

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. А. Ф. Ефремкин, В. Б. Иванов, А. П. Романюк,
В. В. Шибанов

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИЕНСТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОНОМЕРАМИ

При фотохимической модификации диенстирольных блок-сополимеров полимеризация диметакрилового эфира этиленгликоля протекает преимущественно в ПС-доменах. Фазовая селективность фотопроцесса обусловлена концентрированием мономера в ПС-фазе. Изучены закономерности диффузии нитроксильных радикалов и мономеров в смесях полимеров и мономеров, а также в фотохимически модифицированных материалах. Оценены коэффициенты вращательной и трансляционной диффузии добавок в эластомерной и жесткой фазе.

В связи с широким применением смесей диенстирольных термоэластопластов (ТЭП) с мономерами в качестве светочувствительных материалов для получения гибких печатных форм [1] важно знать их структуру, определяющую физико-химические и механические свойства до и после экспонирования, а также репродукционно-графические характеристики материала. Необходимы также количественные данные о распределении и диффузии низкомолекулярных добавок в модифицированных ТЭП, определяющие технологические режимы изготовления и переработки фотополимеризующихся материалов и их эксплуатационные характеристики. Сложность анализа этих систем в значительной мере обусловлена их микрогетерогенностью, сохраняющейся даже при введении довольно больших количеств мономеров [2].

Ранее было показано, что подходящими фазочувствительными зондами являются стабильные нитроксильные радикалы (НР), поскольку методом ЭПР удается детально проанализировать их распределение и изучить диффузию раздельно в эластомерной и полистирольной фазах [3]. Наиболее важным для фотохимии полимеров результатом работы [3] было доказательство возможности селективного фотопревращения НР в полидиеновой фазе ТЭП. Цель данной работы — изучение с помощью парамагнитных зондов структуры модифицированных мономерами ТЭП и кинетики массопереноса в таких материалах, а также разработка системы, позволяющей селективно осуществить фотопроцесс в ПС-фазе ТЭП.

Трехблочные бутадиен- или изопренстирольные ТЭП марки ДСТ-30, ДСТ-50, ИСТ-20 и ИСТ-30 опытного производства Воронежского филиала ВНИИСК с $M \approx 100\ 000$ (ДСТ-30, ИСТ-20 и ИСТ-30) и 72 000 (ДСТ-50) с содержанием связанного стирола 28 (ДСТ-30 и ИСТ-30), 45 (ДСТ-50) или 20% (ИСТ-20), а также ПС, полученный анионной полимеризацией с $M \approx 25\ 000$ и СКИ-ЗС с $M \approx 10^6$, очищали трехкратным переосаждением этанолом из растворов в бензоле. Акрилатные мономеры (монометакриловый (МЭГ) и диметакриловый эфир этиленгликоля (ДМЭГ)) перегоняли при пониженном давлении. 2,2,6,6-Тетраметилпиперидил-1-оксид (НР-1) очищали сублимацией; дibenзоил, ацетат бензоина и 2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксициперидил-1-оксид (НР-2) — перекристаллизацией из этанола, а 3-бром-4-метоксикарбонил-2,2,5,5-Д³-пирролил-1-оксид (НР-3) — из хлороформа.

Пленки толщиной 80–120 мкм готовили путем медленного испарения растворителя при комнатной температуре из раствора полимера в хлороформе, нанесенного на целлофановую подложку, которую затем отслаивали водой. Время высушивания пленки составляло 20–30 ч, что в соответствии с имеющимися данными [3] обеспечивает полное удаление растворителя. Дополнительным критерием полноты удаления растворителя служило постоянство формы спектров ЭПР нитроксильных радикалов. Необходимые добавки вводили в раствор полимера.

Для проведения фотополимеризации пленку облучали в вакууме светом лампы ДРШ-1000 со светофильтрами БС-4 ($\lambda > 280$ нм) или УФС-6 и БС-6 ($\lambda = 365$ нм). За превращением мономера следили по уменьшению интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах при 940 и 1290 cm^{-1} .

