

УДК 539.22, 539,217.5

Вплив магнітного поля на розподіл домішкових молекул у структурі оптично-прозорих полімерних плівок

Л.А. Булавін¹, Ю.Ф. Забашта¹, О.О. Бровко², Л.Ю. Вергун¹, Н.В. Ярова², Т.Ф. Самойленко², А.В. Олійник¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра молекулярної фізики

64/13, вул. Володимирська, Київ, 01601, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Досліджено вплив домішкових молекул на структуру оптично-прозорих полімерних плівок при обробці магнітним полем. Розроблена експериментальна методика для визначення ефективних коефіцієнтів дифузії молекул газу крізь досліджуваний матеріал. На основі запропонованої методики визначено ефективні коефіцієнти дифузії для плівок з різним вмістом C–O та C=O зв'язків. Встановлено, що дія магнітного поля змінює дифузію домішкових молекул, яка визначається зміною конформації невпорядкованих областей полімерної матриці. За допомогою методу атомно-силової мікроскопії досліджено структуру плівок. Побудовано криві розподілу товщини досліджуваних зразків. Встановлено, що попередня обробка постійним магнітним полем приводить до зміни розмірів ділянок невпорядкованої фази. Запропоновано гіпотезу про вплив постійного магнітного поля на перерозподіл домішкових молекул між зачепленнями ланцюгів у невпорядкованій фазі полімерних структур.

Ключові слова: епоксидні смоли, C–O-зв'язок, C=O-зв'язок, магнітне поле, супервакансія.

Вступ.

Розробка захисних матеріалів для оптичних приладів, у тому числі елементів сонячних батарей і робочих поверхонь фотоперетворювачів – один із важливих напрямів фізики полімерів. Як відомо, однією із причин, що приводить до порушень у роботі цього обладнання, є їх нестійкість при взаємодії з вологою, киснем та з іншими зовнішніми факторами [1, 2]. Зазначені взаємодії спричиняють деструкцію полімерів і появу різноманітних дефектів, які сприяють проникненню вологи, молекул кисню та ін. Залежно від ступеня та глибини проникнення частинок у структуру матеріалу останній може утворювати сукупність окремих шарів, які відрізняються один від одного певними параметрами, що характеризують систему, в якій відбувається

досліджуваний процес.

Важливою характеристикою оптичних приладів є якість зображення. Відомо [2], що поширення світлових хвиль залежить від структури полімеру, а вплив магнітного поля на полімерну матрицю приводить до переорієнтації її невпорядкованих зон – мезоморфної фази [3]. Природу існування таких невпорядкованих зон для полімерів можна пояснити на основі уявлення про специфічні дефекти – супервакансії, що є порожнинами, заповненими невпорядкованим матеріалом [4]. Відомо, що на розподіл домішкових молекул, у тому числі кисню, в структурі полімеру впливає конформація зв'язків C=O та C–O [5]. Метою роботи є визначення молекулярного механізму розподілу домішкових

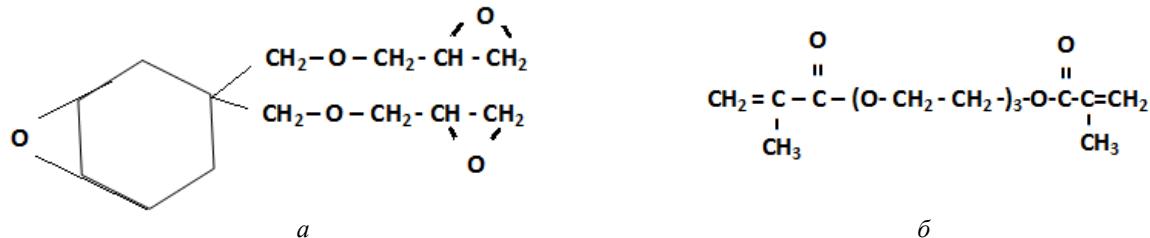


Рис. 1. Структурні формули УП-650Т (а) і ТЕГДМ (б)

