

УДК 541.64:532.72:539.2

**ДИФФУЗИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПРИВИТЫЕ
БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ
И ИХ СТРУКТУРА**

Чалых А. Е., Тимофеева В. Ф., Рябчикова Г. Г.,
Матвеев В. В., Алиев А. Д.

Методами электронной микроскопии и электронно-зондового микролиза изучена макро- и микроструктура бутадиен-стирольного блок-сополимера, модифицированного радиационной прививкой ПАН. В результате прививки образуется двухслойная система. При этом привитой полимер находится в ПС- и полибутидановой фазах блок-сополимера, а также выделяется в виде отдельной фазы. Определены коэффициенты диффузии акрилонитрила в пленки блок-сополимера и трансформаторного масла в саженаполненный блок-сополимер. Образование привитого полимерного слоя приводит к повышению устойчивости модифицированного блок-сополимера в технических маслах и мономерах.

Среди методов модификации полимеров особое место занимает радиационная прививочная полимеризация [1–4]. Изменяя условия проведения процесса прививки, можно локализовать процесс формирования привитого полимера на поверхности подложки, в ее объеме, либо задавать тот или иной концентрационный градиент [5]. Характер распределения привитого полимера определяет механические, физико-химические свойства материала, в частности его химическую стойкость.

Особый интерес представляет применение метода радиационно-химической прививки для направленного изменения сорбционно-диффузионных свойств материалов, например бутадиен-стирольных блок-сополимеров (СБС), находящихся в контакте со средами, которые вызывают значительное их набухание или растворение. К таким средам относятся предельные углеводороды в частности трансформаторное масло (ТМ) (типичный пластификатор СБС).

Очевидно, решить эту задачу можно, модифицируя поверхностный слой полимеров прививочной полимеризацией мономеров, гомополимеры которых характеризуются малой диффузионной проницаемостью и низкой сорбционной емкостью по отношению к компонентам внешней среды. Для этой цели возможно использование акриловых мономеров, например акрилонитрила (АН).

Цель настоящей работы — изучение влияния привитого полимерного слоя ПАН на диффузионно-сорбционные свойства СБС и характера распределения привитого полимера по глубине и поверхности подложки.

Исследовали пленки СБС с содержанием ПС 30 вес. %, $M=2.2 \cdot 10^5$ и полученные на их основе саженаполненные композиции (содержание сажи 10 вес. %).

Радиационно-химическую прививочную полимеризацию АН осуществляли прямым жидкокристаллическим способом при облучении материала, предварительно набухшего в растворе мономера в ацетоне. Облучение проводили ускоренными электронами с энергией 0,8 МэВ. Привитые пленки содержали от 2 до 20 вес. % привитого ПАН, саженаполненные образцы — от 0,3 до 7,0 вес. % ПАН. В качестве диффузантов использовали мономер АН и ТМ.

Диффузию АН в модифицированный СБС изучали весовым методом с использованием интегральной методики проведения процесса сорбции. Изменение веса образца определяли на вакуумных весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительностью 0,7 мг/мм. Измерения проводили на пленках толщиной 200–300 мкм. Коэффициенты диффузии рассчитывали по начальным D_n и конечным D_k участкам

кривой сорбции по уравнениям [6]

$$M_t/M_\infty = 4/l(D_B t/\pi)^{1/2} \quad (1)$$

$$\ln(1-M_t/M_\infty) = \ln^2/\pi^2 - D_B \pi^2 t/l^2, \quad (2)$$

где M_t и M_∞ – количества АН, сорбированные пленкой толщиной l к моменту времени t и в состоянии сорбционного равновесия соответственно.

Кинетику набухания в системе привитой блок-сополимер – ТМ исследовали с помощью вертикального оптиметра ИЗВ-2, который позволяет определять изменение линейных размеров образца с точностью $\pm 0,3$ мкм [7].

Структуру СБС, модифицированного радиационной прививкой ПАН, исследовали методами электронно-зондового рентгеноспектрального микронализма и просвечивающей электронной микроскопии. Для определения распределения ПАН в привитом слое подложки поверхность поперечного среза СБС контрастировали при комнатной температуре бромом. Длительность контрастирования 2 мин. О распределении привитого полимера судили по изменению интенсивности линии K_{α} характеристического рентгеновского излучения брома. Съемку проводили при ускоряющем напряжении 12 кВ.

