

УДК 541.64:532.72

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ<sup>1</sup>

© 1996 г. Н. И. Никонорова, А. В. Волков, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119890 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 20.01.96 г.

Изучена кинетика сорбции в пленки бутадиен-стирольных блок-сополимеров, имеющих морфологию стеклообразной матрицы с включенными ПБ-доменами, низкомолекулярных жидкостей различного термодинамического сродства к блокам (этилацетата – селективного растворителя для ПС-фазы, *n*-гептана – селективного растворителя для ПБ-фазы). Обнаружена аномально высокая сорбция *n*-гептана выше некоторого значения  $p/p_s$ , которая обусловлена возникновением микротрещин на границе стекло-каучук за счет набухания каучука в ограниченном объеме. Создание полистой структуры в блок-сополимере за счет предварительной деформации блок-сополимера в спирте (адсорбционно-активной среде) приводит к увеличению коэффициентов диффузии в 5 раз по сравнению с исходной пленкой при малых значениях  $p/p_s$ .

Механизм крейзинга и структура образующихся микротрещин в аморфных стеклообразных полимерах изучены достаточно полно. Применение на практике не гомополимеров, а их композиций с различными органическими и неорганическими веществами поднимает вопрос о крейзинге в гетерофазных системах. С этой точки зрения блок-сополимеры со стеклообразной и каучуковой компонентами представляют собой очень удобную модель, так как варьирование соотношения между компонентами позволяет получать системы с заданной морфологией и размером дисперсной фазы.

Изучение действия жидких сред на свойства блок-сополимеров представляет значительный интерес, поскольку микрогетерогенная структура блок-сополимеров открывает возможности селективного действия жидкости на каждую из фаз путем варьирования природы среды от инертной (не вызывающей набухание макромолекул) до селективно пластифицирующих одну из фаз.

Цель настоящей работы – изучение процесса сорбции в пленки бутадиен-стирольных блок-сополимеров низкомолекулярных жидкостей с различным термодинамическим сродством к блокам.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили пленки бутадиен-стирольных блок-сополимеров типа АБ (содержание ПБ 15 мас. %)<sup>2</sup>. Пленки получали из

4%-ного раствора блок-сополимера в толуоле на поверхности целлофана медленным испарением растворителя при комнатной температуре и нормальном давлении. Затем их высушивали в вакууме до постоянной массы и отжигали вблизи температуры стеклования. Толщина пленок составляла 200–400 мкм. Адсорбционные и диффузионные свойства исходного образца изучали в физически-активных средах. Использовали два вида жидкостей: *n*-гептан – селективный растворитель для ПБ-фазы и этилацетат – селективный растворитель для ПС-фазы [1].

Исследование сорбционных свойств полимера проводили на вакуумных весах Мак-Бена с кварцевой спиралью. Образец, толщина и масса которого известны, помещали в сорбционную ячейку; после вакуумирования всей системы до 0.13–1.33 Па и терmostатирования при 25°C в сорбционную ячейку подавали пары сорбата.

Изменение массы образца в процессе сорбции фиксировали по удлинению спирали с помощью катетометра КМ-6. Процесс сорбции проводили интервальным методом, т.е. исследовали кинетику сорбции последовательными этапами, постепенно увеличивая давление пара после установления сорбционного равновесия. Экспериментальные данные по кинетике сорбции представлены в виде зависимостей  $m_t/m_\infty$  от  $t^{1/2}$ , где  $m_t$  – количество низкомолекулярного продукта, сорбированное образцом за время  $t$ ,  $m_\infty$  – предельное значение, соответствующее сорбционному равновесию при данных условиях ( $p/p_s$  и  $T$ , °C). Коэффициенты диффузии рассчитывали по уравнению

$$D = \frac{0.04939 L^2}{\tau}, \quad (1)$$

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-055921).

<sup>2</sup> Образцы синтезированы в филиале ВНИИСК (Воронеж).

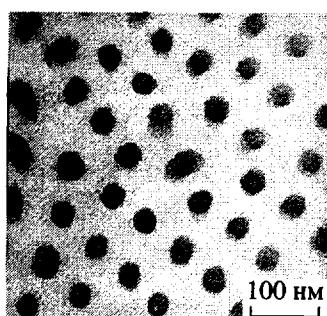


Рис. 1. Электронная микрофотография тонкого среза исходного образца.

