

УДК 541.64:532.72

КВАЗИРАВНОВЕСНЫЕ ГРАДИЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ В СИСТЕМАХ СТЕКЛООБРАЗНЫЙ ПОЛИМЕР-ПЛАСТИФИКАТОР

© 2000 г. Ю. М. Михайлов*, Л. В. Ганина*, Н. В. Шапаева*, А. Е. Чалых**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

**Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 01.06.99 г.
Принята в печать 14.09.99 г.

На примере НЦ, ПС и ряда пластификаторов методами электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа и оптической интерферометрии изучены кинетические закономерности формирования диффузионных зон в стеклообразных полимерах при ограниченном источнике диффузанта. Показано, что их рост в зависимости от удаленности температуры процесса от температуры стеклования полимерной матрицы описывается либо диффузионной кинетикой, либо кинетикой, контролируемой релаксационными процессами. По мере приближения средней концентрации диффузанта в зоне к концентрации, при которой происходит стеклование, рост диффузионных зон существенно затормаживается, что обусловлено концентрационной зависимостью коэффициентов диффузии. Вследствие перехода растворов в стеклообразное состояние в полимерных системах могут формироваться квазиравновесные градиентные зоны, сохраняющие свою структуру в течение длительного времени.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что проблема установления степени завершенности процессов массопереноса обычно возникает в системах с низкой подвижностью компонентов [1]. Это в первую очередь относится к полимер-полимерным объектам, коэффициенты диффузии макромолекул в которых, даже при повышенных температурах, не превышают 10^{-14} – 10^{-15} м²/с [2]. В системах полимер-пластификатор, олигомер, растворитель, парциальные коэффициенты диффузии в которых при $T \ll T_c$ достигают этих величин, также, по-видимому, представляется возможным существование градиентных, кинетически заторможенных и, следовательно, термодинамически неравновесных по составу и структуре областей. Наиболее вероятно, что процесс взаиморастворения может оказаться незавершенным в случае массопереноса из ограниченного источника диффузанта. При этом после первоначального расстекловывания полимера под действием диффундирующего компонента, сформирован-

ные в пределах диффузионных зон растворы по мере развития процесса вновь могут перейти в стеклообразное состояние. Таким образом, в описанных условиях, как и вследствие развития химических процессов отверждения или полимеризации [3], может наблюдаться изотермическое стеклование растворов полимера.

Следует отметить, что реализация условий прохождения подобных процессов может оказаться полезной при создании так называемых градиентных полимерных материалов, в которых неоднородные по составу зоны обуславливают изменение тех или иных физико-химических свойств. В результате оказывается возможным управление баллистическими параметрами флегматизированных энергетических полимерных систем [4], оптическими характеристиками градиентных световодов [5], износостойкостью пластиков [6] и т.п. Обычно анализ диффузионных зон осуществляется для случая диффузии из полубесконечного в полуограниченное пространство, для которого при полной термодинамической совместности компонентов в пределах диффузионных

