

УДК 541.64:532.72:546.212

ДИФФУЗИЯ И СОРБЦИЯ ВОДЫ В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ

**Т. П. Комарова, М. А. Маркелов, С. А. Ненахов,
Э. И. Семененко, А. Е. Чалых**

Сорбционным, оптическим и гравиметрическим методами проведено исследование диффузии, сорбции и фазового состояния воды в блок-сополимерах дивинила и изопрена со стиролом и α -метилстиролом. При взаимодействии воды с сополимерами наблюдается два типа кинетики сорбции: при низких температурах и небольших парциальных давлениях паров воды ($p/p_s < 0,9$) имеет место фиксовская сорбция, в ходе которой в образцах устанавливается равновесное содержание сорбата; при повышенных температурах и $p/p_s \geq 0,95$ наблюдается двухстадийный тип сорбции, интенсивное влагопоглощение, не прекращающееся в течение длительного времени и сопровождающееся помутнением образцов. Показано, что в блок-сополимерах при влагопоглощении происходит агрегирование сорбата по границам раздела фаз полистирол — каучук, связанное со специфическим распределением примесей в полимерной матрице. Диффузия и сорбция в таких системах при повышенных температурах осложнена протеканием химических реакций.

Исследованию диффузии и сорбции воды в полимерах посвящено большое число работ [1—5]. Однако интерес к этой проблеме не ослабевает до сих пор в связи с ее практической значимостью и необычным поведением воды в качестве сорбата. Цель данной работы — изучение диффузии и сорбции воды в блок-сополимерах типа СБС различного состава.

Исследовали блок-сополимеры дивинила со стиролом (ДСТ) и α -метилстиролом (ДМСТ) и изопрена со стиролом, (ИСТ), полученные ионной полимеризацией в растворе в присутствии литийорганических катализаторов. Остаточное содержание катализаторов, локализованных на концевых группах макромолекул сополимеров, составляло $\sim 0,002$ вес. %. Содержание полистирольной базы в образцах изменяли от 24 до 50%, а молекулярную массу сополимеров — от 4,0 до $12,2 \cdot 10^4$. Исследовали образцы без антиоксидантов и образцы, содержащие продукты (до 1 вес. %): НГ-2246 (бис-3-метил-5-трет.бутил-6-оксифенилметан) и ионол (4-метил-2,6-ди-трет.бутилфенол). Исследования проводили на пленках толщиной 1 мм, полученных прессованием при 120° и 120 кГ/см^2 , и толщиной 0,2—0,8 мм, приготовленных из растворов сополимеров в толуоле.

Кинетику поглощения воды блок-сополимерами исследовали: в парах воды на весовой сорбционной установке типа весов Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительности 0,5—1 мг/мм и в дистиллированной воде традиционным гравиметрическим методом [6]. Температуру в сорбционных ячейках поддерживали с точностью $\pm 0,05^\circ$. Измерения проводили в интервале температур 20—70°. Изменение прозрачности образцов блок-сополимеров регистрировали на спектрометре «Specord UV-VIS» в видимой области при $\lambda = 630 \text{ нм}$ (в стеклянных цилиндрических кюветах диаметром 2 см и кюветах квадратного сечения шириной 1 см). Для отдельных образцов по методике [2] исследовали движение области помутнения и просветления с помощью просвещивающего оптического микроскопа МИН-8. Кривую распределения интенсивности помутнения (просветления) по расстоянию получали, фотометрируя микрофотографии на микрофотометре МФ-4. Методика расчета коэффициента диффузии по этим кривым не отличалась от описанной в работе [2].

Для определения среднего радиуса частиц — агрегатов молекул воды в полимерной матрице — записывали спектр мутности набухших образцов термоэластопластов в видимой области спектра от 350 до 800 нм. Расчет среднего радиуса частиц $r_{ср}$

проводили по методу [7] в предположении их сферической формы и равномерного распределения в объеме образца. Химические изменения в термоэластопластах идентифицировали по ИК-спектрам пленок на приборе «Pax Unicam SP-1000».

