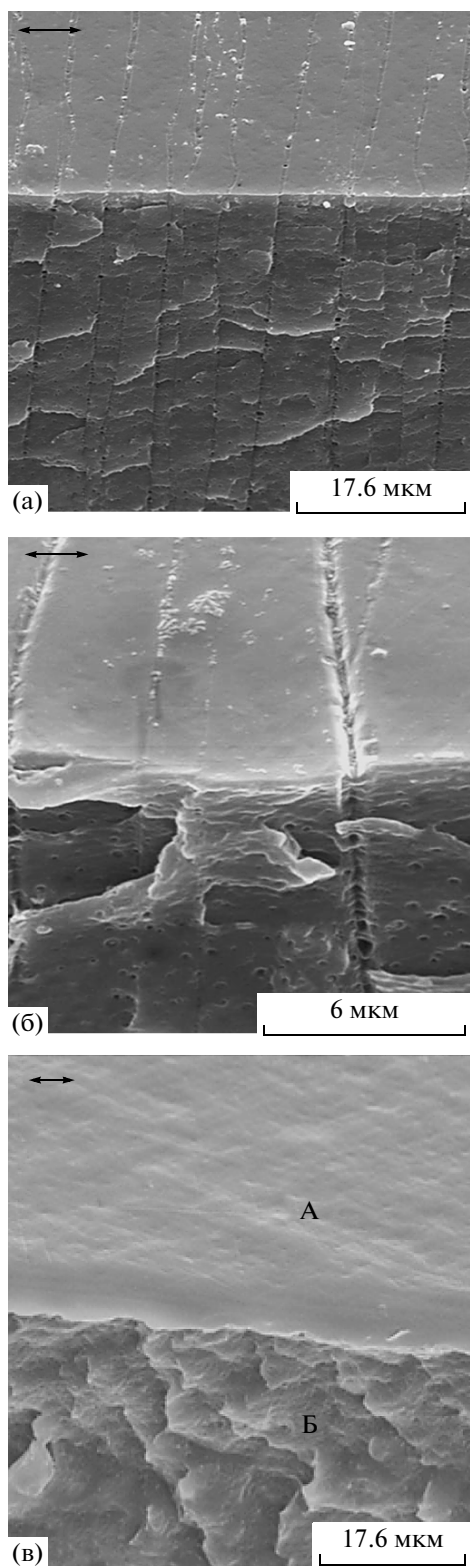


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки композиции ПВХ–Р6Ж до (а, б) и после термообработки при 110°С (в). [Р6Ж] = 1.7×10^{-3} моль/л. Стрелкой показано направление вытяжки. А – внешняя поверхность, Б – поверхность скола.

ных материалов, подвергнутых крейзингу, высококоразвитой поверхности, связанной с наличием фибрилл, такие материалы становятся хорошими сорбентами.

При удалении жидкой среды из полимерной композиции в изометрических условиях (после крейзинга) образец сохраняет свои линейные размеры. При невысоких степенях деформации это относится не только к его размеру вдоль оси вытяжки, но и к двум другим параметрам (ширине и толщине), характеризующим геометрию образца. При этом его пористость определяется степенью деформации и сохраняется на уровне, который имел место непосредственно в ААС после проведения стадии крейзинга (в нашем случае ~10%), сохраняется также и ширина (раскрытие) крейзов (0.2–0.5 мкм, рис. 1а, 1б) [4]. Однако диаметр пор в результате удаления жидкой среды из образца в изометрических условиях резко возрастает и составляет в среднем 0.2–0.5 мкм (рис. 1б), т.е. приблизительно совпадает с шириной раскрытия крейзов при вытяжке. Это обусловлено слипанием (коагуляцией) фибрилл боковыми поверхностями под действием капиллярных и поверхностных сил с образованием ориентированных фибриллярных агрегатов. Результирующая морфология полимерной композиции должна обладать достаточно высоким уровнем рассеяния в связи с присутствием в ее структуре рассеивающих элементов – внутренних межфазных поверхностей раздела, таких как граница между крейзами и блочной частью, а также межфибриллярная поверхность контакта и поверхность, связанная с наличием пор в крейзах.