При изучении трансляционной (поступательной) диффузии мономера и НР свободные пленки или пленки, нанесенные на кварцевые подложки, помещали в воздушный поток, скорость которого была выбрана таким образом, чтобы кинетика убыли добавки не зависела от расхода воздуха. За расходованием НР следили по уменьшению интенсивности сигналов ЭПР, а мономера – полос поглощения при 940, 1290 и 1710 cm^{-1} в ИК-спектрах. Диффузию НР-1 изучали и сорбционным методом, выдерживая пленки в закрытой ампуле над кристаллами НР [3, 4]. Коэффициенты трансляционной диффузии в эластомерной фазе рассчитывали по сорбционным данным по формуле

$$[\text{M}]_t / [\text{M}]_\infty = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} [8/(2n+1)^2\pi^2] \exp[-D(2n+1)^2\pi^2 t / 4l^2],$$

по десорбционным данным – по формуле

$$[\text{M}]_t / [\text{M}]_0 = \sum_{n=1}^{\infty} [8/(2n+1)^2\pi^2] \exp[-D(2n+1)^2\pi^2 t / 4l^2],$$

а в модифицированных ПС-доменах – по формуле

$$[\text{M}]_t / [\text{M}]_0 = \sum_{n=1}^{\infty} (6/n\pi^2) \exp(-Dn^2\pi^2 t / R^2),$$

где D – коэффициент трансляционной диффузии; t – время; $2l$ – толщина пленки; R – радиус домена; $[\text{M}]_t$, $[\text{M}]_0$ и $[\text{M}]_\infty$ – количество мономера или НР в момент времени t , в начале процесса или при $t \rightarrow \infty$ соответственно [5].

Частоту вращения НР в эластомерной фазе модифицированного ТЭП, необходимую для расчета коэффициентов вращательной диффузии, определяли по уравнению

$$\nu = 1,2 \cdot 10^{10} / [(\sqrt{h(+1)/h(-1)} - 1) \Delta H(+1)],$$

где $h(+1)$ и $h(-1)$ – амплитуды линий при низком и высоком значении напряженности поля H , а $\Delta H(+1)$ – ширина линии при низком H [4].

Спектры поглощения образцов в ИК-области регистрировали с помощью спектрофотометра «Specord IR-75» в УФ- и видимой области – «Specord UV-VIS», а спектры ЭПР – с помощью спектрометров ЭПР-В и «Bruker 220D».

При введении ДМЭГ, хорошо совмещающегося с ТЭП [2, 5], уже при небольших концентрациях мономера видны резкие изменения спектров НР в ДСТ-50 (рис. 1), свидетельствующие о значительной пластификации ПС-фазы. Так как при тех же концентрациях ДМЭГ спектры НР в блочном ПС и в СКИ меняются мало, полученные данные, как и результаты проведенного ранее исследования методом ЯМР [6], свидетельствуют о преимущественной пластификации ПС-фазы, что, по-видимому, по крайней мере частично обусловлено концентрированием ДМЭГ в ПС-фазе ТЭП. Качественное различие свойств смесей ДМЭГ с ДСТ-50 и ПС наблюдали также при изучении насыщения спектров ЭПР по мере увеличения мощности СВЧ. В то время как в ДСТ-50 насыщение снижалось, в ПС оно увеличивалось с ростом концентрации ДМЭГ, что также может быть связано с чрезвычайно сильной пластификацией ПС-доменов в ДСТ-50. В качестве количественной меры пластификации ПС-доменов можно использовать относительную долю жестких участков, рассчитываемую по уменьшению интенсивности сигналов ЭПР для НР в ПС-фазе (рис. 1).

Как показано на рис. 2, содержание жестких участков при введении ДМЭГ в ДСТ-50 сначала снижается резко, а затем более плавно. Аналогичные результаты получены и при использовании в качестве парамагнитного зонда НР-1, а также в ТЭП другой природы (ИСТ-30). Данное явление нельзя объяснить изменением распределения НР между ПС и пластифицированной эластомерной фазой, так как специальными экспериментами было показано, что ДМЭГ в концентрации вплоть до 20%, не влияет на определяемую спектрофотометрически растворимость НР-2 в

Таблица 1

Трансляционная и вращательная подвижность НР в ТЭП, содержащих мономеры

ТЭП	НР	Мономер	Концен-трация мономе-ра, %	$v_B \cdot 10^{-9}$, с ⁻¹	$D_B \cdot 10^{-9}$, с ⁻¹	$D_T^* \cdot 10^6$, см ² /с	
						вычи-слено	найдено
ИСТ-30	НР-1	—	—	5,0	0,83	2,4	1,4
ИСТ-30	НР-1	ДМЭГ	5	8,3	1,4	6,9	4,3
ИСТ-30	НР-1	ДМЭГ	10	9,8	1,6	9,7	6,0
ИСТ-30	НР-1	ДМЭГ	20	12	2,0	15	7,7
ДСТ-30	НР-1	ДМЭГ	20	—	—	—	8
ДСТ-30	НР-1	ДМЭГ	40	—	—	—	12
ИСТ-30	НР-2	—	—	—	—	—	1,4
ИСТ-20	НР-2	МЭГ	30	—	—	—	0,4