Анализ экспериментальных данных (рис. 1, 2) показывает, что в зависимости от условий проведения процесса наблюдается два типа кинетики поглощения воды термоэластопластами. При низких температурах и $p/p_s \leq 0,9$ имеет место нормальная фиксовская сорбция, в ходе которой в

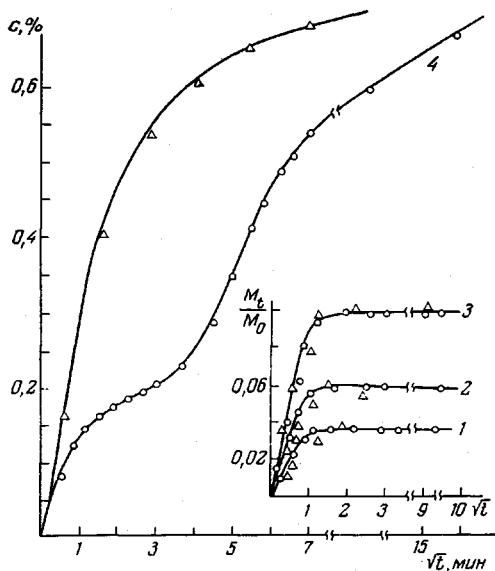


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика сорбции (○) и десорбции (Δ) воды ДСТ-30 при 25° и относительном давлении паров 0,2 (1), 0,4 (2), 0,75 (3) и 1,0 (4)

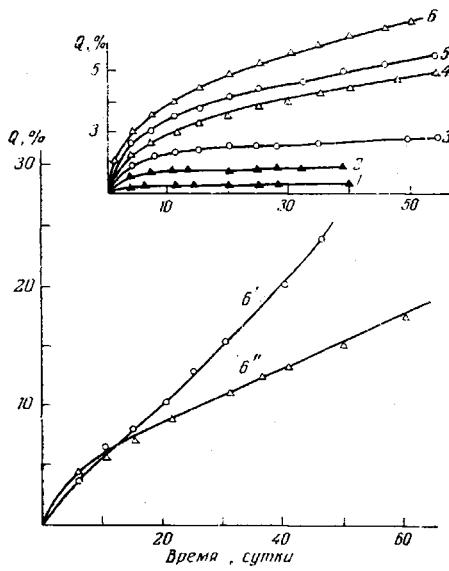


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения воды термоэластопластами при 37° (1-6) и 60° (6', 6''):
1 — ДСТ-50, 2 — ИСТ-30, 3 — ДСТ-24, 4 — ДМСТ-30, 5 — ДСТ-28, 6, 6', 6'' — ДСТ-30 (6' — без и 6'' — в присутствии антиоксиданта)

образцах сравнительно быстро устанавливается равновесное содержание сорбата M_∞ . Кривые сорбции и десорбции при этих условиях проведения процесса совпадают, а коэффициенты диффузии D , рассчитанные по уравнению

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

для различных интервалов p/p_s постоянны и не зависят от содержания сорбата в полимерной матрице (таблица). Здесь l — толщина образца, мм, t — время, сек., M_t — количество поглощенного сорбата.

При повышении температуры и приближении p к давлению насыщенного пара ($p/p_s \geq 0,95$) наблюдается слабовыраженный двухстадийный тип сорбции [8]. Быстрый этап сорбции, в результате которого устанавливается некоторое псевдоравновесное значение концентрации сорбата в пленке, формально подчиняется закону Фика с коэффициентом диффузии, равным D , полученным для предыдущих интервалов $p/p_s < 0,9$. Вторая стадия сорбции характеризуется весьма медленным повышением суммарной концентрации сорбированного вещества. За промежуток времени, в сотни раз превышающий длительность первого участка, не наблюдается установление M_∞ . Цикл сорбция — десорбция для этого типа кинетических кривых характеризуется ярко выраженным гистерезисом (рис. 1). При $p/p_s = 1$, так же как при поглощении в жидкости,

быстрый этап сорбции вырождается (рис. 2). Для этих кинетических кривых характерно отсутствие насыщения. Особенно ярко это проявляется на образцах дивинилстирольного термоэластопласта с 30% ПС (ДСТ-30), степень набухания которого за 60 суток при 37° достигла 5,5 вес.%. Для оценки скорости поглощения воды в этих условиях использовали уравнение

