

УДК 532.72:541.64

**ДИФФУЗИЯ И СОРБЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ
БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ**

A. E. Чалых, A. Авгонов

Сорбционно-десорбционным методом исследована диффузия и сорбция растворителей бутадиен-стирольными блок-сополимерами различного состава, полибутиданом и полистиролом (ПС). Показано, что при различных температурах и составах бинарной системы полимер – растворитель коэффициенты диффузии и сорбционная емкость блок-сополимеров тем меньше, чем выше содержание ПС. Изменение температурных и концентрационных коэффициентов диффузии с составом блок-сополимеров определяются растворяющей способностью диффундирующих молекул. Полученные результаты интерпретированы в рамках теории свободного объема. Предложено уравнение, удовлетворительно описывающее концентрационную зависимость коэффициента диффузии в системе блок-сополимер – растворитель, а также изменение диффузионных свойств гетерогенных полимерных систем с составом.

Настоящая работа посвящена изучению диффузии и растворимости органических растворителей в бутадиен-стирольных блок-сополимерах.

Объектами исследования служили стирол – бутадиен-стирольные блок-сополимеры (СБС) различного состава и гомополимеры: полибутидан (ПБ) и полистирол (ПС). Характеристики полимеров представлены в табл. 1.

Исследования проводили на пленках толщиной 50–300 мкм, полученных из растворов полимеров и блок-сополимеров в толуоле при концентрации 3–5%. Для удаления растворителя образцы подвергали длительной выдержке в вакууме 10^{-5} тор при 50–70°. Остаточное содержание растворителя в образцах не превышало $\pm 0,02\%$.

В качестве низкомолекулярных веществ использовали органические растворители (бензол, циклогексан и гексан), характеризующиеся различной растворяющей способностью по отношению к блокам макромолекулярных цепей сополимеров. Бензол был взят в качестве хорошего растворителя для блоков ПС и ПБ [1, 2]. Гексан являлся хорошим растворителем ПБ и нерастворителем для ПС. Циклогексан занимал промежуточное положение.

Диффузию и сорбцию растворителей исследовали сорбционно-десорбционным методом на весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительности 0,5–0,7 мг/мм. Измерения осуществляли по интегральной методике. Для всех исследованных систем процесс сорбции описывался законом Фика [3]. Коэффициенты диффузии растворителей рассчитывали по начальным D_n и конечным D_k участкам кривой сорбции по уравнениям

$$\frac{M}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{D_m t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (1)$$

и

$$\ln \left(1 - \frac{M}{M_\infty} \right) = \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{D_m \pi^2}{l^2} t, \quad (2)$$

где M и M_∞ – количества растворителя, сорбированные пленкой полимера толщиной l к моменту времени t и в состоянии сорбционного равновесия соответственно. Характерной особенностью кинетики сорбции бензола и циклогексана при высоких температурах ($T > 30^\circ$) блок-сополимерами среднего состава (СБС-40 и СБС-50) являлось различие в значениях D_n и D_k , причем, как правило, $D_n > D_k$ (табл. 2). Поэтому диффузионные свойства сополимеров характеризовали средним коэффициентом диффузии \bar{D}_s , который рассчитывали из сорбционных и десорбционных данных на начальном и конечном участках кинетических кривых. Коэффициент самодиффузии D_s ,

характеризующий индивидуальную подвижность молекул растворителя в матрице полимера, определяли по уравнению

$$D_v = D \left(\frac{d \ln a_1}{d \ln \varphi_1} \right), \quad (3)$$

где φ_1 — объемная доля растворителя, a_1 — его активность, равная относительному давлению пара растворителя в сорбционной ячейке. Погрешность в определении D для гексана составляла 5%, для бензола и циклогексана — 12–15%. Измерения выполняли в интервале температур 20–70° и в области концентраций 0,02–0,2 φ_1 .

Таблица 1
Характеристики объектов исследования

Полимер	Содержание стирола, вес. %	$M \cdot 10^{-5}$	Микроструктура ПБ, %		
			цис-1,4-	транс-1,4-	1,2-
ПБ	—	2,1	45,0	45,0	10
СВС-30	31,6	2,0	42,0	46,8	11
СВС-40	38,4	1,8	43,2	45,8	11
СВС-50	51,2	1,9	47,0	42,0	11
СВС-60	62,0	2,2	44,0	46,0	10
СВС-80	78,0	2,1	—	—	—
ПС	100,0	2,1	—	—	—