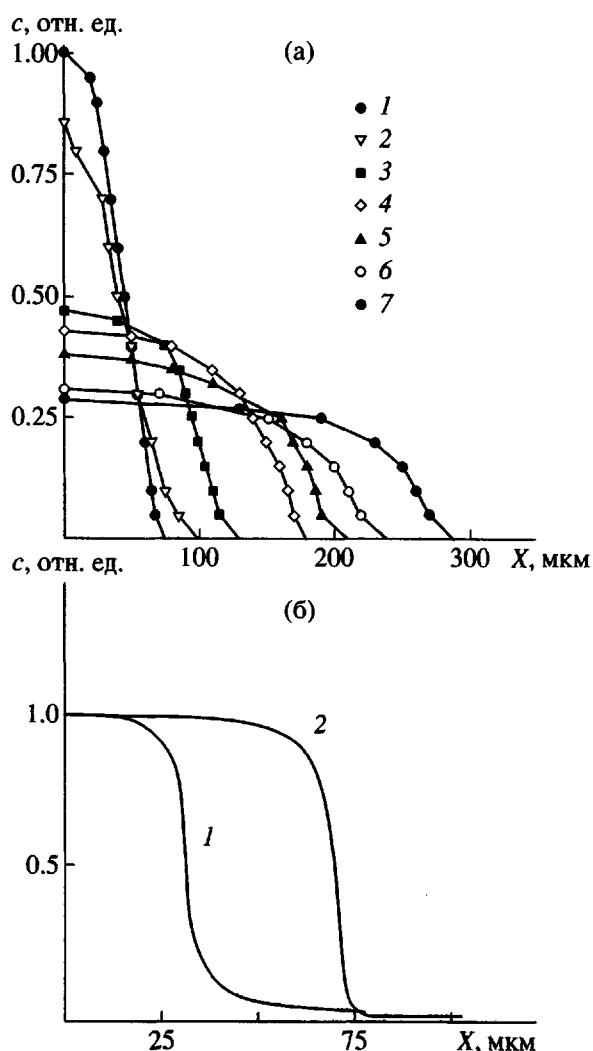


Рис. 1. Концентрационные профили в системах ПС-ДОФ (а) и НЦ-МГФ-9 (1), ПС-ДАФ (2) (б).
а: $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 16$ мин (1), 1 (2), 6 (3), 24 (4), 120 (5), 192 (6) и 384 ч (7); б: $T = 80$ (1) и 60°C (2), $t = 180$ (1) и 120 мин (2).

зон реализуется весь спектр растворов [7]. Сведения о закономерностях формирования диффузионных зон в случае, когда количество диффузанта составляет несколько процентов от массы стеклообразного полимера, т.е. из ограниченного источника, в литературе, за редким исключением [8–10], отсутствуют. В настоящей работе рассмотрены некоторые закономерности формирования диффузионных зон в стеклообразных НЦ и ПС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПС ($M_w \sim 3 \times 10^5$, $M_w/M_n \sim 4.5$) и НЦ (13.0 мас. % N), ($M_w \sim 2.5 \times 10^6$, $M_w/M_n \sim 5.1$). В качестве диффузантов при-

меняли пластификаторы дибутилфталат (ДБФ), диаллилфталат (ДАФ), диоктилфталат (ДОФ), триацетат глицерина (ТАГ), метакрил-(бис-триэтиленгликоль)фталат (МГФ-9), имеющие давление пара над концентрированными растворами на уровне 10^{-3} – 10^{-4} мм рт. ст. и ниже даже при 60 – 90°C . Последнее требование обусловлено необходимостью исключить наложение на развитие процесса формирования диффузионных зон десорбции диффузанта из полимера.

Концентрационное распределение диффузанта и его изменение в ходе процесса фиксировали интерференционным микрометодом [11] и методом электронно-зондового микроанализа [12]. Температуру стеклования растворов полимеров определяли с помощью разъемных стеклянных дилатометров и ДСК при помощи прибора МКС-250 [13].

Схема организации диффузионных экспериментов в случае ограниченного источника низкомолекулярного вещества была следующей. В первой группе экспериментов в диффузионной ячейке интерферометра в контакт приводились полимерная пленка и диффузант. Затем после образования узкой (шириной ~ 20 – 40 мкм) диффузионной зоны последний из ячейки удаляли. Дальнейший рост диффузионной зоны происходил за счет перераспределения сорбированного полимером пластификатора. В другом способе формирования диффузионной зоны гранулы полимеров, имеющие средний диаметр ~ 1 мм, обрабатывали эмульсией пластификаторов в воде при интенсивном механическом перемешивании (~ 300 об/мин) и термостатировании с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$ [9, 10]. Соотношение вода : полимер составляло 3 : 1. В ходе процесса пластификатор, содержание которого не превышало несколько процентов от массы полимеров, адсорбировался и поглощался их гранулами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные результаты, характеризующие трансформацию концентрационного распределения и рост протяженности диффузионных зон, формируемых из ограниченного источника диффузанта, представлены на рис. 1–2. Концентрационные профили в этом случае имеют характерные области резкого падения концентрации. По мере развития процесса наблюдается постепенное падение поверхности концентрации диффузанта, причем первоначально она уменьшается достаточно интенсивно (рис. 2). Одновременно с этим быстро растет протяженность диффузионной зоны, границу которой определяли как среднюю координату области с началом резкого падения концент-