Структуру поверхностного слоя привитого СБС изучали методом одноступенчатых угольно-платиновых реплик. Для выявления надмолекулярной фазовой организации привитого СБС использовали метод структурного травления в плазме высокочастотного кислородного разряда [8, 9]. Просмотр образцов проводили в сканирующем электронном микроскопе JSM-U3 и просвечивающем микроскопе EM-301.

На рис. 1 приведены типичные концентрационные профили, характеризующие распределение привитого ПАН по сечению образца СБС. Можно видеть, что привитой полимер при использованной методике проведения прививочной полимеризации распределяется в небольшом по толщине приповерхностном слое, размер которого зависит от условий облучения и времени набухания пленок СБС в АН. Наблюдения показали, что при одинаковых условиях облучения размеры привитого слоя тем больше, чем больше время набухания. При этом концентрация ПАН на поверхности образца практически постоянна. Если время предварительного набухания пленок СБС в растворе мономера одно и то же, то распределение концентрации ПАН по толщине подложки определяется мощностью дозы и временем облучения. Как видно из рис. 1, чем больше мощность дозы (кривая 2), тем выше концентрация ПАН в приповерхностном слое и распределение привитого полимера по координате диффузии более резкое. При меньшей мощности дозы (кривая 1) концентрация ПАН в приповерхностном слое снижается, концентрационный профиль становится растянутым и размеры его увеличиваются.

Если метод электронно-зондового рентгеноспектрального микронализма дает информацию о макроскопических характеристиках привитого СБС, т. е. размерах и распределении привитого слоя, то данные электронной просвечивающей микроскопии позволяют уточнить фазовое состояние привитого ПАН и его распределение между структурными элементами блок-сополимера. СБС представляет собой двухфазную систему, дисперсной фазой которой являются домены ПС (размером до 20 нм) [9]. Распределение частиц дисперсной фазы по размерам представлено на рис. 2, а расстояний между ними – на рис. 3. Там же представлены данные о структуре привитого СБС.

Введение радиационно-привитого ПАН в состав СБС приводит к значительному изменению параметров его фазовой структуры. Прежде всего в приповерхностном привитом слое, содержание ПАН в котором изменяется от 2 до 20 вес. %, увеличивается доля дисперсной фазы с 30 до 50 %. Во-вторых, кривые распределения частиц по размерам в этом слое (рис. 2) более асимметричны, чем в немодифицированном СБС, и сдвинуты в область больших размеров. Асимметрия кривых вызвана появлением в приповерхностном слое новых частиц достаточно крупных размеров (до 100 нм). В-третьих, в привитом слое несколько увеличиваются расстояния между центрами доменов дисперсной фазы (рис. 3). Полагаем, что эти изменения фазовой структуры привитого слоя происходят по нескольким причинам, связанным с распределением мономера в СБС и кинетикой фазовых превращений.

Если принять, что смещение кривых распределения частиц по размерам и изменение расстояний между частицами после прививки обусловле-