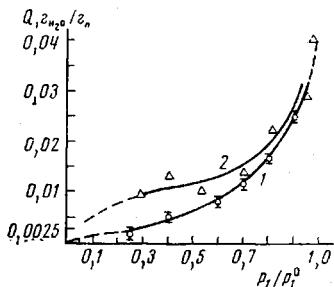


Рис. 3

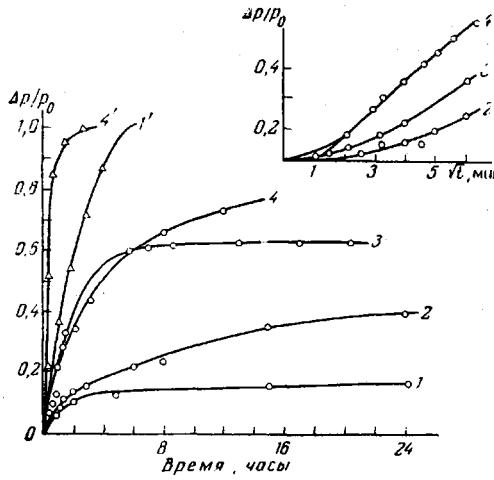


Рис. 4

Рис. 3. Изотермы сорбции воды ДСТ-30 без (1) и с антиоксидантами (2) при 25°
Рис. 4. Кинетические кривые изменения мутности образцов термоэластопластов при
поглощении (1-4) и десорбции (1', 4') воды при 25°:
1, 1' — ДСТ-50, 2 — ИСТ-30, 3 — ДСТ-28 и 4, 4' — ДСТ-30

ние (1), принимая в качестве M_∞ значение M_1 , установленное в течение 60 суток. Рассчитанные таким образом D представлены в таблице.

Введение в матрицу антиоксидантов влияет как на величину сорбции (рис. 3), так и на кинетику процесса поглощения при высоких температурах. При $T \leq 37^\circ$ введение этих веществ, полярных по своей природе, как правило, приводит к увеличению водопоглощения. Так, в присутствии ионола количество сорбированной воды образцом ДСТ-30 составляет 5,5, а без него — 4 вес.%. При $T \geq 60^\circ$ аналогичный эффект наблюдается лишь на начальных участках кинетических кривых поглощения, а при $t > 10$ суток кривые меняются местами (рис. 2). При 60° количество влаги, погло-

Коэффициенты диффузии воды в блок-сополимерах

Блок-сополимеры	Содержание стирола, вес.%	Количество поглощенной влаги, % за 60 суток при 37° ¹	Коэффициенты диффузии при 37°, см ² /сек					
			$p/p_s = 0,4$	$p/p_s = 0,75$	$p/p_s = 1,0^2$		$p/p_s = 1,0$	
			$D \cdot 10^{12}$	$D \cdot 10^{14}$	$D \cdot 10^3$	$D \cdot 10^7$	$D \cdot 10^7$	$D \cdot 10^{12}$
ДСТ-24	24,4	1,5 (14,5)	—	—	—	4,2	2,0	2,8
ДСТ-30 (не стаб.)	28,6	4,0 (27,1)	2,8	2,7	2,0	4,9	0,3	0,8
ДСТ-30 (стаб.)	28,6	5,5 (15,3)	1,8	1,9	1,0	7,0	0,4	0,6
ДСТ-50	49,3	0,2	—	—	—	—	0,2	0,37
ДМСТ-30	36,0	3,5	2,1	2,3	2,0	3,4	5,0	4,0
ИСТ-30	30,0	0,8	—	—	—	4,1	8,0	2,8

¹ Цифры в скобках — количество поглощенной влаги при 60°. ² Значения коэффициентов диффузии усреднены для различных участков кинетической кривой. ³ По сорбции, ⁴ десорбции, ⁵ по движению оптической границы.