* Рассчитано по соотношению $D_T = v\alpha D_B^\beta$ при использовании эмпирических значений $\lg \alpha = -25,5$, $\beta = 2,05$ [5], $v = 2,5$ [3, 7, 8], $D_B = v_B/6$. Определено по начальным участкам десорбции (для ИСТ-30 и ИСТ-20) или сорбции (для ДСТ-30).

СКИ. Поскольку форма спектров ЭПР свидетельствует о преобладании областей с низкой (ПС-фаза) и средней молекулярной подвижностью (полидиеновая фаза и пластифицированная ПС-фаза (рис. 1), можно предположить, что аномально сильное влияние ДМЭГ обусловлено его концентрированием в приграничных областях доменов, где концентрируются и НР, вытесняемые из объема доменов при стекловании ПС-блоков.

В табл. 1 даны рассчитанные по спектрам ЭПР [4] частоты вращения и коэффициенты вращательной и трансляционной диффузии НР-1 в областях с относительно высокой молекулярной подвижностью ИСТ-30, содержащего различные концентрации ДМЭГ. Там же приведены экспериментальные данные, полученные по начальным участкам кинетических кривых десорбции НР, когда потери мономера вследствие его десорбции достаточно малы. Видно хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными значениями. Имеющееся небольшое (в 1,5–2 раза) различие обусловлено в первую очередь тем, что параметры α и β , использованные при расчетах, определены для каучуков, имеющих более высокую, по сравнению с ТЭП, молекулярную подвижность.

Хорошее совпадение расчетов по форме спектров с экспериментальными значениями свидетельствует в первую очередь о «хорошем», т. е. осуществляющемся без образования отдельной фазы, совмещении ДМЭГ с полимером. Увеличение коэффициентов диффузии при введении ДМЭГ в ИСТ-30 и ДСТ-30 (табл. 1) представляется вполне естественным, поскольку это обусловлено пластифицирующим действием мономера. Более неожиданным кажется снижение коэффициента диффузии при введении другого мономера — МЭГ (табл. 1), так как и в этом случае наблюдали характерные изменения спектров ЭПР, свидетельствующие об увеличении молекулярной подвижности. По-видимому, замедление трансляционной диффузии НР в смесях ТЭП с МЭГ обусловлено фазовым расслоением системы с образованием мелких (микронных размеров) капель МЭГ, которое заметно по резкому возрастанию мутности системы [2, 5].

Облучение УФ-светом пленок ИСТ-30, содержащих ДМЭГ и фотоинициаторы, приводит к уменьшению полос поглощения мономера (940, 1290, 1310 и 1640 см⁻¹), а также к увеличению поглощения при 1090 и 1240 см⁻¹ и к изменению формы полосы поглощения сложноэфирных групп в области 1700–1750 см⁻¹, обусловленному полимеризацией мономера. Начальные скорости расходования ДМЭГ в вакууме заметно больше, чем на воздухе. Существенно различаются и формы кинетических кривых. В вакууме расходование мономера достаточно хорошо описывается кинетическим уравнением реакции второго порядка (рис. 3), а на воздухе — первого порядка. Изменение формы кинетических зависимостей на воздухе, по-ви-

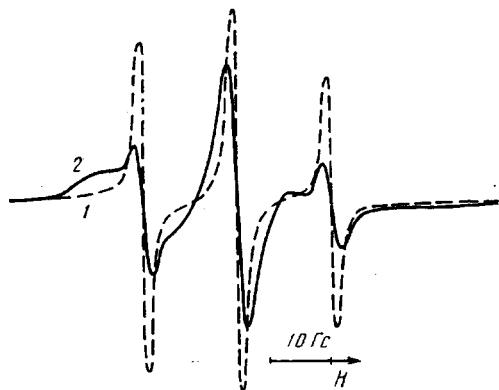


Рис. 1

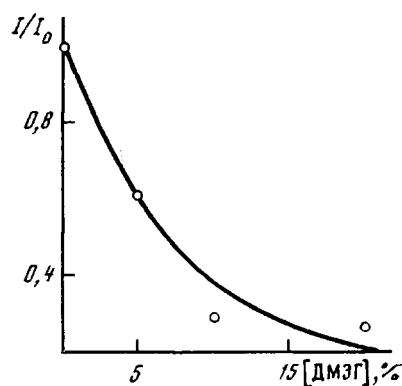


Рис. 2

Рис. 1. Спектры НР-1 в ДСТ-50, содержащем 10% ДМЭГ (1), и в отсутствие мономера (2)

Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности компоненты спектра ЭПР, характеризующей концентрацию НР-3 в ПС-фазе ДСТ-50, от содержания ДМЭГ

димому, обусловлено тем, что на начальных стадиях O_2 только ингибирует полимеризацию, в то время как на глубоких стадиях его ингибирующее действие частично компенсируется ускорением миграции свободной валентности, осуществляющимся с участием пероксидных радикалов. Поскольку при полимеризации мономера не наблюдается характерное для твердофазных реакций явление кинетической остановки процесса, проявляющееся в резком торможении реакции по мере ее протекания, полученные данные свидетельствуют о сильной пластификации ПС-доменов мономером. Это подтверждает сделанный выше вывод о концентрировании мономера в поверхностном слое доменов.

После фотохимической модификации, осуществляющейся путем полимеризации мономера в ТЭП, содержание жесткой фазы в образцах возрастает. Это следует из анализа формы приведенных на рис. 4 спектров ЭПР модифицированных образцов, в которые НР-1 вводили из спиртового раствора. Продолжительность предварительного облучения светом с $\lambda > 280$ нм образцов ИСТ-30, содержащих наряду с мономером 2% ацетата бензоина, было выбрано таким образом, чтобы осуществить практически полную полимеризацию мономера, но избежать существенного превращения полимера. Так как изменение формы спектров ЭПР при фотохимической модификации описывается той же зависимостью от общего содержания блоков ПС и ДМЭГ, которая определяет изменение формы спектров при увеличении содержания ПС в ряду ДСТ-30 – ДСТ-50 – ДСТ-80 (т. е., например, форма спектров в смеси ДСТ-30 и 20% ДМЭГ после фотополимеризации не отличается существенно от формы спектра НР в ДСТ-50), можно полагать, что практически весь мономер включается в домены ПС. Дополнительным аргументом в пользу этого заключения является практически полное отсутствие жесткой фазы при полимеризации небольших количеств ДМЭГ (до 20%) в СКИ. Все это свидетельствует о селективном протекании фотополимеризации в ПС-фазе ТЭП.

Десорбция НР-1 из модифицированных образцов носит сложный характер (рис. 5). Центральная, наиболее интенсивная компонента спектра, характеризующая общую концентрацию НР в образце, уменьшается сначала быстро, но затем скорость резко снижается. Компонента, характеризующая концентрацию НР в эластомерной фазе, при небольших начальных концентрациях ДМЭГ уменьшается более плавно, но при больших начальных концентрациях ДМЭГ также наблюдается резкая остановка процесса. Эти особенности могут быть связаны с микрогетерогенностью материала. Поскольку коэффициенты диффузии НР в стеклообразной и эластомерной фазах значительно различаются, в начальный момент происходит преимущественно потеря НР из эластомерной фазы. На глубоких стадиях происходит значительно более медленная десорбция НР из жесткой фазы. По-

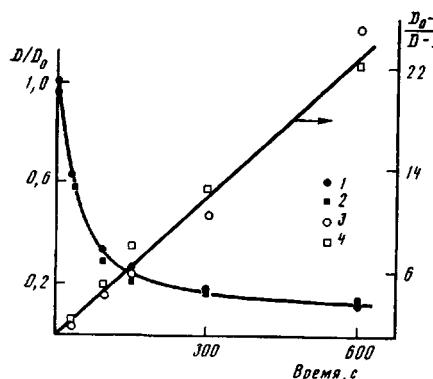


Рис. 3

Рис. 3. Кинетическая кривая уменьшения поглощения мономера при 940 cm^{-1} (1) и 1290 cm^{-1} (2), а также ее линейная анаморфоза (3, 4) при облучении пленок ИСТ-30, содержащих 10% ДМЭГ и 2% дibenзоила, светом с $\lambda=365\text{ nm}$ в вакууме

Рис. 4. ЭПР-спектры НР-2 в фотохимически модифицированных образцах ИСТ-30 при содержании ДМЭГ в исходных смесях 5 (а), 10 (б) и 40% (в), а также после десорбции НР-2 из образца с исходным содержанием ДМЭГ 5% (г) в течение 45 мин