На рис. 2 приведены спектры композиции ПВХ–Р6Ж до и после термообработки выше T_c полимерной матрицы. Обращают на себя внимание следующие особенности поведения спектральных характеристик. Термообработка приводит к резкому увеличению интенсивности полосы поглощения красителя и к сильному снижению уровня рассеяния полимерной композиции. До отжига композиции молекулы красителя локализованы в структуре крейзов в виде агрегатов, в частности димеров (полосы ~510–515 и 545–550 нм [6, 8]) в адсорбированном состоянии на поверхности фибрилл, т.е. они распределены в матрице полимера крайне неравномерно. Это и является причиной очень низкого значения интенсивности полосы поглощения красителя. Резкое увеличение интенсивности при отжиге обусловлено ростом равномерности распределения молекул Р6Ж в матрице полимера в результате миграции молекул красителя в мономерной форме (полоса ~525 нм [6, 8]) в объеме образца (фибриллы, блочная часть) при термообработке, поскольку формирующаяся композиция начинает подчиняться закону Ламберта–Бэра.

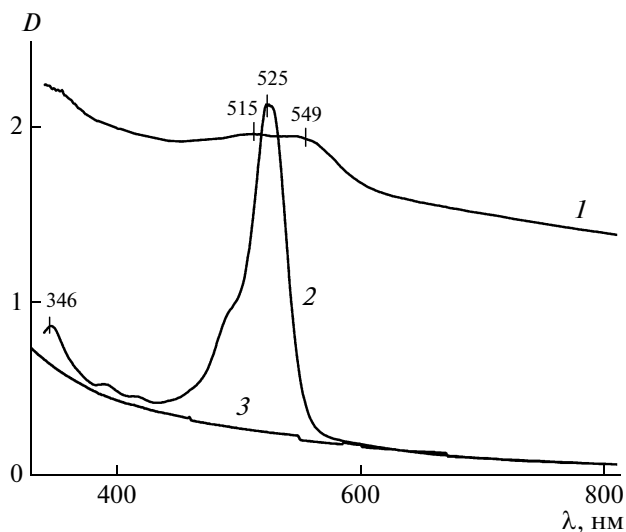


Рис. 2. Спектры поглощения композиции ПВХ–Р6Ж до (1) и после термообработки при 110°C (2); 3 – спектр исходного некрейзованного полимера. $[Р6Ж] = 1.7 \times 10^{-3}$ моль/л.

Кинетические кривые накопления мономерной формы в композиции в процессе ее обработки при 40–95°C представлены на рис. 3. Следует отметить, что температурный диапазон стеклования ПВХ после его деформации в ААС на 15% и последующей сушки при комнатной температуре в изометрических условиях составляет ~69–83.5°C с точкой перегиба на кривой ДСК при 76°C. Как следует из рис. 3, резкое увеличение содержания мономерной формы молекул красителя

в объеме образца наблюдается лишь выше стандартной температуры стеклования полимера в блоке. Выход кинетических кривых при этих температурах (85, 95°C) на плато означает состояние, при котором молекулы красителя достаточно равномерно распределены в объеме композиции. Увеличение равномерности распределения молекул красителя в матрице полимера обусловлено, на наш взгляд, их миграцией с поверхности фибрилл сначала в объем фибриллизованного материала крейзов, а затем и в объем блочной части полимерного образца. Заметное, хотя и очень слабое, повышение интенсивности полосы ~525 нм при 65 и особенно при 75°C (~10% от максимального) может быть обусловлено первой стадией такой миграции. Следует полагать, что нижний предел T_c фибриллизованного материала не превышает 65°C, т.е. по крайней мере часть фибрилл при данной температуре находится в высокоэластическом состоянии, что и обеспечивает проникновение молекул красителя в их объем. Полученный результат свидетельствует о том, что наличие крупномасштабной сегментальной подвижности является необходимым условием для миграции молекул красителя в матрице полимера.