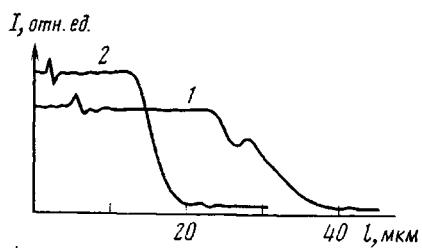


Рис. 1

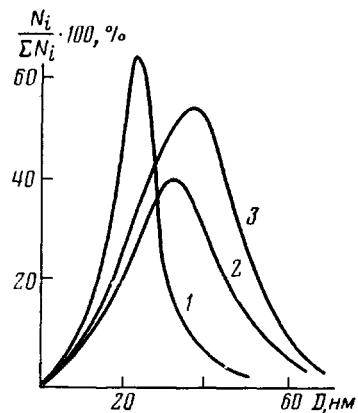


Рис. 2

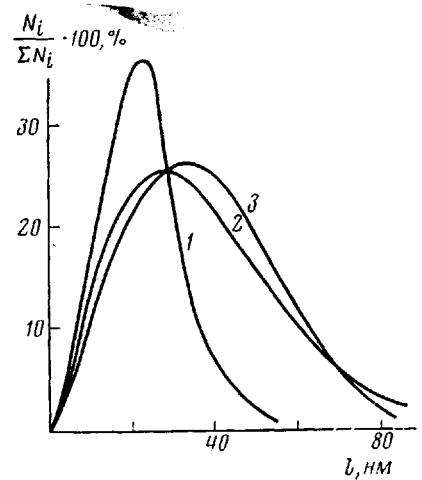


Рис. 3

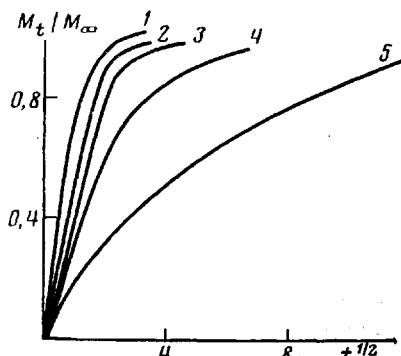


Рис. 4

Рис. 1. Диффузионные профили распределения привитого ПАН по сечению СБС при мощности дозы 50 (1) и 100 Гр/с (2)

Рис. 2. Распределение частиц дисперсной фазы по размерам в СБС (1), СБС с 6,3% ПАН (2), СБС с 11,2% ПАН (3)

Рис. 3. Распределение расстояний между частицами дисперсной фазы в СБС (1), СБС с 6,3% ПАН (2), СБС с 11,2% ПАН (3)

Рис. 4. Кинетические кривые сорбции АН блок-сополимером СБС с привитым ПАН. Содержание ПАН 0 (1); 6,2 (2); 8,1 (3); 11,9 (4) и 19,4% (5)

но набуханием фаз ПС и полибутидиена (ПБ) в АН, можно оценить долю ПАН, находящегося в фазах ПС и ПБ. Оценки показывают, что в фазе ПС находится ~30% привитого ПАН, в фазе ПБ ~50% а выделившийся в виде отдельных образований ПАН составляет ~20%. Поскольку растворимость полимеров друг в друге в значительной степени определяется ММ компонентов, можно полагать, что в виде отдельных фазовых образований сегрегированы частицы ПАН, имеющие наибольшую ММ. Полученные результаты находятся в хорошей корреляции с данными, опубликованными нами ранее [10] по сорбции и диффузии АН в блок-сополимеры ПБ и ПС различного состава. Было показано, что АН при взаимодействии с таким блок-сополимером распределяется как в фазе ПС, так и ПБ.

Таким образом, структуру привитых СБС можно представить в макромасштабе в виде двухслойной системы. На поверхности пленки по обе ее стороны находится слой привитого ПАН, распределенного в фазе ПС, в фазе ПБ и в виде отдельной фазы. Средний слой представляет собой чистый блок-сополимер. Между ними находится диффузионная зона, в которой

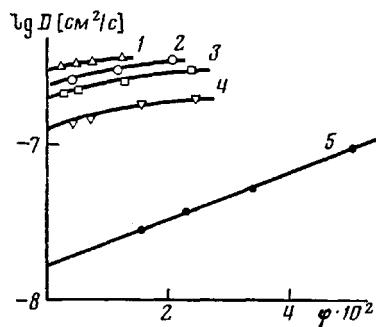


Рис. 5

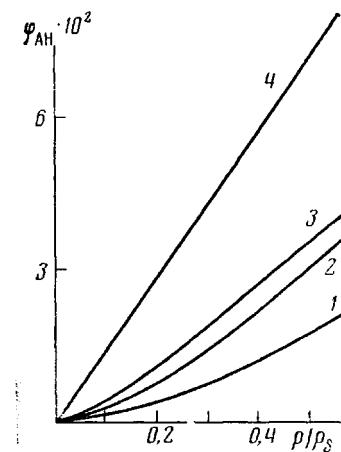


Рис. 6

Рис. 5. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии АН при 298 К в СБС с привитым ПАН. Содержание ПАН 1,9 (1); 6,2 (2); 8,1 (3); 11,9 (4) и 19,4% (5)

Рис. 6. Изотермы сорбции АН блок-сополимером СБС с привитым ПАН. Содержание ПАН 1,9 (1); 6,2 (2); 11,9 (3) и 19,4% (4)

плавно изменяется концентрация ПАН. Размеры привитого слоя изменяются от 30 до 90 мкм в зависимости от содержания привитого полимера и существенно ниже, чем толщина всего образца СБС.