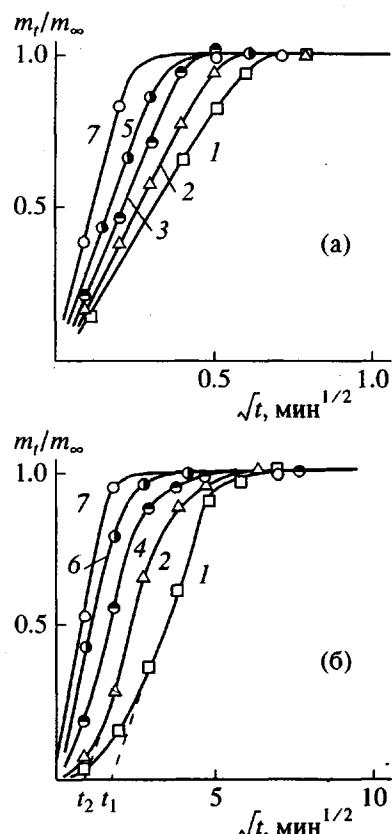


Рис. 2. Кинетика сорбции паров этилацетата (а) и н-гептана (б) при относительных давлениях  $p/p_s = 0.1$  (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.5 (4), 0.6 (5), 0.7 (6) и 0.8 (7).

где  $\tau$  – полупериод сорбции, т.е. время при котором  $m_t/m_\infty = 0.5$ ,  $L$  – толщина пленки.

Исследование морфологии проводили с помощью оптических методов. Количество крейзов, образующихся на поверхности деформированных образцов, изучали с помощью оптического микроскопа марки "Opton". Для этого с деформированных в спиртовом красителе образцов микротомом делали срезы толщиной 15 мкм параллельно оси вытяжки. Срезы помещали в смолу (канадский бальзам) между покровных стекол.

Со срезов делали оптические микрофотографии. Количество трещин считали на 8–10 срезах, результаты усредняли.

Структуру поверхности образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа марки "Hitachi S-520", морфологию блок-сополимеров и тонкую структуру крейзов – с помощью просвечивающего электронного микроскопа марки "Hitachi H-11". Образцы в деформированном виде контрастировали в парах тетраоксида олова в течение 12 ч, затем заливали в специальную смолу и делали ультратонкие срезы, параллельно оси вытяжки толщиной 0.05 мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе изучали кинетику сорбции низкомолекулярных жидкостей различной термодинамической природы в пленки бутадиен-стирольных блок-сополимеров с высоким содержанием ПС-фазы (85 мас. %). При диффузионных измерениях под селективным сорбатом мы будем понимать низкомолекулярное вещество, сорбирующееся лишь одной из фаз дисперской системы, тогда как другая остается инертной по отношению к нему. Следует заметить, что селективность растворителя может иметь как кинетическую, так и термодинамическую природу [2]. В первом случае это означает, что коэффициент диффузии бесконечно мал в условиях проведения процесса, а во втором – растворимость диффузанта бесконечно мала. В настоящей работе были использованы литературные данные, в которых показано, что ПС-блоки непроницаемы для углеводородов линейного строения [2].

На рис. 1 представлена микрофотография исходного блок-сополимера. На фотографии видны четкие сферические ПБ-домены, регулярно расположенные в ПС-матрице. Размер домена составляет  $\sim 35$  нм. Следует отметить высокую однородность по размерам ПБ-доменов и их способность образовывать высокоупорядоченные "макрокристаллы".

Вначале изучали кинетику сорбции низкомолекулярного вещества в полимерную пленку. Экспериментальные данные представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2а, кинетические кривые сорбции этилацетата (ЭА), селективно пластифицирующего ПС-фазу, носят в исследованном диапазоне давлений (до  $p/p_s = 0.8$ ) типично фиксовский характер. Как известно, свои закономерности Фик выводил из предположения, что поверхностная концентрация сорбируемого вещества в полимере мгновенно достигает своего равновесного значения  $c_0$  после приведения вещества в контакт с сорбатом [2]. Очевидно, что для сорбции ЭА, когда селективно пластифицируется непрерывная ПС-матрица, такое условие выполняется.