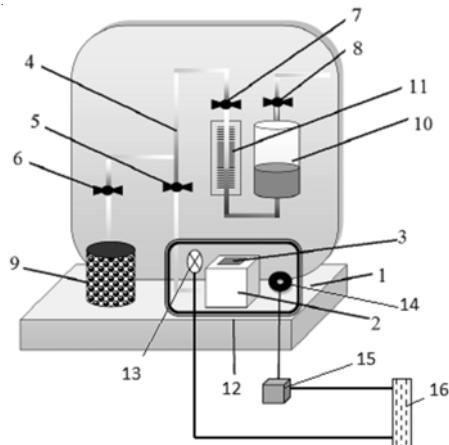


Рис. 2. Блок-схема лабораторного стенду: нерухома основа (1), робоча камера (2), досліджуване покрите (3), система з'єднаних скляних трубок (4), перекриваючі крани (5–8), накачуючий пристрій (9), манометр (10, 11), термокамера (12) з нагрівачем (13), термодатчик (14) з терморегулятором ТР-2 (15), джерело живлення (16)

молекул у структурі оптично прозорих полімерних матеріалів.

Матеріали і методи.

Об'єктами дослідження були полімерні плівки, що утворювали системи з різним вмістом C–O–C і C=O зв'язків після полімеризації. При створенні плівок як мономери використовували триепоксид 1-(2',3'-епоксипропоксиметил)-1-(2'',3''-епоксипропоксиметил)-3,4-епоксициклогексан (УП-650Т) і діакрилат триетиленглікольдиметакрилат (ТЕГДМ). Структури УП-650Т і ТЕГДМ зображені на рис. 1а і б відповідно.

При додаванні у пропіленкарбонат трифенілсульфоній гексафлуорофосфатних солей (ТСГФФС) як фотоініціатора полімеризацію цих сполук проводили за допомогою УФ-лампи. Полімеризація УП-650 Т відбувається за катіонним механізмом з розкриттям оксиранових кілець та утворенням етерних зв'язків C–O–C, а полімеризація ТЕГДМ – за вільнорадикальним механізмом з розкриттям подвійних зв'язків C=C та одночасним збереженням карбонільних зв'язків C=O.

Досліджували плівки, сформовані як на основі УП-650 Т, так і його суміші з ТЕГДМ за масового співвідношення, рівного 1:1. У першому випадку утворюється гомополімерна епоксидна сітка, а у другому – епокси-акрилатна взаємопроникна полімерна сітка. Одна з відмінностей плівок полягає в тому, що вони мають різні типи оксигеномісних зв'язків: C–O–C у плівці на основі УП-650 Т та C–O–C і C=O у плівці УП-650 Т:ТЕГДМ.

Головним параметром, що характеризував вміст домішкових молекул, був вибраний ефективний коефіцієнт дифузії (D_{ef}) як критерій дефектності матеріалу, що визначався за такою методикою. Для експериментальних досліджень використовували лабораторний

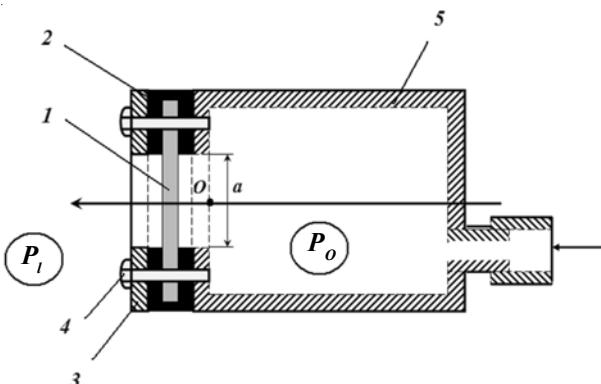


Рис. 3. Схема робочої камери

стенд, схема якого зображена на рис. 2.

Схема робочої камери (2) наведена на рис. 3.

