

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ПЛАСТИФИКАТОРОВ В ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА

*Чалых А. Е., Михайлов Ю. М., Алиев А. Д.,
Ильин М. И., Лотменцев Ю. М.*

В работах [1–4] показано, что исследование взаимодиффузии, определение фазового равновесия, оценка термодинамических параметров смещения в бинарных системах связаны с анализом распределения состава в пределах диффузионной зоны, возникающей при контактировании компонентов. Теоретические оценки показывают [5], что для корректного анализа диффузионной зоны инструментальными методами необходимо, чтобы ее размеры в 20–100 раз превосходили разрешающую способность метода регистрации. Однако применяемые в настоящее время в практике диффузионных исследований методы характеризуются сравнительно низкой локальностью и разрешением, что, естественно, ограничивает и температурный интервал исследования, и молекулярную массу диффузанта, требует длительного времени для проведения опыта [6]. Так, метод оптического клина характеризуется пространственным разрешением 20 $\mu\text{м}$, метод сканирующей ИК-спектроскопии – 90–100 $\mu\text{м}$, методы срезов и «стопок» – 50–100 $\mu\text{м}$ [6–8]. Вероятно, этим можно объяснить то, что основная масса исследований выполнена для полимерных матриц, находящихся в высокоэластическом состоянии и низкомолекулярных веществ (органических растворителей), для которых диффузионная зона необходимых размеров (несколько сот микрон) достигается в течение нескольких десятков минут.

Однако при исследовании диффузии в стеклообразных полимерах в системах полимер – олигомер и полимер – полимер протяженность диффузионной зоны не превышает 10–30 $\mu\text{м}$ [3, 4], что, естественно, делает невозможным получение кривых распределения концентрации по направлению диффузии с помощью перечисленных выше методов. Совершенно очевидно, что решение этой проблемы связано с применением и разработкой методов, обладающих высокой локальностью. В качестве такого метода может быть использован электронно-зондовой рентгеноспектральный микроанализ. Впервые его применение для изучения взаимодиффузии и фазового равновесия в полимер – полимерных системах описано в работах [3, 4].

Целью настоящей работы являлось рассмотрение некоторых методических аспектов применения электронно-зондового микроанализа для исследования диффузии пластификаторов в полимерах.

Метод основан на анализе характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого остро-сфокусированным электронным пучком [9]. Аппаратурно в используемой нами установке он реализован в виде электронного сканирующего микроскопа «ISM U3» или «Philips-500» в комбинации с рентгеновским спектрометром фирмы «Kevex» и «Edax». Применение спектрометра с энергетической дисперсией позволило значительно понизить параметры электронного пучка: величину тока до 10^{-10} а , ускоряющее напряжение – до 10 кэв, что свело к минимуму разрушающее воздействие электронного излучения на поверхность образца.

Локальность электронно-зондового микроанализа в общем случае определяется тем эффективным объемом, в котором происходит возбуждение характеристического рентгеновского излучения. Размер этой области для указанных выше режимов составляет 1,5–2,5 $\mu\text{м}$, что, как показано в работе [10], согласуется с данными по размерам регистрируемых фазовых границ недиффузионного происхождения. Таким образом, метод позволяет проводить элементарный анализ в пределах области диаметром 1,5–2,5 $\mu\text{м}$ и, сканируя ее вдоль диффузионной зоны по направлению диффузии, определять кривые распределения состава в области смешения компонентов. Одно из требований к диффузанту с точки зрения микроанализа состоит в том, чтобы

он содержал элемент, химически связанный с ним, и который бы отсутствовал в полимерной среде. В качестве таковых были использованы трикрезилфосфат (ТКФ), бис-(1,2-дигромпропил)фталат (ДБФ) и их смесь в соотношении 1:1. Диффузия осуществлялась из слоя пластификатора, нанесенного на поверхность полимерного образца (рис. 1). Температура проведения процесса 70–85°, время 2–4 час. После диффузационного отжига образцы резко охлаждали, срезали в направлении диффузии, на образовавшуюся поверхность напыляли слой углерода, затем проводили просмотр поверхности в сканирующем электронном микроскопе и микроанализ (рис. 1). Вре-

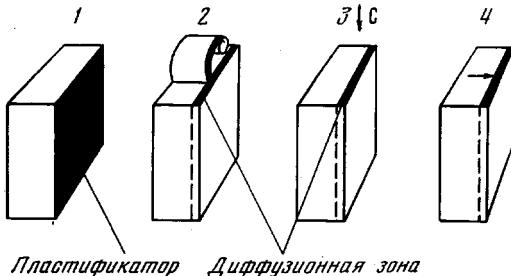


Рис. 1. Схема подготовки образцов и их исследования электронно-зондовым микроанализом