Кинетические кривые сорбции *n*-гептана, селективно пластифицирующего ПБ-фазу, представлены на рис. 2б. Как видно, сорбция *n*-гептана протекает более сложным образом, чем ЭА. При значениях  $p/p_s < 0.5$  наблюдается индукционный период, когда сорбция *n*-гептана незначительна. Повышение  $p/p_s$  ведет к уменьшению значения индукционного периода, а при значениях  $p/p_s > 0.5$  процесс сорбции начинается сразу, как только полимер и сорбат входят в контакт. Как известно, сорбция представляет собой многостадийный процесс, включающий перенос сорбата из окружающей среды к поверхности образца, миграцию сорбата в объеме сорбента, сорбцию сорбата на поверхности раздела фаз. Скорость сорбции определяется скоростью наиболее медленной стадии. Чаще всего такой стадией является диффузия сорбата в объем полимера. Поэтому обнаруженное выше аномальное поведение блок-сополимеров при сорбции *n*-гептана, являющегося селективным растворителем для дисперсной ПБ-фазы, расположенной в стеклообразной ПС-фазе, следует сопоставить с морфологическими особенностями блок-сополимера. Наблюдаемые нами закономерности, по-видимому, можно объяснить тем, что набухание ПБ-доменов, расположенных в стеклообразной матрице, может приводить к возникновению дополнительных напряжений на границе домен-матрица, вызывающих появление микротрещин, в которых и происходит дальнейшая сорбция растворителя. По мере повышения значения  $p/p_s$  участок с замедленной сорбцией исчезает (рис. 2б, кривая 7), и зависимость  $m_t/m_\infty$  от  $t^{1/2}$  имеет псевдофикаусский характер.

Аномальный характер сорбции  $\text{CCl}_4$  был обнаружен и для взаимопроникающих сеток на основе ПЭВП и ПММА и ПП и ПММА [3, 4]. До  $p/p_s = 0.5$  сорбция  $\text{CCl}_4$  не наблюдалась, а затем драматически возрастила. В качестве объяснения было высказано предположение, что аномальная сорбция реализуется за счет развития пористой структуры, которая способна сорбировать заметные количества сорбата, имеющего селективное средство только к ПЭ-фазе.

Для проверки высказанного предположения о значительной роли напряжений на границе домен-матрица, способствующих развитию микротрещин без приложенного извне напряжения, образцы выдерживали определенное время в *n*-гептане. Известно, что *n*-гептан является адсорбционно-активной жидкостью для чистого ПС [5]: деформация ПС в этой жидкости сопровождается развитием микротрещин.

На рис. 3 представлена кинетика набухания исходной пленки в *n*-гептане. Следует отметить, что *n*-гептан является нерастворителем для ПС-матрицы. Тем не менее набухание исходной пленки

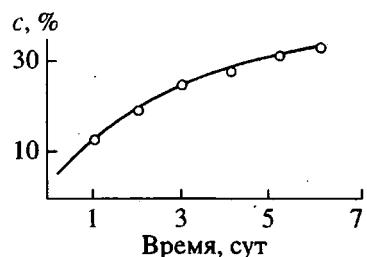


Рис. 3. Кинетика набухания исходного образца в *n*-гептане.

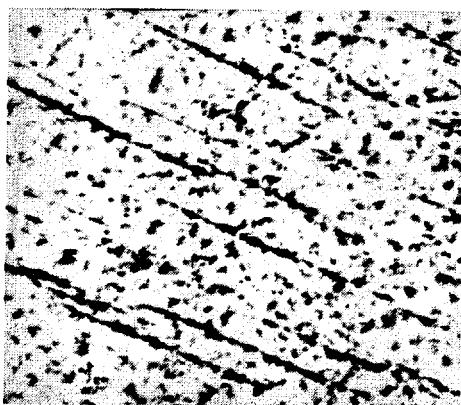


Рис. 4. Оптическая микрофотография образца, набухшего в течение 3 ч в *n*-гептане.  $\times 40$ .

наблюдали. Любопытным остается вопрос транспорта жидкости к ПБ-фазе, которая способна набухать в ней. Оказалось, что контакт пленки с *n*-гептаном в течение 3 ч приводит к появлению видимых в оптический микроскоп микротрещин (рис. 4). Количество их зависит от времени выдерживания исходной пленки в *n*-гептане. На рис. 4 наблюдали ориентацию возникающих трещин, что, возможно, связано с методикой получения исходных пленок на поверхности целлофана из толуольных растворов. Сам факт ориентации микротрещин не столь важен в интерпретации результатов. Основной результат – появление микротрещин за счет развития дополнительных напряжений вследствие набухания ПБ в ограниченном объеме стеклообразной матрицы ПС. Как известно, различие в модулях эластичности и коэффициентах термического расширения дисперсной фазы (ПБ) и матрицы (ПС) являются важными факторами в получении материалов с высокой эффективностью при зарождении микротрещин [6]. Введение в ПБ *n*-гептана должно способствовать увеличению напряжения на границе раздела фаз и, как следствие, возникновению микротрещин, что мы и наблюдали. Процесс сорбции *n*-гептана в гетерофазный полимер, в котором матрицу составляет стеклообразный полимер с включенными ПБ-доменами, способными набухать в *n*-гептане, можно представить следующим образом. Существуют