Результаты, полученные спектральным методом, подтверждаются данными оптико-микроскопических исследований. На рис. 4 представлены оптико-микроскопические снимки исследуемых композиций до и после термообработки выше T_c полимерной матрицы. Хорошо видно, что термообработка приводит к равномерному окрашиванию полимерного образца вследствие

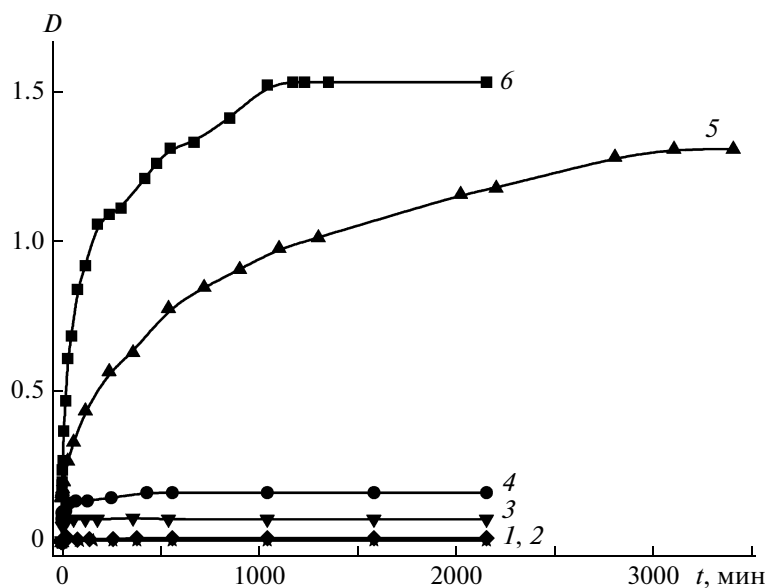


Рис. 3. Зависимость интенсивности полосы поглощения Р6Ж ~525 нм в композиции ПВХ–Р6Ж от времени термообработки при 40 (1), 50 (2), 65 (3), 75 (4), 85 (5) и 95°C (6). $[Р6Ж] = 1.7 \times 10^{-3}$ моль/л.

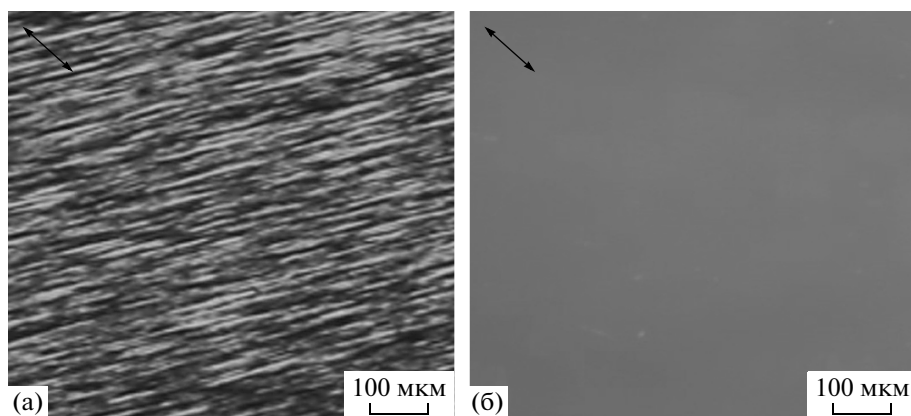


Рис. 4. Оптико-микроскопические снимки композиции ПВХ–Р6Ж до (а) и после термообработки при 110°C (б). [Р6Ж] = 1.7×10^{-3} моль/л. Стрелкой показано направление вытяжки.

миграции молекул красителя из мест локализации на поверхности фибрилл по всему объему полимерной композиции.