На рис. 4 приведены кинетические кривые сорбции АН привитыми образцами СБС. Для сравнения там же приведены данные для чистого СБС. При малой степени прививки (<10 вес. %) наблюдается типичная фиксовская сорбция, а коэффициенты диффузии, рассчитанные на начальных и конечных участках, совпадают друг с другом. При больших же содержаниях привитого полимера наблюдается отклонение от фикновского характера сорбции. Кинетика диффузии псевдонармальная, со слабо выраженной S-образностью, т. е. $D_n \gg D_k$. Такой характер кинетики сорбции наблюдается при всех степенях прививки >11 вес. %.

Для первой серии опытов, где наблюдается фиксовская сорбция, соотношение между размерами привитого слоя и толщиной образца 1:10, при степенях прививки >11 вес. % оно составляет от 1:6 до 1:4. Это означает, что при малой толщине привитого слоя существенного влияния на характер установления сорбционного равновесия он не оказывает, а регулирует лишь величину диффузионного потока, проникающего через поверхность внутрь полимерной пленки. Если рассчитать по начальным участкам кривых сорбции величину коэффициентов диффузии при различных степенях прививки (рис. 5), то она постепенно уменьшится по мере увеличения содержания привитого полимера. При этом угол наклона кривой, характеризующей пластифицирующую способность диффузанта по отношению к полимерной матрице, меняется мало, т. е. основной вклад в кинетику диффузионного переноса вносит снижение доступного для переноса свободного объема.

Судя по изотермам сорбции (рис. 6) растворимость АН в привитых образцах СБС возрастает по мере увеличения степени прививки. Если принять, что поверхностный привитой слой не представляет собой большого диффузионного сопротивления для молекул АН, то диффузию в привитой системе можно рассматривать как суперпозицию потока, прошедшего через тонкую привитую пленку образца, в которой установился сравнительно небольшой диффузионный градиент, и потока который поглощается ядром модифицированной пленки СБС.

Величина потока АН P составляет DS , где S – растворимость.

Поскольку D несколько снижается, а S несколько возрастает, эти изменения частично компенсируют друг друга. Объяснить этот эффект можно и с других позиций. Имеется двухфазная дисперсная система, сущест-

венной особенностью которой является наличие двух времен диффузионной релаксации [9]: времени $T = \Gamma L^2 / D_1$ – характеризующего установление равновесия в дисперсионной среде (в нашем случае – в чистом СБС) и $\tau = r^2 / D_2$ – в дисперсной фазе (в нашем случае – в привитом слое). Здесь L и r – размеры образца и фазового образования; D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии в дисперсионной среде и дисперсной фазе (привитом слое); Γ – константа Генри суммарной изотермы сорбции.

В зависимости от соотношения между T и τ могут реализоваться три случая: $T \gg \tau$ (скорость сорбции определяется переносом в дисперсионной среде); $T \ll \tau$ (в этом случае кинетика сорбции определяется диффузией в дисперсной фазе); $T \approx \tau$ (промежуточный случай). В области малых степеней прививки реализуется первый случай, и диффузионные свойства системы характеризуются одним макроскопическим коэффициентом диффузии D_1 . Поэтому поведение кинетических кривых подчиняется классическим закономерностям. При переходе к большим степеням прививки изменение характера кинетики сорбции означает, что диффузионное сопротивление поверхности слоя существенно возрастает, и процессом установления сорбционного равновесия в этом случае пренебречь нельзя. В таких системах наблюдается промежуточный случай с чем связан псевдо нормальный характер кинетических кривых сорбции. В этом случае для описания кинетики сорбции используется уравнение [11]

$$\frac{M(t)}{l_c} = 2 \left(\frac{D_1 t}{\pi l^2} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{2\alpha}{1-\alpha} \right) - \frac{4\alpha}{(1-\alpha)^2}, \quad (3)$$

где $\alpha = \frac{1-\omega}{1+\omega}$; $\omega = \sqrt{D_1/D_2}$; D_1 – коэффициент диффузии сорбата в привитом слое; D_2 – коэффициент диффузии сорбата в СБС.