Досліджуваний полімер у вигляді плівки (3) разом з герметизуючими прокладками (12) за допомогою пластини (13) і гвинтів (14) притискається до поверхні робочої камери (2). Температура навколо зазиска залишається сталою за рахунок терморегулятора (15), що регулюється термодатчиком (14). У камері створювався тиск (P_o), що перевищує атмосферний тиск (P_l). Тиск P_o вимірювали рідинним манометром. В експерименті визначали тимчасову залежність P_o .

Для розрахунку ефективного коефіцієнта дифузії позначимо через c' концентрацію молекул газу в плівці. Проведемо вісь x перпендикулярно поверхні плівки в напрямку потоку газу, вибравши початок координат на поверхні плівки, що контактує з робочою камерою. Позначимо також P_{ob} тиск у робочій камері за $t = 0$. Вихідною формулою в нашему розрахунку виберемо формулу, що виражає відомий закон Фіка:

$$j = -D \frac{dc'}{\partial x}, \quad (1)$$

де: j – потік молекул газу через плівку; D – коефіцієнт дифузії молекул газу в плівці.

Оскільки товщина плівки мала величину, вираз (1) можна переписати у вигляді:

$$j = -D \frac{c'_0 - c'_\ell}{\ell}, \quad (2)$$

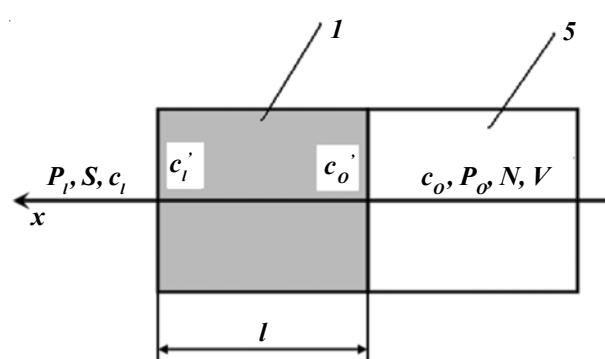


Рис. 4. Схема прийнятих позначень. Найменування подано в тексті

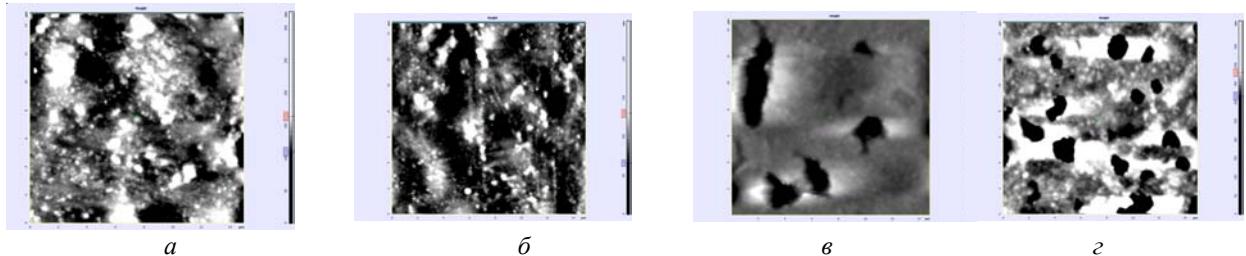


Рис. 5. Зображення зразків: (УП-650Т:ТЕГДМ і УП-650Т, необроблених (*a*, *c*) і оброблених у магнітному полі (*b*, *d*) відповідно

де: l – товщина плівки; c'_0 та c'_ℓ – відповідно концентрація молекул газу на поверхнях, що відповідають $x = O$ і $x = l$. Схему прийнятих позначень наведено на рис. 4.

Дифузія газу в полімері відбувається досить повільно, так що в кожний момент часу встигає встановитися рівновага між кількістю молекул газу, що випаровуються з поверхні та молекул, які осідають на ній. Відповідно до роботи [6], маємо:

$$c'_\ell = c_0 e^{\frac{U}{kT}}, \quad (3)$$

$$c'_0 = c_0 e^{\frac{U}{kT}}, \quad (4)$$

де: c_0 і c_l – концентрація молекул газу в робочій камері і навколошньому середовищі відповідно (рис. 5); U – енергія зв'язку молекули газу з поверхнею полімеру; k – постійна Больцмана; T – температура.