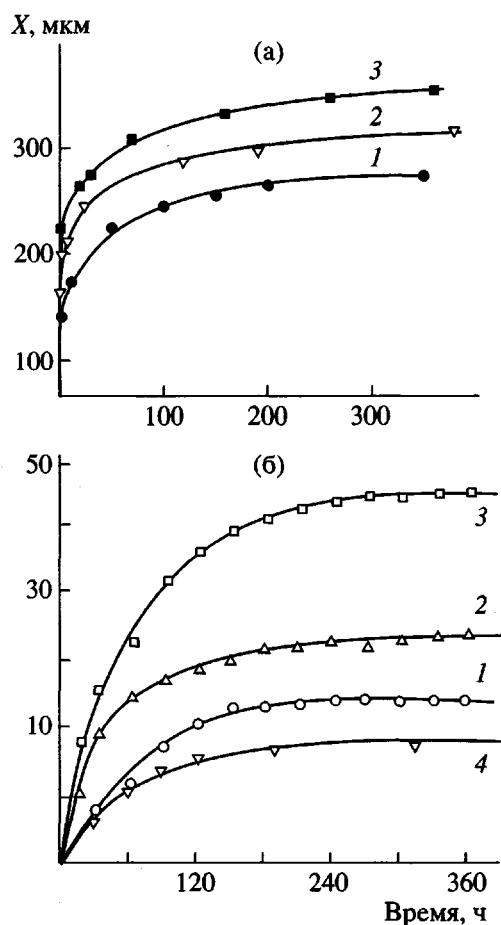


Рис. 2. Кинетика роста диффузионных зон в системе ПС–ДОФ (а) и в гранулах полимеров ПС–ДБФ (1), ПС–ДАФ (2, 3), НЦ–ДАФ (4) (б). а: $T = 50$ (1), 60 (2), 70°C (3); б: $T = 60^\circ\text{C}$, количество вводимого в полимер диффузанта 2.5 (1, 2) и 5 мас. % (3, 4).

рации, затем процесс существенно затормаживается.

Таким образом характерной особенностью процесса во всех случаях является наличие двух участков на кинетических кривых. Отметим, что замедление процесса происходит тогда, когда поверхностная концентрация приближается к концентрации стеклования системы полимер–диффузант при температуре эксперимента. На втором участке кинетических кривых скорость изменения ширины диффузионной зоны становится настолько низкой (значения коэффициентов диффузии могут падать до $\sim 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$), что даже при относительно высоких температурах (60 – 90°C) можно говорить о ее “замораживании”. При этом распределение концентрации диффузанта по ширине диффузионной зоны по мере развития процесса постепенно выравнивается, а профиль прибли-

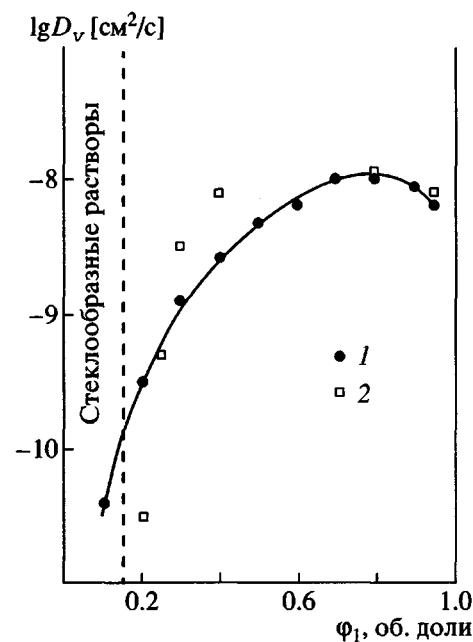


Рис. 3. Концентрационная зависимость D_v (1) и \bar{D} (2) в системе ПС–ДОФ при $T = 60^\circ\text{C}$.