Изменение уровня рассеяния при термообработке композиций (рис. 2) обусловлено процессом залечивания (исчезновения) рассеивающих элементов оптической среды – внутренних межфазных поверхностей раздела. К таким рассеивающим структурным элементам относится поверхность раздела крейз – блочная часть, которая, как видно на электронно-микроскопическом снимке (рис. 1), исчезает при термообработке. На рис. 5 показана кинетика изменения уровня рассеяния композиции ПВХ–Р6Ж при 40–95°C. Сразу же обращают на себя внимание два экспериментальных результата. Первое – кинетические кривые в широком временном интервале линейно зависят от времени в степени 1/4 (такие линейные участки наблюдаются при 75°C и особенно отчетливо при 85 и 95°C). Второе – каждой температуре в диапазоне 50–95°C соответствует свой стационарный уровень рассеяния, который снижается с ростом температуры обработки.

Первый результат является достаточно веским аргументом в пользу протекания процесса, связанного со снижением уровня рассеяния, во временных рамках, соответствующих искомой зависимости, по рептационному механизму. Рептационная подвижность макромолекул осуществляется их одномерной диффузией вдоль своего контура между узлами сетки зацеплений путем миграции рептационных петель (набора конформеров) по цепочке мономерных звеньев без существенного изменения конфигурации всей цепи [9, 10]. В результате такой одномерной диффузии макромолекулы способны переходить через границу раздела фаз в полимерной матрице, что приводит к исчезновению данной границы [11, 12]. Уровень рассеяния при этом снижается.

Согласно работам [11, 12], экспериментальным фактом, который доказывает существование такого механизма, является степенная зависимость кинетических параметров от времени с показателем степени 1/4. Исчезновение крейзов на электронно-микроскопических (рис. 1) и оптико-микроскопических (рис. 4) снимках после термообработки композиции служит еще одним подтверждением протекания процесса залечивания.

На рис. 6 приведены кинетические кривые изменения линейного размера образца (усадка вдоль оси вытяжки) при разной температуре. Как видно на рис. 6б, существует очень короткий начальный участок (длительностью порядка ~1 мин) резкого снижения размера образца, который соответствует области интенсивного изменения уровня рассеяния на рис. 5б. Затем следует достаточно заметный индукционный период, в течение которого размер образца не меняется или меняется очень слабо, после чего наблюдается участок, который спрямляется в координатах от времени в степени 1/4. По аналогии с результатами, полученными для кинетики изменения уровня рассеяния, механизм усадки на этом линейном участке мы связываем с рептационной подвижностью макромолекулярных цепей.

Кинетика изменения уровня рассеяния ΔD_s и усадки образца Δl_t в процессе его термообработки при 85°C представлена на рис. 7. Сравнение кинетических кривых изменения разных параметров на одном рисунке в одних и тех же координатах (по оси ординат отложен процент изменения указанных величин) позволяет наиболее убедительно показать и сравнить временные рамки протекания соответствующих процессов и предложить наиболее правильную их интерпретацию. При рассмотрении рис. 7 сразу же бросается в глаза следующий важный результат, а именно,