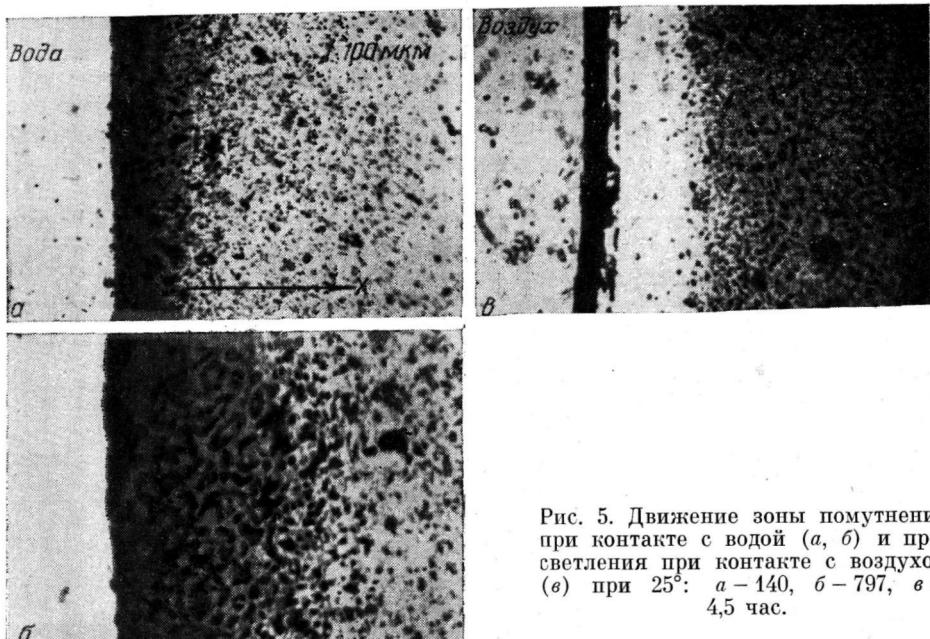


Рис. 5. Движение зоны помутнения при контакте с водой (а, б) и просветления при контакте с воздухом (в) при 25°: а - 140, б - 797, в - 4,5 час.

щенной образцом ДСТ-30 с ионолом, составляет 15%, а без него — 35%, при этом на кинетических кривых отсутствует насыщение.

Отличительной особенностью поглощения воды блок-сополимерами при $p/p_s \geq 0,95$ является изменение их прозрачности [9, 13]. Характер нарастания мутности во времени для всех исследованных нами образцов подобен

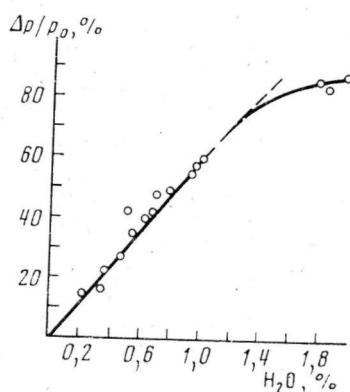


Рис. 6. Зависимость мутности образцов ДСТ-30 от количества поглощенной воды при 25°

количеством поглощенной воды существует прямо пропорциональная зависимость (рис. 6). Следует отметить, что эта зависимость носит общий характер для всех исследованных систем. Отклонение от нее наблюдается лишь в области высоких $\Delta p/p_0$ и большого содержания воды (более 3%), так как в полностью помутневшем образце водопоглощение, как видно из сравнения рис. 2 и 6, не прекращается. Пропорциональная зависимость между $\Delta p/p_0$ и M позволила использовать соотношение (1), переписав его в виде

$$\frac{\Delta p_t}{\Delta p_\infty} = \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2)$$

для расчетов коэффициентов диффузии, значения которых, рассчитанные по кривым просветления при десорбции, приведены в таблице.