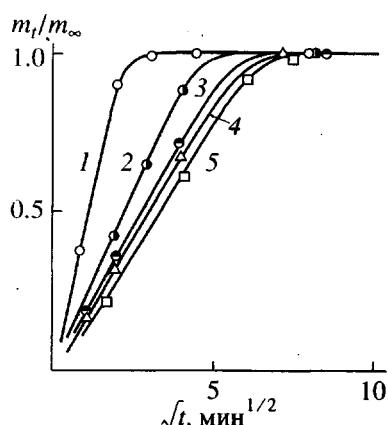


Рис. 5. Кинетика сорбции паров *n*-гептана в образец, предварительно деформированный в спирте при относительных давлениях  $p/p_s = 0.1$  (1), 0.3 (2), 0.4 (3), 0.5 (4) и 0.6 (5).

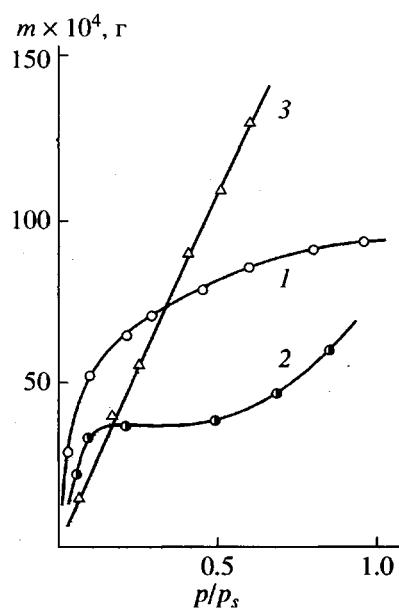


Рис. 6. Изотермы сорбции паров этилацетата (1), *n*-гептана (2) в исходный образец и *n*-гептана в образец, предварительно деформированный в спирте (3).

ПБ-домены, выходящие на поверхность образца, доступные для паров *n*-гептана. Набухание ПБ-доменов в ограниченном объеме ПС-фазы вызывает появление некоторого количества микротрещин, что приводит к увеличению количества сорбированного *n*-гептана. Поскольку ПБ-домены равномерно распределены по всему объему ПС-матрицы, повышение количества сорбированного *n*-гептана будет приводить к увеличению количества микротрещин, за счет чего возрастает коэффициент диффузии *n*-гептана. На основании предложенного механизма транспорта нерастворителя для матрицы сорбата становится понятно и появ-

ление индукционного периода на кинетических кривых сорбции (рис. 2б), как время, необходимое для зарождения минимального количества микротрещин, способных привести напряженную систему к равновесию.

Как показано в работе [7] с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии, деформирование стирол-бутадиенового сополимера в адсорбционно-активной среде (этаноле) приводит к образованию крейзов сложной морфологии. При малых степенях деформации удается наблюдать возникновение на месте ПБ-фазы пор, размер которых соответствует размеру ПБ-домена. В настоящей работе использовали этот способ создания пористой структуры и изучали сорбцию *n*-гептана. Кинетические кривые сорбции *n*-гептана деформированными предварительно в спирте пленками представлены на рис. 5. Кривые кинетики сорбции являются характерными для пористых систем [8]. Следует отметить, что кривые носят фиксовский характер отсутствует пороговое значение  $p/p_s$  на кривых, которое было обнаружено для исходных образцов. Однако по мере увеличения значения  $p/p_s$  величины  $t^{1/2}$  уменьшаются, что, вероятно, связано с залечиванием дефектов (микротрещин) в фазе чистого гептана, образующегося в микротрещинах за счет капиллярной конденсации. На рис. 6 представлены изотермы сорбции ЭА и *n*-гептана пленками исходного блок-сополимера и для предварительно деформированного в спирте при сорбции *n*-гептана. Как видно, для сорбции ЭА вид изотермы подобен изотерме Ленгмюра, т.е., очевидно, при больших значениях  $p/p_s$  количество сорбированного вещества стремится к насыщению (кривая 1). Кривая сорбции исходного образца *n*-гептана (кривая 2) имеет более сложный характер. Можно четко выделить три участка: I и II – сорбция фазой ПБ в условиях ограниченного набухания (наблюдается запределивание). Наконец, участок III, когда наблюдается резкое возрастание количества сорбируемого вещества после достижения определенного соотношения давлений сорбата ( $p/p_s = 0.5$ ), т.е. когда достигаются условия возникновения микрорастяжения на границе ПС–ПБ, и происходит сорбция *n*-гептана в трещинах. Изотерма сорбции *n*-гептана образцом, предварительно деформированным в спирте в диапазоне  $p/p_s$  от 0 до 0.6 является прямолинейной. Поскольку в данном образце пористая структура была сформирована предварительно, количество пор больше, количество сорбированного *n*-гептана выше, чем для исходного образца (кривая 3).