жается по форме к платообразному (рис. 1б). Значительное влияние на скорость и кинетику роста диффузионной зоны, особенно на его первой стадии оказывает температура (рис. 2а).

Сопоставляя граничные условия диффузионного процесса для рассматриваемого случая с известными в литературе, для которых найдены решения уравнения второго закона Фика, можно в первом приближении, по-видимому, принять, что они напоминают диффузию из бесконечно тонкого слоя в полуограниченную среду с отражающей границей на поверхности [14]. Распределение концентрации во времени в этом случае для коэффициента диффузии \bar{D} , не зависящего от состава, выражается соотношением

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi \bar{D} t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\bar{D}t}\right), \quad (1)$$

где Q – количество диффузанта в слое.

Оценки показывают, что концентрационные профили в нашем случае не моделируются с помощью уравнения (1).

Течение процесса определяется, на основании полученных данных, концентрационной зависимостью коэффициентов взаимодиффузии D_v . Были оценены интегральные значения коэффициентов диффузии \bar{D} по соотношению $\bar{D} \approx X^2/t$ при различных временах (разных значениях ши-

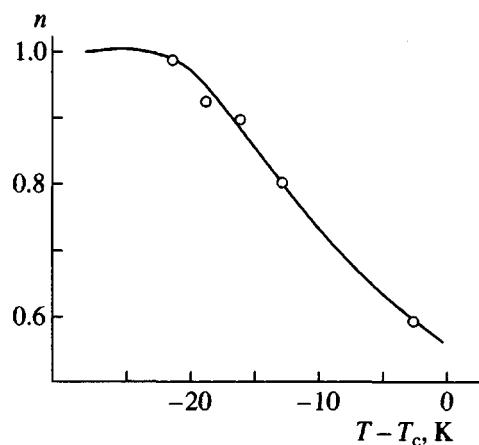


Рис. 4. Зависимость показателя степени n в соотношении (2) от разности температуры стеклования и температуры процесса при диффузии ДАФ в пластифицированный НЦ.

рины диффузионной зоны), что соответствует разным значениям концентрации. Эти данные представлены на рис. 3. Здесь же приведены концентрационные зависимости D_v для системы ПС–ДОФ, найденные при помощи интерференционного микрометода. Можно видеть, что интегральные значения \bar{D} удовлетворительно совпадают с зависимостью $D_v - \phi_1$. При этом оказывается, что при переходе на участок кинетической кривой с медленно меняющейся шириной диффузионной зоны $D_v(\bar{D})$ попадает в область стеклообразных растворов.

Анализ полученных результатов показывает, что кинетика движения фронта диффузанта зависит в первую очередь от того, насколько температура процесса удалена от температуры стеклования T_c полимерной матрицы. При этом рост ширины диффузионной зоны X удовлетворительно описывается законом

$$X \sim At^n, \quad (2)$$

где t – время, n – эмпирическая константа, $1/2 \leq n \leq 1$. В качестве примера на рис. 4 представлены данные об изменении показателя степени при t в случае диффузии ДАФ в пластифицированный НЦ. Можно видеть, что его значение плавно возрастает от $1/2$ до 1 по мере удаления в температурную область, соответствующую стеклообразной полимерной матрице. Очевидно, что приведенные выше рассуждения о переходе D_v в область стеклообразных растворов при стабилизации диффузионной зоны относятся к случаю диффузионной кинетики. В соответствии с результатами многочисленных исследований массо-

переноса в полимерных стеклах [15, 16], значения n , большие чем $1/2$, свидетельствуют о влиянии на процесс релаксации напряжений, возникающих в ходе диффузии. Значение, равное единице, n принимает при существенном удалении от T_c , а процесс в данном случае, как известно, характеризуется как набухание “Случай II” (“Case II”) [17].