1 — нанесение слоя пластификатора на поверхность полимера и диффузионный отжиг системы, 2 — срез с помощью ультрамикротома, 3 — напыление углерода на поверхность среза, 4 — микроанализ

мя сканирования было выбрано таким образом, чтобы отношение интенсивности характеристического рентгеновского излучения линий к $K_{\alpha}P$ и $K_{\alpha}Br$ превышало интенсивность фона в 10 раз. Это обеспечивало относительную погрешность в определении концентрации пластификатора в области его малого содержания менее 3%. Срез проводили на ультрамикротоме «LKB».

Режим проведения диффузионного опыта был выбран таким образом, чтобы концентрация пластификатора в поверхностном слое полимера поддерживалась постоянной, а при охлаждении системы происходило стеклование диффузионной зоны. Предварительными измерениями было показано, что при $T_{\text{отж}} \leq T_c$ за время экспозиции 10 час. никаких изменений в распределении состава в диффузионной зоне не происходило.

На рис. 2 приведены типичные профили распределения интенсивности характеристического рентгеновского излучения в системе нитроцеллюлоза (НЦ) – ТКФ. На том же рисунке для сравнения представлена интерферограмма зоны взаиморастворения в этой же системе.

Кривые распределения $I-x$ (I — интенсивность характеристического рентгеновского излучения, x — расстояние) были использованы для построения концентрационных профилей. Для этого мы воспользовались калибровочной зависимостью, устанавливающей взаимосвязь интенсивности характеристического излучения с концентрацией данного элемента. Для построения такой зависимости были использованы пленки нитроцеллюлозы (12,6% азота) с различным содержанием ТКФ и бромированных эластомеров. Бромирование эластомеров, содержащих различное количество двойных связей, проводили в 10%-ном растворе в CCl_4 при комнатной температуре. Бромированный полимер переосаждали после завершения процесса этанолом. Методика приготовления образцов для просмотра в электронном микроскопе и микроанализа не отличалась от традиционной и описана выше. Полученная калибровочная зависимость приведена на рис. 3. Можно видеть, что между интенсивностью характеристического излучения и концентрацией имеет место линейная зависимость, которая и была использована при построении диффузионных профилей (рис. 2, ε). В случае применения интерференции (рис. 2, ε) область составов, относящаяся к оптической границе [6], которая выглядит в виде черной полосы, остается нерасшифрованной с точки зрения распределения в ней состава системы, тогда как данные электронно-зондового анализа демонстрируют детали концентрационного распределения имен-

но в этой области составов. Можно видеть, что при диффузии в стеклообразный полимер мы можем выделить три области: А — очень малых содержаний пластификатора ($T < T_c$), В — область, в пределах которой начинается расстекловывание системы ($T \approx T_c$) и С — при $T > T_c$. Идентификация области нами выполнена с использованием концентрационной зависимости температуры стеклования. Фиксируя изменение концентрационного профиля диффузанта во времени, можно с помощью традиционного метода Матано-Больцмана [6] рассчитать коэффициенты взаимодиф-