Таблица 2
Коэффициенты диффузии бензола в блок-сополимерах при 25°

Полимер	Концентрация растворителя, об. доли	$D_H \cdot 10^7$	$D_K \cdot 10^7$
		см ² /сек	см ² /сек
ПБ	0,06	7,6	7,80
СВС-40	0,06	1,1	0,80
СВС-50	0,05	0,7	0,45
СВС-80	0,07	0,1	0,14

Надмолекулярную структуру блок-сополимеров изучали методом электронной микроскопии. Объекты для исследований готовили контрастированием тонких пленок блок-сополимеров, полученных из разбавленных растворов на поверхности воды, четырехокисью осмия, которые изучали в микроскопе на просвет, и методом травления в плазме высокочастотного кислородного разряда по обычной методике [4], изучая проравленную поверхность методом угольно-платиновых реплик. Предварительными экспериментами было показано, что структура, выявляемая этими способами, идентична структуре исследованных пленок блок-сополимеров [5].

Во всех исследованных системах независимо от фазового состояния полимеров, состава блок-сополимеров ($\varphi_{\text{ПС}}$ — объемная доля ПС) и их морфологии, общий характер изменения D от состава бинарной системы полимер — растворитель одинаков и не отличается от результатов, полученных ранее для одно- и двухфазных систем с другими полимерами, а именно: D монотонно возрастает с увеличением содержания растворителя (рис. 1). Коэффициенты диффузии в блок-сополимерах занимают промежуточное положение между ПБ и ПС. Повышение температуры смещает кривые $\lg D - \varphi_1$ в область более высоких значений D , однако последовательность в расположении кривых и их характер не изменяются.

Вид концентрационной $D(\varphi_1)$ и температурной зависимостей коэффициентов диффузии в блок-сополимерах определяются растворяющей способностью диффундирующих молекул (рис. 2). Совокупность этих данных можно разделить на две группы. Для первой, типичным представителем которой является гексан, характерно слабое изменение концентрационной зависимости $D(\varphi_1)$ при переходе от одного сополимера к

другому и постоянство кажущейся энергии активации диффузии E_D . Для второй группы, представителем которой является бензол, характерно резкое изменение $D(\varphi_1)$ и E_D , существенное изменение угла наклона α криевых $\lg D - \varphi_1$ при переходе от ПБ к ПС.

Чем выше содержание стирола в блок-сополимерах, тем сорбционная емкость и коэффициенты диффузии меньше (рис. 3, 4). При этом, если сорбционная емкость сополимеров изменяется пропорционально изменению содержания стирола φ_{PC} , то D уменьшается более сложным образом.

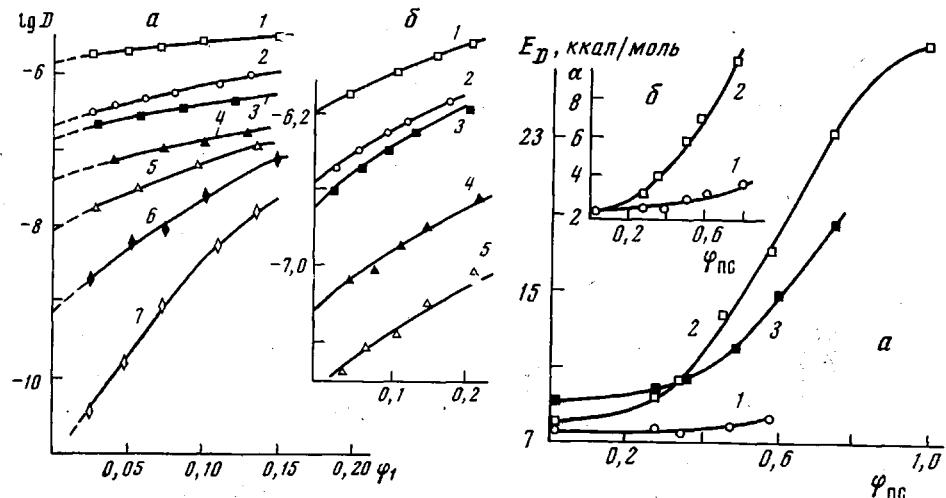


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии бензола при 35° (а) и гексана при 25° (б) в ПБ (1); СБС-30 (2); СБС-40 (3); СБС-50 (4); СБС-60 (5); СБС-80 (6) и ПС (7)

Рис. 2. Зависимость E_D (а) и α (б) от состава СБС для гексана (1), бензола (2) и циклогексана (3)

По мере увеличения содержания растворителей в блок-сополимерах, различие между коэффициентами диффузии уменьшается. Наибольшее влияние состава блок-сополимеров проявляется в значениях D_0 , экстраполированных (в координатах $\lg D - \varphi_1$) к нулевому содержанию растворителя в полимерной матрице.