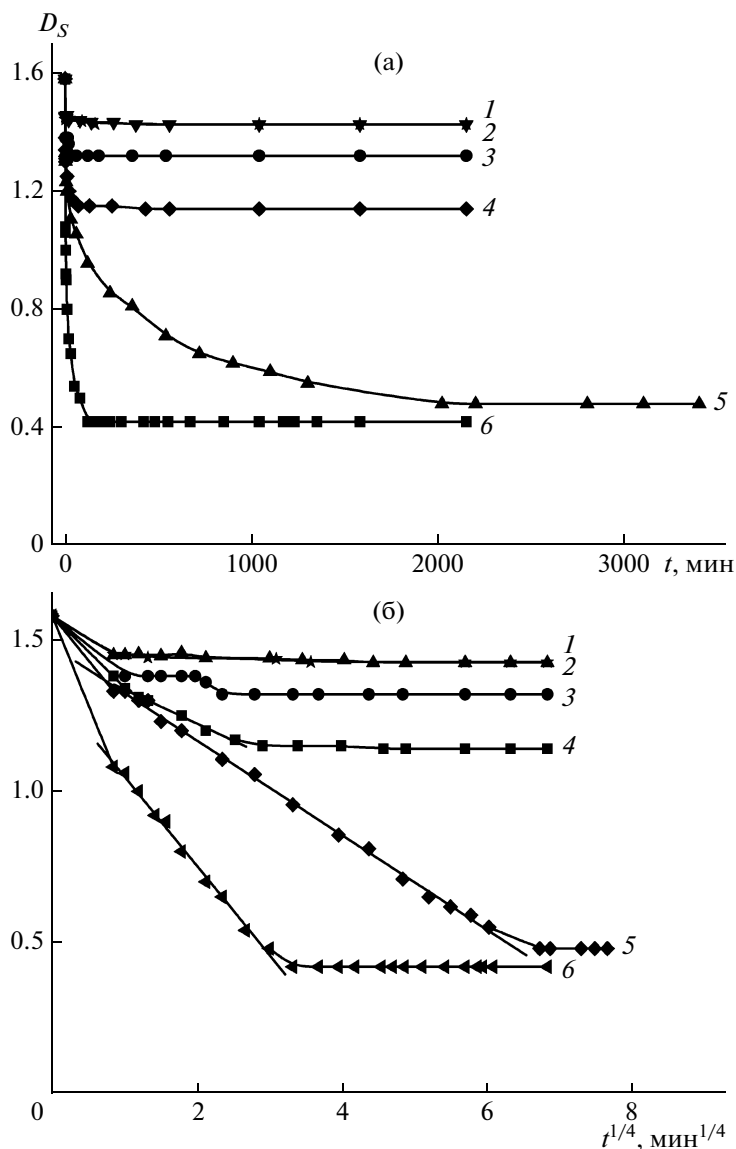


Рис. 5. Зависимость уровня рассеяния композиции ПВХ–Р6Ж в процессе термообработки от времени (а) и от времени в степени 1/4 (б) при 40 (1), 50 (2), 65 (3), 75 (4), 85 (5) и 95°C (6). $[P6Ж] = 1.7 \times 10^{-3}$ моль/л.

время снижения уровня рассеяния (~2000 мин) при термообработке в ~15 раз превышает время усадки образца (120 мин). Следует подчеркнуть, что представленная на рис. 7б линейная зависимость снижения уровня рассеяния не проходит через начало координат. Этот факт свидетельствует о том, что молекулярный механизм снижения уровня рассеяния на самом начальном этапе термообработки (длительность которого не превышает 1 мин) не связан с рептационной подвижностью макромолекул. Очень быструю усадку образца (~80%) и достаточно сильное снижение его уровня рассеяния (20–25%) на начальном этапе, не превышающем 1 мин при 85°C (рис. 7б), логично связать с изменением конформационного

состояния макромолекул вследствие *транс-гош*-переходов т.е. с ростом конформационной энтропии полимерной композиции. Следующий этап (~120 мин) приводит к завершению усадки образца. Сокращение линейного размера композиции (а значит, и ее пористости) с ~80 до 100%, как уже указывалось, протекает, по-видимому, в соответствии с механизмом, предполагающим рептационную подвижность макромолекул. Поскольку процесс усадки сопровождается пропорциональным снижением пористости, а следовательно, и внутренней удельной поверхности образца, такое сокращение фазовой границы раздела, связанной с наличием пор, можно рассматривать как залечивание. Таким образом, можно полагать, что ос-