Проблема проникновения нерастворителей в эластомеры, типичным представителем которых является вода, связана с рассмотрением ряда вопросов. Во-первых, определение природы центров и их распределение в полимерной матрице, на которых происходит сорбция диффузанта; во-вторых, изучение образования на этих центрах агрегатов молекул (кластеров), их устойчивости и последующего роста; в-третьих, влияние поглощения сорбата на структуру и свойства матрицы, установление в системе равновесия. Большая разница в полярности молекул воды и структурных элементов блок-сополимеров ДСТ, ИСТ, ДМСТ позволяет предполагать, казалось бы, сравнительно низкую ее растворимость в этих материалах. Однако результаты многосуточных экспериментов дают необычно высокие значения поглощенной воды — 35 и 117% при 37 и 60° соответственно за 4 месяца контакта образцов ДСТ-30 (с антиоксидантом). Столь значительное влагопоглощение блок-сополимеров, сопровождаемое образованием частиц новой фазы, связано, вероятно, с наличием в полимерных матрицах полярных центров. В качестве таких центров в исследованных нами системах являются преимущественно атомы Li, расположенные на концах полистирольных блоков, и полярные молекулы антиоксидантов. Особенности фазовой структуры блок-сополимеров [10] позволяют предполагать, что атомы Li расположены на поверхности доменов полистирольной фазы. Косвенным подтверждением тому, что сорбция молекул воды протекает по границам структурных неоднородностей, служат эксперименты, показывающие, что с увеличением размеров доменов количество сорбированной воды уменьшается. Не исключена возможность локализации молекул антиоксидантов также на поверхности раздела фаз. Указанные центры являются зародышами образования кластеров воды, которые по мере разрастания превращаются в капли новой дисперсной жидкой фазы, о чем свидетельствует интенсивное помутнение образцов. Принятый в настоящее время в литературе термин — нерастворитель — понятие относительное и связано с чувствительностью методов, применяемых для исследования. Можно полагать, что вода, несмотря на ее существенное отличие от природы полимеров, частично растворяется в последних. Это обеспечивает перенос диффузанта к центрам зародышеобразования. Именно с этим связан диффузионный характер помутнения исследованных образцов и возможность расчета коэффициентов диффузии по оптическим данным.

Согласно термодинамике, в такой системе капельки жидкой фазы, образовавшиеся на сорбционных центрах, разрастаются до пределов, обусловленных упругими свойствами полимерной матрицы и поверхностью раздела фаз [11]. Общим соотношением для расчета размеров частиц дисперсной фазы может служить равенство химических потенциалов воды в частице, находящейся в деформированной полимерной матрице, и воды, окружающей образец. Однако из полученных результатов следует, что такое равновесие в исследованных системах не устанавливается даже через несколько месяцев. Оптические измерения показывают, что процесс влагопоглощения сопровождается не только образованием и ростом «глобул» сорбата, но и процессом их коалесценции: число фазовых образований изменяется от $3 \cdot 10^{12}$ до $1 \cdot 10^{12}$, а их размеры увеличиваются от 400 до 900 Å за 80 мин. Можно полагать, что процесс коалесценции, вероятно, связан как с разрушением стенок полимерной матрицы, отделяющей частицы друг от друга, так и с поглощением мелких частиц более крупными, в связи с уменьшением поверхностной энергии. Процесс роста капель, по-видимому, сопровождается переносом атомов лития от концевых групп молекул полистирола и образованием активных с химической точки зрения ион-радикалов. Последние в свою очередь инициируют процессы окислительной деструкции, в результате которой создаются новые центры сорбции и зародышеобразования молекул воды. Это подтверждается

ся отсутствием ярко выраженного насыщения на кривых набухания при низких температурах (37°) и резким возрастанием скорости сорбции со временем при 60° . Непосредственным подтверждением протекания химических превращений служит появление в ИК-спектрах полос поглощения, характерных для CO- и OH-групп. Косвенным подтверждением этого служит разница в ходе кривых набухания блок-сополимеров без антиоксидантов и содержащих антиоксиданты. Следует обратить внимание на ход кривой b' (рис. 2), имеющей явно выраженный автокатализический характер. Вероятно, образующиеся в ходе реакции продукты окисления ускоря-