По литературным данным, величина коэффициента диффузии АН в ПАН составляет $1,6 \cdot 10^{-9}$ см²/с [4], т. е. существенно меньше, чем D_2 , величина которого равна $2,2 \cdot 10^{-7}$ см²/с [10]. Это означает, что уравнение (3) на начальном участке кинетической кривой несет информацию о кинетике установления сорбционного равновесия в поверхностном слое, т. е. о D_1 . Рассчитанные таким образом величины D_1 равны $1,3 \cdot 10^{-7}$ см²/с для 11,9% ПАН и $1,6 \cdot 10^{-8}$ см²/с для 19,4% ПАН. Величина этого коэффициента диффузии занимает промежуточное положение между коэффициентами диффузии в СБС и ПАН. Если исходить из полученной нами информации о структуре СБС, с одной стороны, и о константах диффузии АН в ПАН и СБС, с другой, то снижение D_1 по сравнению с D_2 при рациональной прививке следует рассматривать как происходящее под влиянием двух факторов: во-первых, как следствие небольшого увеличения трансляционного пути диффундирующих молекул при увеличении содержания дисперсной фазы, и, во-вторых, из-за снижения сегментальной подвижности (роста количества сшивок) с увеличением дозы облучения. Считаем, что большой эффект в изменении D_1 связан со вторым вкладом.

При переходе к диффузантам типа предельных углеводородов (ТМ) эффекты, полученные на системе АН–СБС, повторяются, т. е. снижается скорость установления сорбционного равновесия с увеличением содержания привитого полимера; наблюдается переход к псевдо нормальному кинетике сорбции. Но в отличие от АН растворимость ТМ в модифицированном СБС уменьшается по мере роста содержания привитого ПАН, что, в свою очередь, приводит к резкому снижению диффузионного потока, проникающего в ядро образца через слой привитого полимера. В данном случае коэффициент диффузии и растворимость изменяются в одном направлении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Китаев К. Н., Ковалев Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1742.
2. Курilenko A. I., Якимцов В. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1107.
3. Здольникова Г. В., Рябчикова Г. Г., Глазунов П. Я., Власов П. В., Спицын В. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 4, с. 617.

4. Красногоров А. И., Табалин Е. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 450.
5. Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Китаев К. Н., Ковалев Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 842.
6. Чалых А. Е., Улин В. И., Золотарев П. П., Авгонов А., Алиев А. Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 4, с. 735.
7. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, с. 267.
8. Чалых А. Е., Петрова И. И., Щипачева Н. А., Евко Э. И., Лукьянович В. М. Журн. физ. химии, 1972, т. 46, № 7, с. 1775.
9. Петрова И. И., Чалых А. Е., Лукьянович В. М., Авгонов А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1421.
10. Тимофеева В. Ф., Рябчикова Г. Г., Чалых А. Е. В кн.: Диффузионные явления в полимерах: Тез. докл. III Всесоюз. конф. Рига: Риж. политех. ин-т, 1977, с. 129.
11. Райченко А. И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наук. думка, 1981, с. 395.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
20.III.1985

DIFFUSION OF LOW-MOLECULAR COMPOUNDS INTO GRAFT BUTADIENE-STYRENE BLOCK COPOLYMERS AND THEIR STRUCTURE

**Chalykh A. Ye., Timofeeva V. F., Ryabchikova G. G.,
Matveev V. V., Aliev A. D.**

S u m m a r y

Macro- and microstructure of butadiene-styrene block copolymer modified by radiation-induced grafting of PAN has been studied by electron microscopy and electron-probe microanalysis methods. As a result of grafting the two-layer system is formed where the grafted polymer is both in PS- and polybutadiene phases of block copolymer and is separated as an individual phase. The coefficients of diffusion of acrylonitrile into the films of block copolymer and of transformer oil into the carbon-black-filled block copolymer have been determined. The formation of grafted polymer layer results in enhancing of stability of modified block copolymer in technical oils and monomers.