С изменением состава блок-сополимеров наблюдается последовательное изменение их надмолекулярной организации (рис. 5): увеличиваются размеры частиц дисперсной фазы, изменяется их морфология, взаимное расположение в пространстве, характер агрегации. Так, при $\varphi_{\text{PC}} < 0,5$ частицами дисперсной фазы являются блоки ПС. Их диаметр изменяется от 150 до 200 Å. При $\varphi_{\text{PC}} > 0,5$ они становятся фибрillоподобными и их наибольший размер достигает 0,5–1 мкм. В области $\varphi_{\text{PC}} > 0,7$ происходит процесс обращения фаз.

Для теоретического рассмотрения вопросов, связанных с проблемой переноса низкомолекулярных веществ в блок-сополимерах, являющихся типичными представителями гетерогенных полимерных систем, рассмотрим некоторые результаты, которые вытекают из применения теории свободного объема к таким системам. Следует отметить, что в настоящее время в большинстве работ [3, 6, 7] о деталях механизма переноса низкомолекулярных веществ в полимерах судят по температурной зависимости коэффициентов диффузии. Не менее ценную информацию можно получить, анализируя также концентрационную зависимость $D(\varphi_1)$. Так, если воспользоваться уравнением Фуджиты, применимостью которого к двухфазным системам была продемонстрирована в работе [8], можно получить инфор-

мацию о доле свободного объема полимерной гетерогенной матрицы, ответственной за перенос малых молекул различной химической природы

$$\lg \frac{D}{D_0} = \frac{2,3\bar{f}}{B} + \frac{2,3\bar{f}^2}{B\beta} \frac{1}{\varphi_1}, \quad (4)$$

где \bar{f} — средняя доля свободного объема полимерной матрицы, β — постоянная, равная $f_1 - f$, f_1 — доля свободного объема растворителя, B — эмпирическая постоянная. Результаты экспериментов (рис. 5) показывают, что

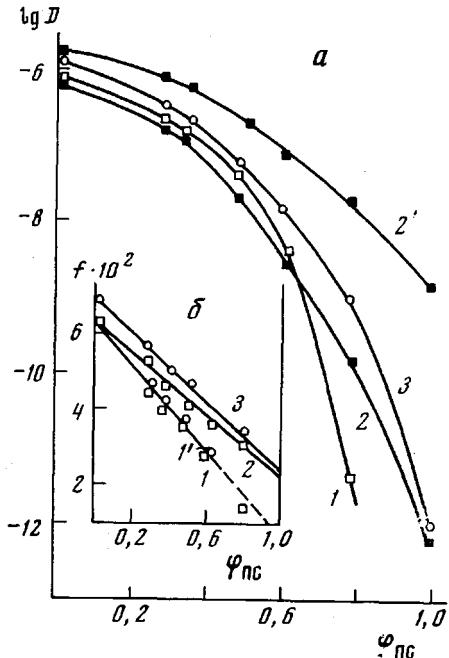


Рис. 3. Зависимость D (а) и f (б) гексана (1), циклогексана (1', 3) и бензола (2, 2') при $\varphi_1=0$ (1-3) и 0,2 (2') от состава СБС при 25 (1, 1', 2, 2') и 50° (3)

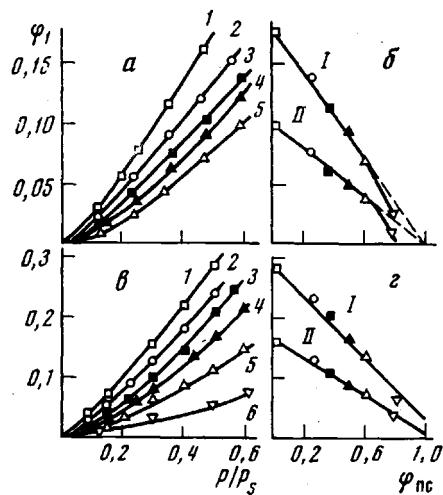


Рис. 4. Зависимость φ_1 от p/p_s (а, в) и от $\varphi_{\text{ПС}}$ (б, г) гексана при 25° (а, б) и бензола при 35° (в, г) в ПБ (1); СБС-30 (2), СБС-40 (3), СБС-50 (4), СБС-60 (5) и СБС-80 (6) при $p/p_0=0,5$ (I) и 0,3 (II)