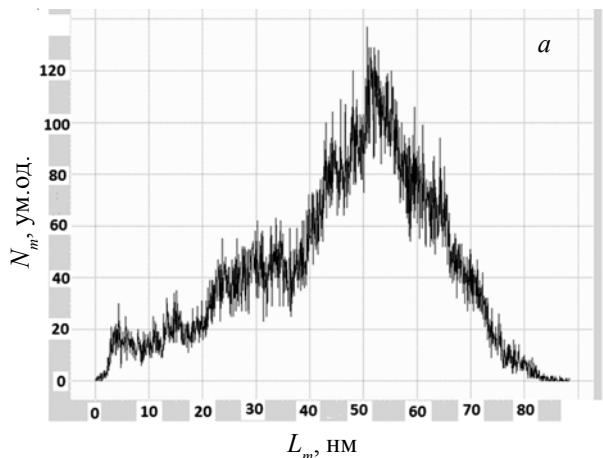
З урахуванням виразів (3) і (4) формула (2) набуває вигляду:

$$j = -De^{\frac{U}{kT}} \frac{c_0 - c_\ell}{\ell}. \quad (5)$$

Припускаючи, що газ поза плівкою ідеальний, переписуємо формулу (5) у вигляді:

$$j = -De^{\frac{U}{kT}} \frac{P_0 - P_\ell}{kT\ell}, \quad (6)$$

де: P_0 – тиск у камері; P_ℓ – атмосферний тиск відповідно до прийнятих раніше позначень.



Позначаючи t – час, N – кількість молекул у робочій камері, V – її об'єм, а S – поперечний переріз робочої частини пластини (отвір у стінці робочої камери), записуємо вирази:

$$j = \frac{dN}{dt} \frac{1}{S}, \quad (7)$$

$$P_0 = \frac{N}{V} kT, \quad (8)$$

з урахуванням яких маємо змогу написати формулу:

$$j = \frac{V}{kT} \frac{dP_0}{dt} \frac{1}{S}. \quad (9)$$

Підставляючи рівність (9) у формулу (6) отримуємо рівняння:

$$\frac{dP_0}{dt} = -\frac{P_0 - P_\ell}{\tau}, \quad (10)$$

де:

$$\tau = \frac{V\ell}{D_{ef}S}, \quad (11)$$

$$D_{ef} = De^{\frac{U}{kT}}. \quad (12)$$

Розв'язок рівняння (10) має вигляд:

$$P_0 - P_\ell = (P_{0B} - P_\ell) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (13)$$

де: P_{0B} – тиск у робочій камері за $t = O$ (відповідно до

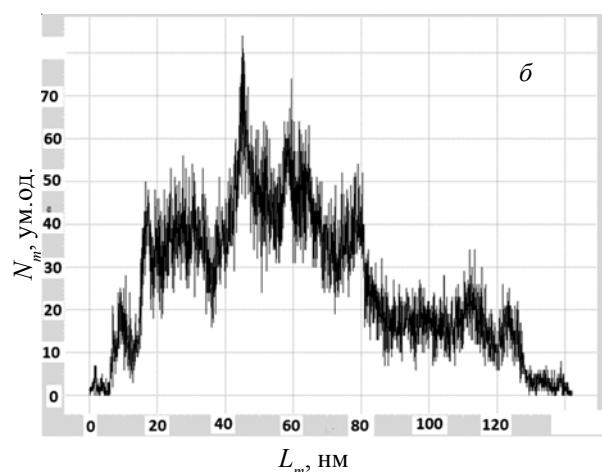


Рис. 6. Розподіл товщини (L_m) у плівці УП-650ТТЕГДМ, що не піддавалася дії магнітного поля (a) та витриманій в постійному магнітному полі (b)

Таблиця. Величина ефективного коефіцієнта дифузії

Зразок	УП-650Т:ТЕГДМ, необроблений	УП-650Т:ТЕГДМ, оброблений	УП-650Т, необроблений	УП-650Т, оброблений
	у магнітному полі			
$Def, \text{м}^2/\text{с}$	$(0,0078 \pm 0,0008) \cdot 10^{-9}$	$(0,0042 \pm 0,0008) \cdot 10^{-9}$	$(0,221 \pm 0,0043) \cdot 10^{-9}$	$(0,00937 \pm 0,0031) \cdot 10^{-9}$

прийнятих раніше позначень).