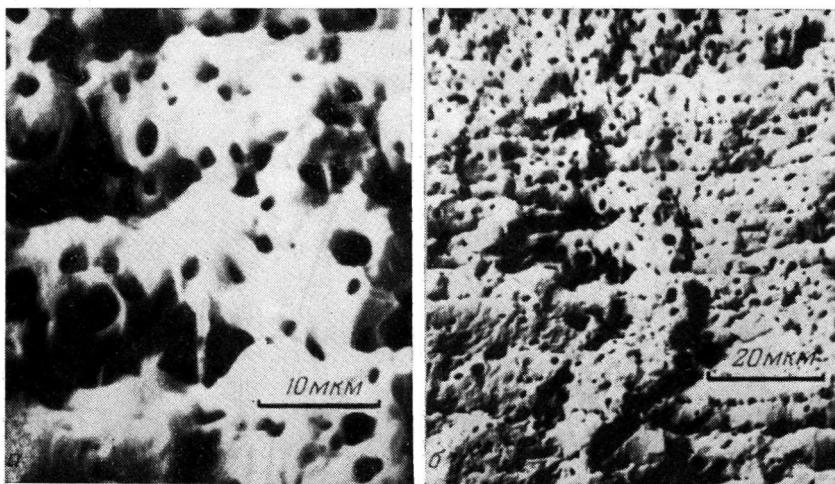


Рис. 7. Пористая структура ДСТ-30 (поверхность скола) после поглощения воды в течение 60 суток (а) и 10 месяцев (б) при 37°

ют процесс. Отставание кинетической кривой b'' от кривой b' , а также замедленное влагопоглощение при 37° , можно полагать, связано с ингибирующей способностью антиоксиданта.

Сложная форма кинетических кривых влагопоглощения (рис. 2) позволяет предполагать, что ответственными за кинетику влагопоглощения в полимерной матрице являются химические превращения. Не исключена также возможность ускорения химической реакции за счет блокирования антиоксиданта сорбированными на нем молекулами воды. Процесс сорбции сопровождается изменением окраски образцов, увеличением их жесткости и появлением внутри полостей, хорошо различимых уже в оптическом микроскопе после десорбции влаги. При десорбции воды в такой системе после многосуточного набухания прозрачность образцов постепенно возрастает. Однако она не достигает значения прозрачности исходных образцов, что связано, как показали электронно-микроскопические исследования, с образованием в полимерном материале пустот, трещин и каверн (рис. 7).

Особо следует остановиться на вопросе о гистерезисе сорбционно-десорбционных кривых (рис. 1). С формальной точки зрения появление такого гистерезиса следует рассматривать как результат концентрационной зависимости коэффициентов диффузии. Однако с нашей точки зрения этот эффект связан со спецификой процесса сорбции воды в блок-сополимерах и вызван различной величиной градиента химического потенциала, обусловленного наличием границ раздела и упругих деформаций в полимерной матрице. Действительно, при сорбции воды величина химического потенциала, определяющего величину потока, равна разнице между величиной градиента концентрации и градиента давления [12], возникающего при образовании и росте частиц новой фазы. В случае десорбции эти гра-

диенты складываются, что приводит, естественно, к увеличению потока. Таким образом, площадь, заключенная между сорбционной и десорбционной кривыми, равна удвоенной работе деформации и образования новых фаз в полимерной матрице.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
4 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Macromolec. Sci., B3, 611–767, 1969.
2. В. Г. Раевский, Э. А. Живова, Р. М. Васенин, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., A12, 10, 1970.
3. R. M. Barrer, J. A. Barrie, J. Polymer Sci., 23, 315, 1957.
4. H. Veith, Kolloid-Z., 152, 36, 1957.
5. H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsumoto, Trans. Faraday Soc., 56, 424, 1960.
6. R. Boyer, R. Spencer, J. Polymer Sci., 3, 97, 1948.
7. И. Я. Слоним, Оптика и спектроскопия, 8, 98, 1960.
8. К. Роджерс, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968, стр. 306.
9. Э. И. Семененко, Т. П. Комарова, А. Е. Чалых, М. А. Маркелов, Каучук и резина, 1973, № 8, 22.
10. D. J. Meier, J. Polymer Sci., C 26, 81, 1969.
11. Д. М. Скоров, А. И. Дашковский, В. Н. Москалец, В. К. Хижный, Новерхностная энергия твердых металлических фаз, Атомиздат, 1973.
12. Р. Хаазе, Термодинамика необратимых процессов, «Химия», 1968.
13. E. I. Semenenko, T. P. Komarova, A. E. Tschalych, M. A. Markelov, L. K. Ziwinskaja, Plaste und Kautschuk, 2, 172, 1975.