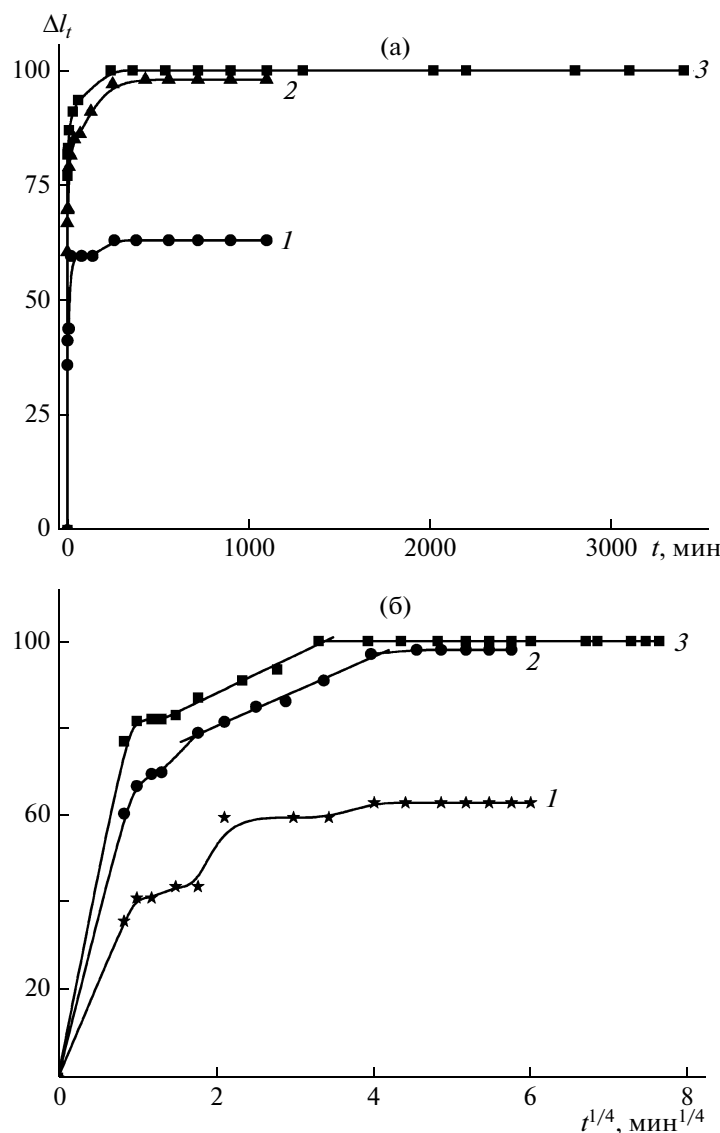


Рис. 6. Зависимость степени усадки композиции ПВХ–Р6Ж в процессе термообработки от времени (а) и от времени в степени 1/4 (б) при 65 (1), 75 (2) и 85°С (3). [Р6Ж] = 1.7×10^{-3} моль/л.

новная часть (~80%) объема пористой структуры залечивается путем сворачивания макромолекул по энтропийному механизму (быстрый процесс). Завершается залечивание пористой структуры (гораздо более медленный процесс) по механизму, связанному с рептационной подвижностью макромолекул. Залечиванию пористой структуры способствуют внутренние напряжения, существующие вокруг пор. Макромолекулы при этом мигрируют с поверхности пор в объем полимерной матрицы.

Линейный участок падения уровня рассеяния на рис. 7б обусловлен главным образом исчезновением межфибриллярных границ раздела (границы контакта между фибриллами) по рептационному механизму. Данный процесс заключается в медленной миграции макромолекулярных це-

почек (или их фрагментов) из одной фибриллы в другую. Межфибриллярная поверхность раздела исчезает, исчезает также граница между крейзами и блочной частью, поскольку они становятся структурно неразличимы. Как следствие, уровень рассеяния снижается. Указанный процесс должен приводить к уменьшению удельной величины свободной поверхностной энергии межфибриллярной границы γ (значение γ стремится к нулю). При этом, естественно, стремится к нулю и общая величина свободной поверхностной энергии G , связанной с существованием межфибриллярных границ, поскольку значение G определяется как произведение внутренней поверхности S на γ . Данный процесс также можно рассматривать как залечивание. Итак, наиболее широкая трактовка термина “залечивание” подразумевает, на наш