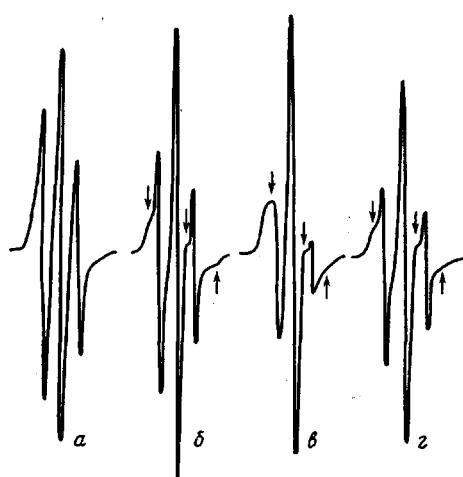


Рис. 4

этому по начальным участкам удается оценить коэффициент диффузии НР в эластомерной фазе, а на глубоких — в модифицированной ПС-фазе.

При начальных концентрациях ДМЭГ 5 и 10% коэффициенты диффузии составляют в эластомерной фазе $\sim(1-2)\cdot10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$, а в жесткой фазе $\sim1\cdot10^{-18}\text{ cm}^2/\text{s}$. При больших концентрациях мономера оценки коэффициентов диффузии в эластомерной фазе затруднены из-за более существенного вклада десорбции из жесткой фазы уже на начальной стадии, а в жесткой фазе — из-за отсутствия точных данных о форме и размерах доменов. Ясно, однако, что с ростом начальной концентрации мономера коэффициенты диффузии резко снижаются, особенно при большой (40%) концентрации ДМЭГ (рис. 5). Эти данные также свидетельствуют о преимущественной модификации ПС-доменов.

При не слишком больших временах сорбции НР-1 модифицированными ТЭП практически все количество НР, как следует из анализа спектров ЭПР, находится в эластомерной фазе. В соответствии с этим кинетика сорбции достаточно хорошо описывается уравнением Фика (рис. 6), а коэффициент диффузии при не слишком высоких начальных концентрациях мономера (до 20%) не отличается существенно от значения $1,2\cdot10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$, характерного для диффузии того же самого НР в ИСТ-30. Наблюдаемые небольшие отклонения экспериментальных данных от теоретической зависимости, по-видимому, связаны с частичной сорбцией НР не только эластомерной, но и жесткой фазой.

Десорбция остаточного мономера из модифицированного ТЭП также описывается уравнением Фика вплоть до почти полного (на 90%) удале-

Таблица 2

Трансляционная подвижность ДМЭГ в фотохимически модифицированном ИСТ-30 *

Начальная концентрация ДМЭГ, %	Время облучения при фотомодификации, с	Концентрация непрореагированного ДМЭГ, %	$D_T \cdot 10^8, \text{ см}^2/\text{s}$
10	0	10	1,0
10	90	5	0,7
10	180	2,5	0,5

* Облучение светом с $\lambda=365\text{ nm}$ на воздухе в присутствии 2% дibenзоила,

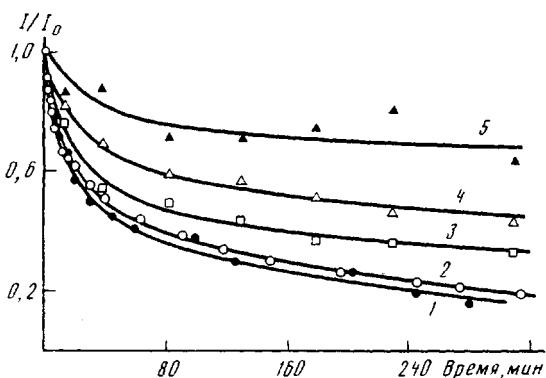


Рис. 5. Изменение интенсивности центральной компоненты при десорбции НР-1 из фотохимически модифицированных образцов ИСТ-30 в отсутствие мономера (1) и образцов, содержащих первоначально 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 40% ДМЭГ (5)