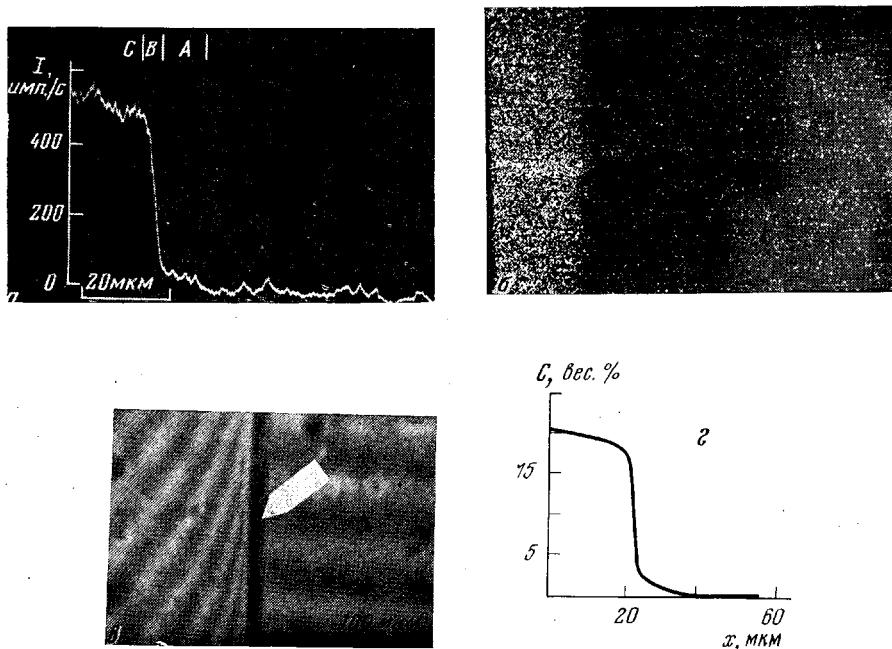


Рис. 2. Зависимость характеристического рентгеновского излучения по K_αP в системе нитроцеллюлоза — ТКФ (75°, 60 мин.) (а), микрофотография среза в рентгеновых лучах (б), интерферограмма (в) и концентрационный профиль распределения ТКФ (г)

фузии и их зависимость от концентрации. Рассчитанные таким образом коэффициенты диффузии в области составов, находящихся в стеклообразном состоянии, приведены на рис. 4.

Электронно-зондовый микроанализ позволяет исследовать последовательную, параллельную и встречную диффузию нескольких веществ, если в их молекулах содержатся различные химические элементы, доступные для микроанализа. В качестве иллюстрации на рис. 5 представлены концентрационные профили для диффундирующих параллельно ТКФ и ДБФ в нитроцеллюлозу. Видно, что они диффундируют практически с одинаковой скоростью, что, вероятно, связано со стеклообразным состоянием полимерной матрицы.

Область объектов исследования может быть значительно расширена, если использовать методику дополнительного контрастирования [3, 4]. В этом случае к описанной выше схеме между стадией среза образца и напылением проводящего слоя должна проводиться операция контрастирования. Диффузант в этом случае должен иметь реакционноспособные группы, по которым могут присоединяться химически активные агенты. Например, бром, иод, четырехокись осмия — для двойных связей. В качестве примера на рис. 6 приведена кривая распределения диффундирующего в полистирол диаллилфталата (ДАФ). В заключение следует

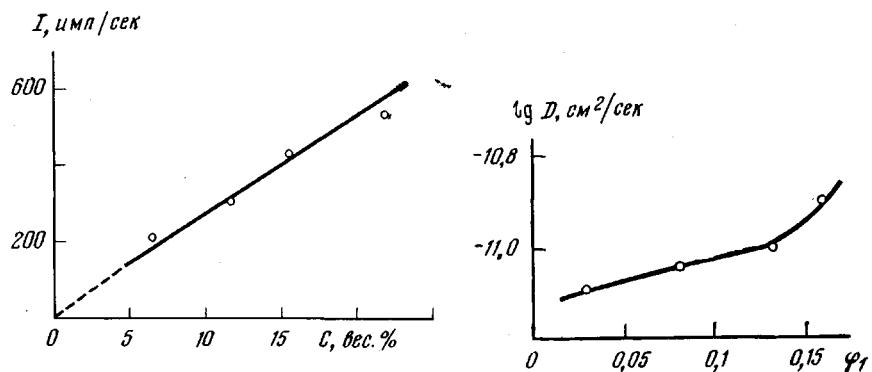


Рис. 3

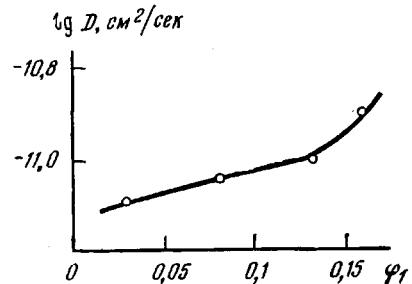


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость интенсивности характеристического рентгеновского излучения по $K_{\alpha}P$ от содержания ТКФ в матрице нитроцеллюлозы

Рис. 4. Зависимость коэффициентов взаимной диффузии от состава системы нитроцеллюлоза – ТКФ при 75° (φ_1 – об. доля ТКФ)

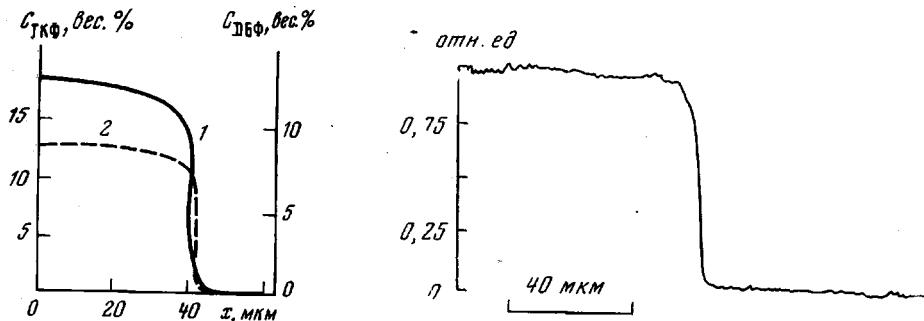


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Распределение концентрации параллельно диффундирующих в нитроцеллюлозу ДБФ (1) и ТКФ (2), 75° , 200 мин.