В каждом конкретном случае величина возникающих механических напряжений при релаксационной кинетике зависит от термодинамического сродства компонентов, размера молекул диффузанта, степени удаления температуры процесса от температуры релаксационного перехода полимера и формирующегося раствора и т. п. В соответствии с соотношением, представленным в работе [18],

$$I_1 = -L_{11} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} - \frac{1}{C_1} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) \quad (3)$$

(I_1 – интенсивность диффузионного потока, L_{11} – кинетический коэффициент, σ – напряжения, действующие в направлении оси X , C_1 – концентрация, μ_1 – химический потенциал диффузанта), напряжения могут приводить к частичной компенсации движущей силы диффузионного процесса – градиента химического потенциала и тем самым обуславливать снижение скорости миграции и кинетическую заторможенность процессов выравнивания концентрации. При диффузии из ограниченного источника напряжения, по-видимому, постепенно релаксируют, но резкое охлаждение системы и застекловывание слоя может привести к их замораживанию и более длительному воздействию на сформированную градиентную структуру.

Наиболее медленная трансформация концентрационного профиля, как следует из анализа приведенных данных, происходит вблизи концентрации изотермического стеклования. Было выполнено много экспериментов, которые показали, что в большинстве случаев, если процесс остановлен на стадии медленного роста диффузионной зоны, то T_c растворов в такой зоне незначительно отличается от температуры процесса (рис. 5). Этот факт является прямым доказательством того, что рост диффузионной зоны затормаживается тогда, когда средняя концентрация диффузанта в ней приближается к концентрации, при которой происходит стеклование раствора при температуре процесса. Кроме того, к аналогичному выводу привели оценки изменения подвижности низкомолекулярного вещества в пределах диффузионной зоны, выполненные методом ЭПР на спектрометре “Brucker”, которые свидетельствуют о том, что в начале процесса наблюдается спектр, типичный для высокоэластических сред, а на второй стадии

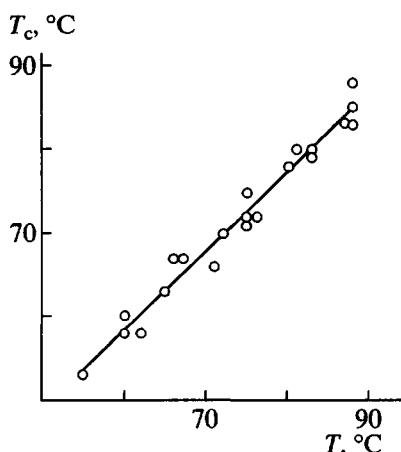


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования диффузионной зоны в области ее стабилизации от температуры процесса в системах на основе НЦ и ПС.

в нем происходят изменения, характерные для перехода системы в стеклообразное состояние [19]. В качестве метки применяли 2,2',6,6'-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксил, который вводили в диффузант в количестве 1% от массы полимера.

Параметры квазиравновесных диффузионных зон в различных полимерных системах

Система полимер–диффузант	Температура процесса, °C	Содержание диффузанта, мас. %	Ширина зоны, мкм	Концентрация диффузанта в слое, мас. %
НЦ–ДАФ	74	7.0	28	22
		10	37	23
ПС–ДАФ	70	2.5	34	13
		5	55	14
НЦ + 9 мас. % тринитрата глицерина–ДБФ (обработка данных работы [9])	76	7	76	15
		1.67	16	13
		3.77	32	14
		3.97	33	15
		5.17	42	15
		6.53	48	14
		7.68	58	17
		8.48	71	16
		9.51	76	17

В связи со сказанным выше представляло интерес оценить концентрацию низкомолекулярного вещества в диффузионной зоне для случаев, когда в гранулы полимера вводится различное количество диффузанта. При этом считали, что распределение диффузанта в пределах зоны примерно постоянное. Для анализа использовали результаты, приведенные в работе [9] и полученные в ходе собственных исследований (таблица). Можно видеть, что ширина зоны при этом возрастает пропорционально количеству вводимого диффузанта, причем независимо от этого средняя концентрация ДАФ в слое для гранул ПС составляет около 14 мас. %, а в случае НЦ ~22 мас. %. Аналогичные выводы следуют также из оценок, выполненных при обработке данных работы [9]. Оказывается, что при изменении содержания ДБФ в гранулах НЦ от 2 до 9% его средняя концентрация в слое практически одинакова и колеблется в пределах 14–16 мас. % (таблица).