в соответствии с уравнением (4) точки удовлетворительно ложатся на прямые, угол наклона которых и отрезок, отсекаемый ими от оси ординат, уменьшаются по мере увеличения $\varphi_{\text{ПС}}$ в блок-сополимере. Рассчитанные по отношению этих величин и значениям f_1 , определенным независимым путем по температурной зависимости вязкости растворителей, доли свободного объема полимерной матрицы f представлены на рис. 3. Видно, что для всех исследованных растворителей f блок-сополимеров линейно уменьшается с увеличением $\varphi_{\text{ПС}}$. Однако конкретный вид зависимости $f(\varphi_{\text{ПС}})$ и величина f определяются растворяющей способностью диффундирующих молекул. Так, в случае гексана, для которого блоки ПС непроницаемы, $f(\varphi_{\text{ПС}})$ изменяется пропорционально снижению объемной доли звеньев бутадиена

$$f = f_{\text{ПВ}}(1 - \varphi_{\text{ПС}}) = f_{\text{ПВ}}\varphi_{\text{ПВ}} \quad (5)$$

Коэффициент термического расширения свободного объема в такой системе постоянен для всех составов блок-сополимеров и равен $\Delta\alpha = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$. Эта величина близка к температурному коэффициенту объемного расширения ПБ $\Delta\alpha = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ [9].

В том случае, когда диффузант растворим в обоих фазах гетерогенной системы, ее доля свободного объема аддитивно складывается из долей свободных объемов обоих компонентов $f_{\text{ПС}}$ и $f_{\text{ПВ}}$, образующих макроскопическое тело

$$f = f_{\text{ПС}}\varphi_{\text{ПС}} + f_{\text{ПВ}}\varphi_{\text{ПВ}} \quad (6)$$

Аномальное положение среди исследованных растворителей занимает циклогексан. При низких температурах ($T < 30^\circ$) и малой активности пара ($p/p_s < 0,5$), т. е. при условиях, когда растворимость диффузанта в блоках ПС достаточно мала (рис. 4), а коэффициент распределения циклогексана между фазами близок к нулю $f = f_{\text{ПВ}}(1 - \varphi_{\text{ПС}})$. При $T > 30^\circ$ и $p/p_s > 0,7$ диффузионные свойства блок-сополимеров относительно циклогексана определяются соотношением (6). Все эти результаты находятся в хорошем согласии с данными сорбционных измерений (рис. 4), которые в совокупности с кинетическими характеристиками подтверждают положение о том, что необходимым условием диффузии низкомолекулярных веществ в той или иной среде является его растворимость в ней.

Очевидно, подставив уравнения (5) и (6) в выражение (4), можно получить соотношения, описывающие концентрационную зависимость коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ в блок-сополимерах.

Выражение, характеризующее изменение диффузионных свойств блок-сополимеров с составом, можно также получить, решая совместно уравнения (5) и (6) с соотношением, следующим из теории свободного объема

$$\lg \left(\frac{D}{D_{\text{ПВ}}} \right)_{\varphi_1 \rightarrow 0} = \frac{B}{2.3} \left(\frac{1}{f_{\text{ПВ}}} - \frac{1}{\bar{f}} \right), \quad (7)$$

где $f_{\text{ПВ}}$, \bar{f} — доля свободного объема ПВ и блок-сополимера соответственно. Тогда для диффузантов типа гексана получаем

$$\frac{\varphi_{\text{ПС}}}{\lg \left(\frac{D}{D_{\text{ПВ}}} \right)_{\varphi_1 \rightarrow 0}} = \frac{2.3f_{\text{ПВ}}}{B\beta} - \frac{2.3f_{\text{ПВ}}}{B} \varphi_{\text{ПС}} \quad (8)$$

а в случае бензола

$$\frac{\varphi_{\text{ПС}}}{\lg \left(\frac{D}{D_{\text{ПВ}}} \right)_{\varphi_1 \rightarrow 0}} = \frac{2.3f_{\text{ПВ}}^2}{B\beta} - \frac{2.3f_{\text{ПВ}}}{B} \varphi_{\text{ПС}}. \quad (9)$$

Опытные данные по диффузии этих растворителей в блок-сополимерах хорошо согласуются с выведенными выражениями (рис. 6). В соответствии с уравнениями (8) и (9) угол наклона экспериментальных прямых одинаков, а отношение отрезков, отсекаемых ими от оси ординат, равное 1,25, близко к теоретическому (1,42).