Рис. 6. Зависимость характеристического рентгеновского излучения по $K_{\alpha}Br$ в зоне диффузии ДАФ в полистирол 65°

отметить, что условия проведения микроанализа, разрешающая способность метода, химическая и радиационная стабильность образца, накладывают ограничения на области применения метода для исследования диффузии пластификаторов в полимерах. Кроме того, необходимо отметить, что пластификаторы должны иметь давление паров не выше 10^{-3} – 10^{-4} тор и не удаляться из образца в течение времени препарирования и просмотра. Другим существенным требованием метода к исследуемым объектам является отсутствие миграции пластификатора под действием электронного пучка.

Институт физической химии АН СССР
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
19 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чалых, Докторская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1975.
2. А. Е. Чалых, Н. Н. Авдеев, Л. А. Берлин, С. М. Межиковский, Докл. АН СССР, 238, 893, 1978.
3. И. Н. Сапожникова, А. Е. Чалых, А. Д. Алиев. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по диффузионным явлениям в полимерах, Рига, 1977, ч. 1, стр. 94.
4. А. Е. Чалых, И. Н. Сапожникова, А. Д. Алиев, Докл. АН СССР, 238, 1141, 1978.
5. И. Б. Боровский, Процессы взаимной диффузии в сплавах, «Наука», 1973, стр. 359.

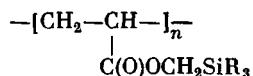
6. А. Е. Чалых, Новое в физико-химических методах исследования полимеров, «Знание», 1975, № 8.
 7. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 238.
 8. J. Crank, G. S. Park, Diffusion in Polymers, London — New York, 1968, s. 1.
 9. И. Б. Боровский, Электронно-зондовый микронализ, «Мир», 1974, стр. 260.
 10. А. Д. Алиев, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по диффузионным явлениям в полимерах, Рига, 1977, ч. I, стр. 7.

УДК 541.64:536.495

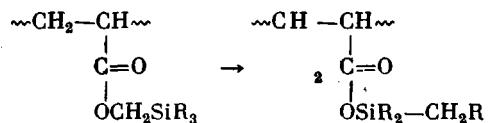
ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД НЕКОТОРЫХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ

*Терман Л. М., Чудакова В. А., Костриков И. Н.,
Косолапова И. Г.*

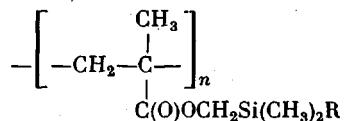
Ранее нами было показано [1], что в процессе пиролиза кремнийсодержащих полиакрилатов



одним из основных продуктов реакции является дисилоксан $[\text{R}_2(\text{RCH}_2)\text{Si}]_2\text{O}$, отщеплению которого предшествует перегруппировка в боковых сложноэфирных группах



Можно было ожидать, что протекание перегруппировки при нагревании аналогичных полиметакрилатов



приведет к образованию в процессе деструкции двух типов мономеров, содержащих в спиртовой части группы $-\text{OCH}_2\text{SiR}_3$ и $-\text{OSi}(\text{CH}_2\text{R})\text{R}_2$. Наличие второго мономера могло бы служить прямым доказательством протекания перегруппировки в сложноэфирных группах кремнийсодержащих акриловых полимеров. Нами изучен термический распад указанных полиметакрилатов, где $\text{R}=\text{Me(I)}$ или Ph(II) . На рис. 1 представлены хроматограммы жидких продуктов распада гомополимеров I и II. Для идентификации этих продуктов нами были синтезированы предполагаемые соединения: исходные кремнийсодержащие метакрилаты, диметилэтил- и диметилбензилсилиметакрилаты, а также тетраметил-диэтил- и тетраметилдибензилдисилоксаны. Используя их в качестве хроматографических подсадок, мы определили, что обозначенные на рис. 1 пики соответствуют исходному (a), перегруппированному метакрилату (б) и дисилоксану (в). В табл. 1 представлен баланс продуктов термического распада кремнийсодержащих полиметакрилатов I и II при 300° в течение 1 часа.