Формулу (13) можна переписати у вигляді:

$$h = h_B \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (14)$$

де: h і h_B – різниці висот стовпів рідин у манометрі в поточний і початковий моменти часу.

З експериментальних залежностей $h(t)$ визначили значення величини τ , а за формулою (11) розрахували ефективний коефіцієнт дифузії як критерій дефектності матеріалу, що був прийнятий критерієм об'ємної і поверхневої дефектності покриття.

Результати експерименту та їх обговорення.

Вимірювання ефективних коефіцієнтів дифузії проводили за температури 293 К. Перед експериментом досліджувані зразки були розділені на дві групи. До першої групи віднесли зразки, які попередньо не витримували у магнітному полі. До другої групи віднесли зразки, витримані в постійному магнітному полі, величиною $\approx 0,5 \text{ мTl}$ протягом 15 хв. Величина та час витримування визначені на основі робіт [7, 8], в яких наведені дані щодо кінетики розподілу домішкових молекул у сітчастих структурах і величин магнітного поля, за яких відбуваються зміни кільцевих структур у молекулярних системах. Результати експерименту наведені в таблиці.

Також проводили дослідження структури зразків за допомогою атомно-силової мікроскопії. На рис. 6 наведено зображення досліджуваних зразків у масштабі $15 \times 15 \text{ мікрон}$. При обробці результатів за допомогою програми Nova отримані криві розподілу товщини зразка. На рис. 6 зображені криві розподілу товщини плівки

УП-650ТТЕГДМ, необробленої (a) та попередньо обробленої в постійному магнітному полі (b).

На рис. 7a, b зображені криві розподілу товщини плівки УП-650Т, яку попередньо не витримували (a) та витримували (b) у постійному магнітному полі.

Як видно з рис. 6 і 7, розміри ділянок неоднорідностей в УП-650Т:ТЕГДМ і в УП-650Т відрізняються за величиною та кількістю. Так за наявності не тільки C–O–C, а й C=O зв'язків спостерігали максимальну кількість ділянок розміром 50 нм, а за меншої маємо співіснування ділянок розмірами 300 та 400 нм. Після обробки в постійному магнітному полі для плівки з наявністю УП-650Т C=O зв'язків розмір ділянок зменшується до 40 нм. А у випадку УП-650Т переважають ділянки з розмірами 50 і 150 нм.

Така зміна розмірів ділянок, як можна помітити з рис. 6 і таблиці, пов'язана з розміщенням і перерозподілом домішкових молекул у полімерній сітці. Як видно з таблиці, за наявності C=O зв'язків дифузія зменшується. На наш погляд, це пов'язано з можливістю ланцюгів утворювати додаткові зачеплення у невпорядкованій мезоморфній фазі. При цьому об'єм розміщення домішкових молекул зменшується. Також з даних таблиці можна помітити, що у випадку обробки в магнітному полі ефективний коефіцієнт дифузії (Def) для обох плівок зменшується. Однак у випадку з додатковими C=O зв'язками Def зменшується приблизно у 2 рази, а за меншої їх кількості величина Def зменшується приблизно у 20 разів. Це означає, що магнітне поле в полімерах, що мають лінійні та кільцеві структури, в основному впливає на конформацію кільцевої групи, що приводить до зменшення кількості зон, які можуть