Таким образом, в качестве важнейшей особенности течения диффузионного процесса в рассмотренных условиях следует выделить возможность изотермического стеклования диффузионных зон, которое приводит к тому, что их трансформация происходит с достаточно низкими скоростями. Можно предположить, что вследствие этого, как показывает практика, наблюдаются случаи, когда градиентные зоны в стеклообразных полимерах, например в НЦ, годами могут существовать практически без изменений [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К., Панов Ю.Н. // Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1970.
2. Чалых А.Е., Сапожникова И.Н., Алиев А.Д. // Докл. АН СССР. Т. 238. № 5. 1978. С. 1144.
3. Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ростиашвили В.Г. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987.
4. Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. М.: Машиностроение, 1972.
5. Будовская Л.Д., Иванова В.Н., Косяков В.И., Оскар Л.Н., Тихонова Л.Ю., Шаманин В.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1528.
6. Foerch R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1990. V. 28. № 4. P. 803.
7. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
8. Лотменцев Ю.М., Михайлов Ю.М., Головин В.А. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Пластификация полимеров". Казань, 1980. С. 11.

9. Brodman B.W., Devine M.P., Finch P.W., McLaren M.S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1974. V. 18. P. 3739.
10. Михайлов Ю. М., Ганина Л. В., Чалых А. Е. // Матер. IV Всероссийской конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Йошкар-Ола, 1998. Ч. 1. С. 111.
11. Malkin A., Askadsky A., Chalych A., Kovriga V. Experimental Methods of Polymer Physics. New York: Prentice-Hall Inc., 1983.
12. Чалых А.Е., Михайлов Ю.М., Алиев А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 7. С. 551.
13. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1979.
14. Болтакс Б.И. Диффузия в полупроводниках. М.: Атомиздат, 1964.
15. Nikolais L.N., Drioli E., Hopfenberg N.B., Caricati G. // *J. Membr. Sci.* 1978. V. 3. № 2–4. P. 231.
16. Thomas N.L., Windle A.M. // *Polymer*. 1982. V. 23. P. 529.
17. Alfrey T., Jr., Gurnee E.F., Lloyd W.O. // *J. Polym. Sci. C*. 1966. № 12. P. 249
18. Frisch H.L., Wang T.T., Kwei T.K. // *J. Polym. Sci.* 1969. V. 7. P. 879.
19. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
20. Еременко Л.Т., Королев А.М., Березина Н.И. Нитроцеллюлоза и ее использование в технике. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981.

Quasi-Equilibrium Gradient Structures in Glassy Polymer-Plasticizer Systems

Yu. M. Mikhailov*, L. V. Ganina*, N. V. Shapaeva*, and A. E. Chalykh**

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

**Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia

Abstract—The kinetic regularities of the formation of diffusion zones in glassy polymers with a limited source of diffusant were studied by electron microprobe X-ray analysis and optical interferometry for systems based on nitrocellulose, polystyrene, and a number of plasticizers. The growth of these zones was shown to be described by either the diffusion-controlled kinetics or the kinetics controlled by the relaxation processes, depending on the remoteness of the process temperature from the glass transition temperature of a polymeric matrix. As the average diffusant concentration in a zone approaches a concentration corresponding to glass transition, the growth of the diffusion zones is markedly retarded, due to the concentration dependence of the diffusion coefficients. Quasi-equilibrium gradient zones retaining their structure for a long time can be formed in polymeric systems because of the transition of solutions to a glassy state.