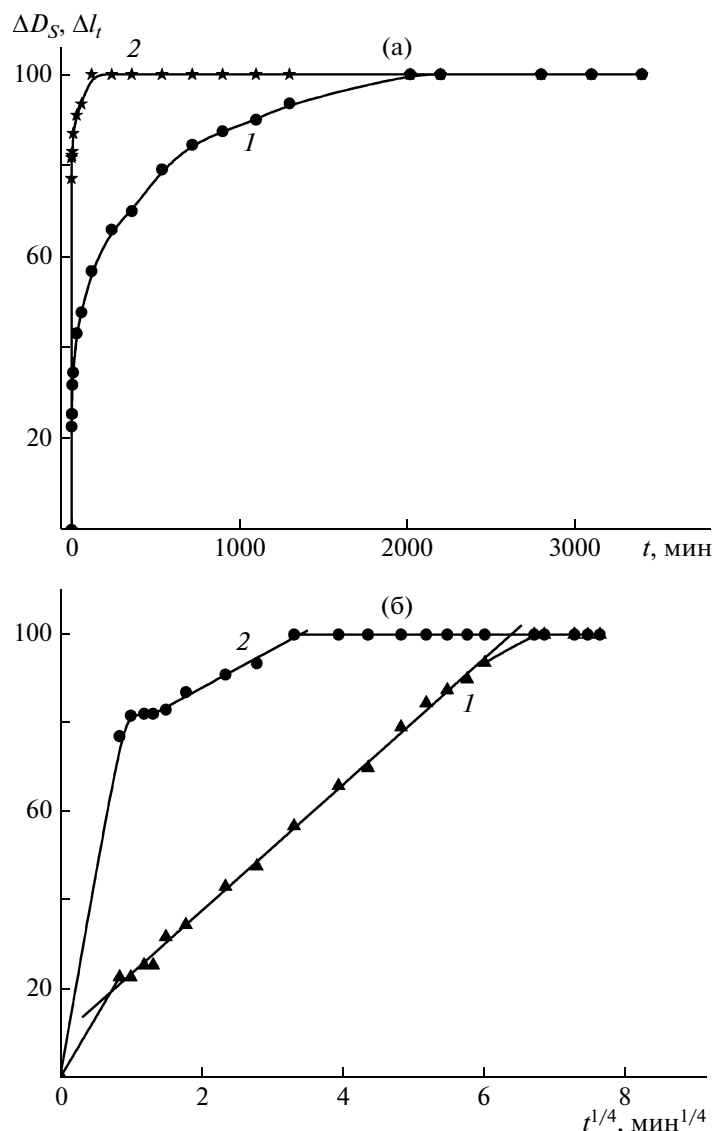


Рис. 7. Зависимость снижения уровня рассеяния (1) и усадки (2) композиции ПВХ–Р6Ж в процессе термообработки от времени (а) и от времени в степени 1/4 (б) при 85°C. [Р6Ж] = 1.7×10^{-3} моль/л.

взгляд, любой процесс, протекающий с уменьшением свободной поверхностной энергии полимерной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bakeev N.F., Volynskii A.L.* Solvent Crazeing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.
2. *Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1985.
3. *Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф., Гроховская Т.Е., Ярышева Л.М.* Пат. 2305724. Россия. 2006.
4. *Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: Физматлит, 2005.
5. *Вольнский А.Л., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 10. С. 1783.
6. *Волков А.В., Тунян А.А., Москвина М.А., Вольнский А.Л., Дементьев А.И., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 5. С. 823.
7. *Волков А.В., Тунян А.А., Москвина М.А., Вольнский А.Л., Дементьев А.И., Ярышев Н.Г., Бакеев Н.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 3. С. 446.
8. *Теренин А.Н.* Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967.
9. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
10. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
11. *Wool R.P., O'Connor K.M.* // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 10. P. 5983.
12. *Voiko Y.M., Lyngaae-Jørgensen J.* // Polymer. 2005. V. 46. № 16. P. 6016.