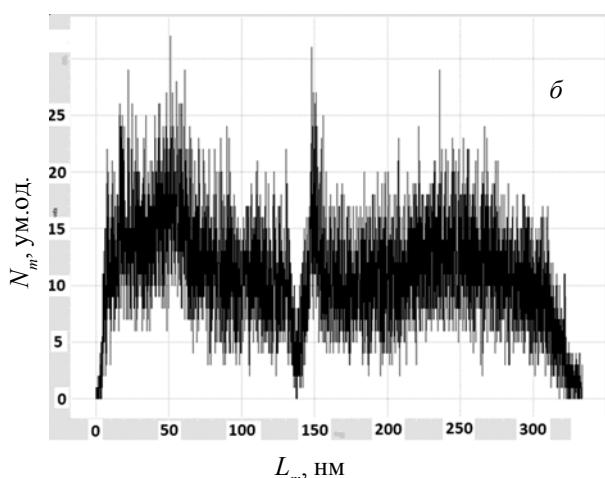
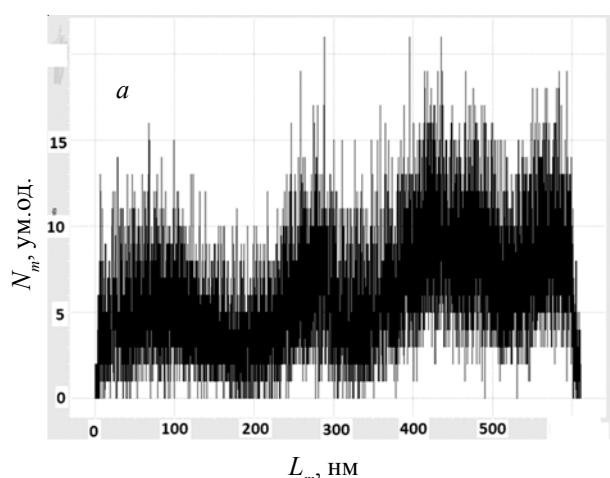


Рис. 7. Розподіл товщини (L_m) у плівці УП-650Т, що не піддавалася дії магнітного поля (a) та витриманій у постійному магнітному полі (b)

бути зайняті домішковими молекулами [9].

Висновки.

Вплив магнітного поля на розподіл домішкових молекул у полімерних плівках пов'язаний зі зміною та розміром зон, зайнятих цими молекулами. Експериментально показано, що конформація зазначених областей пов'язана із впливом магнітного поля на

конфігурацію молекулярних комплексів, які містять C=O зв'язки, що приводить до значного зменшення ефективного коефіцієнта дифузії. Для розрахунку зазначеного параметра запропоновано методику, що базується на вимірюванні тиску між шарами твердих полімерних матеріалів.

Література

1. Vogt B.D., Soles C.L., Lee H.-J., Lin E.K., Wu W. Moisture Absorption into Ultrathin Hydrophilic Polymer Films on Different Substrate Surfaces, *Polymer*, 2005, **46**: 1635–1642.
2. Lawrence J. R., Andrew P., Barnes W. L., Turnbull G. A., Samuel I. D. W. Optical Properties of a Light-Emitting Polymer Directly Patterned by Soft Lithography, *Applied Physics Letters*, 2002, **81**, № 5: 1955–1957.
3. Kimura T. Study on the Effect of Magnetic Fields on Polymeric Materials and Its Application, *Polymer J.*, 2003, **35**, № 11: 823–843.
4. Bulavin L.A., Aktan O.Yu., Zabashta Yu.F. Anisotropic and Isotropic Phases of Polymer Melts, *J. of Molecular Liquids*, 2005, **120**: 139–141.
5. Bailey W. J. Free Radical Ring-Opening Polymerization, *Polymer J.*, 1985, **17**, № 1: 85–95.
6. Frenkel Ya.I. Kinetic theory of liquids, Dover Publications, Inc., Reissue edition, 1935: 485.
7. Kaneoke Y., Furuse M., Yoshida K., Saso K., Ichihara K., Motegi Y. Transfer index of MR relaxation enhancer: a quantitative evaluation of MR contrast enhancement, *AJR Am. J. Neuroradiol*, 1989, **10**, № 2: 329–333.
8. Krishnan G., Edwards J., Chen Y., Benson H. Enhanced skin permeation of naltrexone by pulsed electromagnetic fields in human skin in vitro, *J. Pharm Sci.*, 2010, **99**, № 6: 2724–273.
9. Raymond J., Ainger J. Proton chemical shifts in ketones and the magnetic anisotropy and electric field effect of the carbonyl group, *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, 1999, **2**: 441–448.