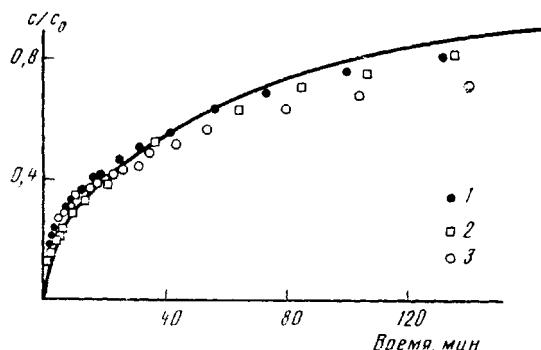


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции НР-1 фотохимически модифицированными образцами ИСТ-30, содержащими первоначально 5 (1), 10 (2) и 20% ДМЭГ (3). Точки – эксперимент, кривая – расчет при $D_t = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$

ния мономера, однако коэффициент диффузии зависит от времени фотополимеризации (табл. 2). Простая форма кинетической кривой десорбции мономера свидетельствует о значительной пластификации жесткой фазы мономером, что соответствует развитым выше представлениям о преимущественном концентрировании ДМЭГ в ПС-фазе ТЭП. Этим же представлениям соответствует и зависимость коэффициента диффузии от степени модификации, так как для десорбции из эластомерной фазы и сорбции этой фазой НР, имеющего близкую ММ, влияния начальной концентрации мономера на коэффициент диффузии не наблюдается (рис. 5 и 6).

Полученные результаты находятся в хорошем соответствии с литературными данными о величинах коэффициентов диффузии ДМЭГ в СКИ [9] и в ПВХ [10], которые свидетельствуют о слабой зависимости D от концентрации ДМЭГ в СКИ и о значительной величине D в пластифицированном мономером ПВХ. Хотя в последней системе D линейно зависит от концентрации ДМЭГ, в ТЭП, где размеры ПС-доменов малы, десорбция ДМЭГ не должна существенно зависеть от содержания мономера, так как она определяется диффузией в эластомерной фазе. Результаты по десорбции мономера, как и данные по десорбции и сорбции НР, свидетельствуют о том, что даже при больших начальных концентрациях мономера после фотомодификации непрерывной является полидиеновая фаза.

Таким образом, ДМЭГ концентрируется преимущественно в ПС-фазе диенстирольных ТЭП и сильно пластифицирует ее. После проведения фотополимеризации модифицированные ТЭП имеют микрогетерогенное строение, причем даже при больших начальных концентрациях мономера непрерывной фазой является эластомерная, а содержание жесткой фазы увеличивается пропорционально концентрации мономера. Трансляционная

подвижность добавок после модификации сильно снижается лишь в жесткой фазе, в то время как проницаемость эластомерной фазы остается высокой. Полученные результаты свидетельствуют о возможности целенаправленной модификации структуры ТЭП путем селективной фотополимеризации мономера в ПС-фазе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sarkar K., Umbach M. W.* // Deutsch. Druck. 1980. № 7. P. 15.
2. *Романюк А. П., Шибанов В. В.* // Тр. ВНИИ по полиграфии. 1988. Т. 38. № 1. С. 63.
3. *Efremkin A. F., Ivanov V. B., Shlyapintokh V. Ya.* // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. № 9. P. 769.
4. *Вассерман А. М., Коварский А. Л.* // Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. 245 с.
5. *Шибанов В. В., Никольский В. Г., Мервинский Р. И., Горбачева С. В.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1476.
6. *Mezhikovsky S. M., Khotimsky A. M.* // Prace naukowe politechniki szczerckiej. 1988. № 12. P. 21.
7. *Crank J.* // The Mathematics of Diffusion. Oxford, 1957. 347 p.
8. *Булыгин А. Н., Бицоградов Е. Л., Воробьев В. Н., Поздышев В. К.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 91.
9. *Чалых А. Е., Аедеев Н. Н., Берлин А. А., Межиковский С. П.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 4. С. 893.
10. *Котова А. В., Чалых А. Е., Межиковский С. М., Аедеев Н. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 163.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Украинский полиграфический
институт им. И. Федорова

Поступила в редакцию
15.08.89

A. F. Efremkin, V. B. Ivanov, A. P. Romanyuk, V. V. Shibanov

STRUCTURAL FEATURES OF DIENE-STYRENE THERMOELASTOPLASTS MODIFIED WITH MONOMERS

Summary

Photochemical modification of diene-styrene block copolymers results in predominant proceeding of the polymerization of ethylene glycol dimethacrylic ester in PS domains. The phase selectivity of the photoprocess is a result of concentration if a monomer in PS phase. The regularities of diffusion of nitroxyl radicals and monomers in mixtures of polymers with monomers and in the photochemically modified materials have been studied. Coefficients of rotational and translational diffusion of additives in the elastomer and rigid phases have been evaluated.