По формуле (1) были вычислены коэффициенты диффузии  $\bar{D}$  (таблица). На начальном участке (т.е. при малых  $p/p_s$ )  $\bar{D}$  сорбции пленками исходного сополимера ЭА превышает  $\bar{D}$  *n*-гептана в

Коэффициенты диффузии различных по термодинамическому средству к блокам растворителей в зависимости от величины  $p/p_s$

Образец	Растворитель	$p/p_s$	$\bar{D} \times 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /мин
Исходный	этилацетат	0.1	1.60
		0.2	2.30
		0.5	4.90
		0.6	9.50
		0.8	14.00
Исходный	<i>n</i> -гептан	0.1	1.00
		0.2	1.80
		0.5	3.50
		0.7	9.90
		0.8	11.30
Деформированный в спирте	<i>n</i> -гептан	0.2	9.90
		0.3	2.70
		0.4	1.80
		0.5	1.60
		0.6	1.50

1.5 раза. Резкий рост  $\bar{D}$  при больших  $p/p_s$  на участке III можно связать с появлением микротрешин и изменением механизма диффузии *n*-гептана в образце. При сорбции *n*-гептана исходным и предварительно деформированным в спирте образцами было отмечено, что при малых  $p/p_s$   $\bar{D}$  исходного образца в 5 раз меньше, чем для деформированного, что можно связать с возникновением пор на месте ПБ-доменов в результате дефор-

мации сополимера в спирте. При больших значениях  $p/p_s$   $\bar{D}$  исходного образца примерно во столько же раз превосходит  $\bar{D}$  деформированного образца.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что создание в образце сложно-напряженной структуры за счет ограниченного набухания включений в непрерывной стеклообразной матрице может приводить к возникновению микротрешин на границе стеклообразная фаза-каучук без дополнительных напряжений извне. Это находит отражение в изотермах сорбции селективного для дисперсной фазы растворителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. С. 198.
3. Волынский А.Л., Лопатина Л.И., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 398.
4. Лопатина Л.И., Аржаков М.С., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 823.
5. Никонорова Н.И., Кученева Т.В., Тимонина Н.Д., Ефимов А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1183.
6. Argon A.S., Cohen R.E., Gebizlioglu O.S. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 276.
7. Лапицкая Т.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988.
8. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995. P. 258.

## Specific Features of the Diffusion of Low-Molecular-Mass Liquids into Block Copolymers

N. I. Nikonorova, A. V. Volkov, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University,  
Vorob'evy Gory, 119890 Moscow

**Abstract**—For butadiene-styrene block copolymers with the morphology of a glassy matrix incorporating PB domains, the kinetics of sorption of various low-molecular liquids with different thermodynamic affinity to blocks (ethyl acetate—a selective solvent for PS phase, *n*-heptane—a selective solvent for PB phase) was studied. When  $p/p_s$  exceeds a certain critical value, an abnormally high sorption of *n*-heptane was observed. This behavior was rationalized by the appearance of crazes at the glass-rubber interface as a result of swelling of the rubber in a confined volume. The development of porous structure in the block copolymer by deforming the block copolymer in ethanol (a surface-active environment) was shown to be accompanied by a 5-fold increase in the diffusion coefficients of the resulting material, as compared with the initial film at low  $p/p_s$ .