Надійшла до редакції 12 квітня 2016 р.

Влияние магнитного поля на распределение примесных молекул в структуре оптически-прозрачных полимерных пленок

Л.А. Булавин¹, Ю.Ф. Забашта¹, А.А. Бровко², Л.Ю. Вэргун¹, Н.В. Яровая², Т.Ф. Самойленко², А.В. Олейник¹

¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, кафедра молекулярной физики

64/13, ул. Владимирская, Киев, 01601, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Исследовано влияние примесных молекул на структуру оптически прозрачных полимерных пленок при обработке магнитным полем. Разработана экспериментальная методика для определения эффективных коэффициентов диффузии молекул газа через исследуемый материал. На основе предложенной методики определены эффективные коэффициенты диффузии для пленок с различным содержанием C–O и C=O связей. Установлено, что действие магнитного поля изменяет диффузию примесных молекул, которая определяется изменением конформации неупорядоченных областей полимерной матрицы. С помощью метода атомно-силовой микроскопии исследована структура пленок. Построены кривые распределения толщины исследуемых образцов. Установлено, что предварительная обработка постоянным магнитным полем приводит к изменению размеров участков неупорядоченной фазы. Предложена гипотеза о влиянии постоянного магнитного поля на перераспределение примесных молекул между зацеплениями цепей в неупорядоченной фазе полимерных структур.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, C–O связи, C=O связи, магнитное поле, супервакансия.

Influence of magnetic field to the allocation of imputiry molecules in the structure of optically transparent polymer films

L.A. Bulavin¹, Yu.F. Zabashtha¹, O.O. Brovko², L.Yu. Vergun¹, N.V. Yarova², T.F. Samoylenko², A.V. Oliynik¹

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics
64/13, Volodymyrska str., Kyiv, 01601, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The influence of impurity molecules to the structure of optically transparent polymer films at magnetic field processing is investigated for elaboration of new technologies of the protective coats for solar battery.

As you know, one of the reasons leading to the malfunction of this equipment is their instability in the interaction of moisture, oxygen and other external factors [1,2]. These interactions are the cause of degradation of polymers and determined by the presence of various defects. Depending on the extent and depth of penetration of particles in the material structure can form a last set of individual layers which differ from each other certain parameters characterizing the system, which runs the study process.

An important characteristic of optical devices is the image quality. From the literature it is known [2] that the spread of light waves depends on the structure of the polymer. We also know that the influence of magnetic field on the polymer matrix leads to a shift of disordered zones - mesomorphic phase [3]. The nature of the existence of such disordered zones for polymers can be explained based on the idea of specific defects – supervacancies. These defects are voids which are filled with disordered material [4]. It is known that the conformation of C = O and C-O bonds influences to the distribution of impurity molecules, including oxygen, in the polymer structure [5]. The aim of this study is to determine the molecular mechanism of distribution of impurity molecules in the structure of optically transparent polymer materials.

It is known that the certain values of magnetic field changes the distribution of the impurity molecules in the net structures of polymers [7,8].

The experimental method for determining of the effective diffusion coefficient of gas molecules through the material is developed. Based on the proposed methodology the effective diffusion coefficient for films with different content of C-O and C = O bonds is defined. The action of static magnetic field changes of diffusion of impurity molecules was established. This effect connects with changing conformations of the disordered regions in the polymer matrix. The structures of polymeric films by atomic force microscopy methods are investigated. The curves of thickness distribution for samles was built. The pretremment of a constant magnetic field leads to changes of the sizes of disodered phase regions is established. The hypothesis about influence of constant magnetic field to the redistribution of impurity molecules between engagements chains in a disordered phase polymer structures is proposed.

Keywords: Epoxy resin, C–O bond, C = O bond, magnetic field, supervacancy.