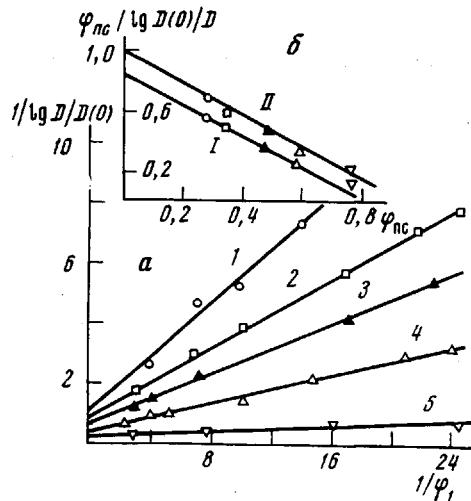


Рис. 6. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии бензола в СБС при 25° в координатах уравнения (4) (a) и D_0 гексана (I) и бензола (II) от состава СБС в координатах уравнения (8) и (9) (б):

a: 1 — СБС-30, 2 — СБС-40, 3 — СБС-50, 4 — СБС-60, 5 — СБС-80

В заключение остановимся на вопросе о влиянии морфологии блок-сополимеров на диффузию в них органических растворителей. Сопоставление результатов электронно-микроскопических исследований (рис. 5) с данными сорбции и диффузии показывает, что для изученных образцов, независимо от растворяющей способности диффундирующих веществ, диффузионные свойства бутадиен-стирольных блок-сополимеров определяются в основном объемным содержанием звеньев обоих компонентов. Лишь в области обращения фаз сорбционные и диффузионные характеристики в системе СБС — гексан отклоняются от установленных закономерностей и оказываются зависимыми от предыстории образцов и их морфологии. Подобный характер зависимостей, с нашей точки зрения, может иметь место лишь в том случае, когда плотность упаковки макромолекулярных цепей в дисперсной фазе и дисперсионной среде остается постоянной при всех составах блок-сополимеров.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
1 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Tager, Физикохимия полимеров, «Химия», 1968.
2. Г. Моравец, Макромолекулы в растворе, «Мир», 1967.
3. K. Роджерс, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических веществ, «Мир», 1968.
4. И. И. Петрова, А. Е. Чалых, А. Авгонов, В. М. Лукьянович, Высокомолек. соед., A15, 1421, 1973.
5. И. И. Петрова, Диссертация, 1973.
6. D. Machin, C. E. Rogers, Makromolek. Chem., 155, 269, 1972.
7. R. M. Barrer, J. A. Barrie, R. S. Wong, Polymer, 9, 609, 1968.
8. Н. А. Щипачева, С. П. Орлова, А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., A14, 1132, 1972.
9. G. Kanig, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 223, 829, 1969.

К статье A. E. Чалых и др.

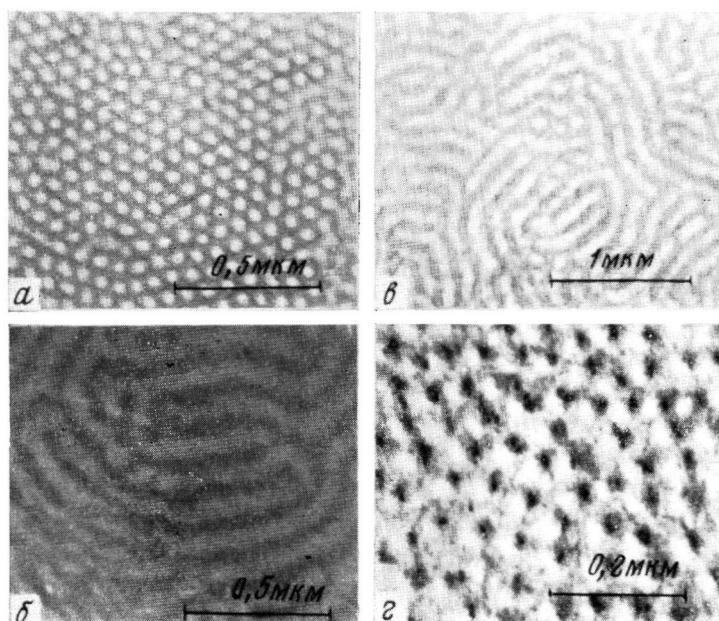


Рис. 5. Электронно-микроскопические фотографии тонких пленок СБС-30 (а); СБС-50 (б) и СБС-80 (в), контрастированных с OsO_4 (а–в), и реплик, полученных с протравленной поверхности образца СБС-30 (г)