

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

№ 12

1965

УДК 532.72+678.01 : 53+678.71

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ ЦЕРЕЗИНА
В НАСЫЩЕННЫХ КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

*B. K. Громов, A. E. Чалых, P. M. Васенин,
C. C. Вонецкий*

В предыдущей работе [1] была исследована диффузия парафина в полиизобутилене (ПИБ), атактическом полипропилене (ПП) и полиэтилене (ПЭ).

В настоящем сообщении с целью определения изменения диффузионных параметров по мере увеличения молекулярного веса одного из компонентов системы изучена диффузия более высокомолекулярного углеводорода — церезина — в тех же полимерах.

Объектами исследования служили синтетические церезины (ГОСТ 7658—55) двух различных марок, отличающиеся по своей температуре плавления: церезин 80 и церезин 100. Церезин является смесью предельных углеводородов, содержащих 35—50 атомов углерода в своей молекуле и имеющих, в отличие от парафинов, изостроение. Наличие боковых групп снижает температуру плавления церезина по сравнению с нормальными углеводородами с тем же числом атомов углерода в цепи. Поэтому для определения молекулярного веса церезина непригодны эмпирические уравнения, связывающие температуру плавления с количеством атомов углерода в молекуле [2, 3]. В нашей работе молекулярный вес церезинов определяли криоскопическим путем по методу Раста [4]. Полученные значения молекулярных весов оказались равными: для церезина 80 ~ 600, для церезина 100 ~ 450. Такое несоответствие между температурой плавления и молекулярным весом объясняется различным числом боковых метильных групп в молекулах церезинов. Вероятно, церезин 100, полученный путем синтеза из окиси углерода и водорода, имеет меньшее число боковых групп, чем церезин 80, полученный в результате переработки природного воска — озокерита.

Характеристика полимеров и метод исследования процесса диффузии описаны ранее [1, 5].

Диффузию в указанных системах изучали при температурах, превышающих температуру плавления церезина: для церезина 80 — 100, 110, 120°, а для церезина 100 — 120 и 130°. В изученном интервале температур ПЭ, ПИБ и ПП находятся в вязко-текучем состоянии. Температуру поддерживали путем терmostатирования диффузионной ячейки от ультратермостата с масляной циркуляцией.

Наблюдение за изменением интерференционной картины процесса диффузии вели при постоянном увеличении (16,8) микрointерферометра. Через определенные промежутки времени проводили фотографирование интерференционной картины. Длительность исследования процесса диффузии в наших опытах составляла ~ 2 часа.

Сравнение полученных интерферограмм всех исследуемых систем позволило установить некоторые особенности процесса. Во-первых, рассматривая изменение интерферограмм во времени, можно было заметить, что промежуток от начала процесса диффузии до четкого выявления всех интерференционных полос в зоне контакта неодинаков для различных систем и увеличивается от ПП к ПИБ.

Эта последовательность сохранялась и при повышении температуры процесса, хотя время выявления полос при этом резко уменьшалось. Объ-

ясняется этот факт различной скоростью диффузии в указанных полимерах и разностью их показателей преломления в исследуемых системах.

Во-вторых, кривая распределения концентрации одного из компонентов по координате диффузии во всех случаях была асимметрична, хотя по сравнению с системами растворитель — полимер ее асимметричность выражалась очень слабо и уменьшалась от ПЭ к ПИБ. Пологая часть кривой была всегда обращена к полимеру, а более крутая — в сторону церезина.

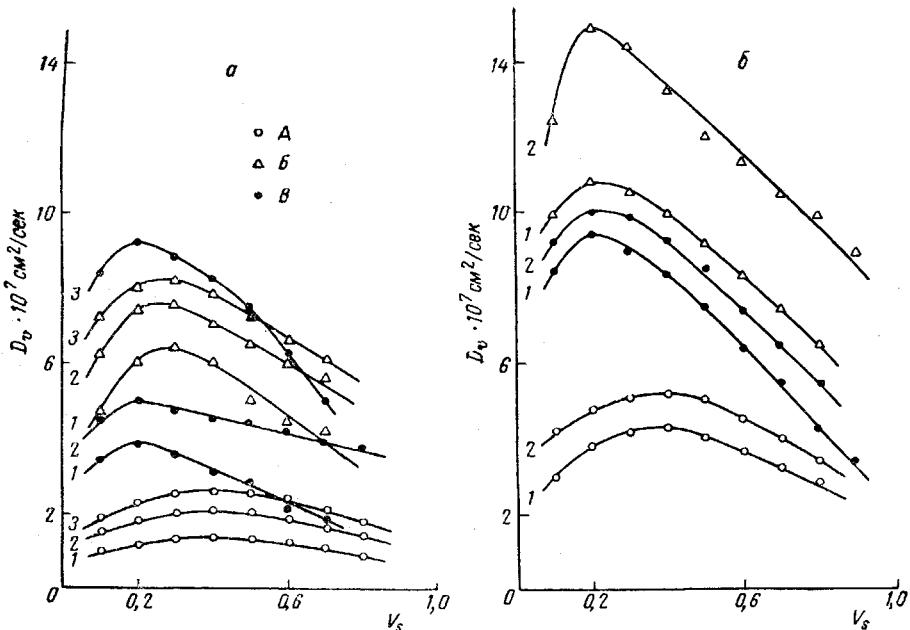


Рис. 1. Зависимость коэффициентов взаимодиффузии от состава системы для церезина с молекулярным весом 600 (а) и 450 (б): А — полизобутилен, Б — полипропилен, В — полиэтилен:

а: 1 — 100°; 2 — 110°; 3 — 120°; б: 1 — 120°; 2 — 130°

В-третьих, для системы церезин — ПЭ при температурах 100 и 110° на интерферограммах в зоне контакта наблюдалось раздвоение интерференционных полос. При более высоких температурах этого явления не было обнаружено. Вероятно, при 110—120° в самом ПЭ происходят резкие качественные изменения. Это подтверждается также тем, что выше этих температур число интерференционных полос, которые пересекают линия равной толщины, уменьшается примерно вдвое, т. е. происходит изменение показателя преломления полимера. В этом интервале температур имеет место постепенное разрушение кристаллической структуры ПЭ.

Кривые распределения концентрации по координате диффузии, построенные в результате обработки интерферограмм, имели точку перегиба, соответствующую концентрации $\sim 0,4$ объемной доли церезина.

По кривым распределения методом Матано — Больцмана были вычислены коэффициенты взаимодиффузии D_v .

На рис. 1, а и б приведена зависимость D_v от состава системы. Полученные значения являются средними из 3—5 измерений, соответствующих различным временем контакта. Контрольные опыты по определению воспроизводимости результатов, проведенные для некоторых систем, показали удовлетворительное совпадение опытных данных.

Для систем церезин — ПП и церезин — ПЭ, в которых разность показателей преломления невелика, полное количество полос в зоне контакта проявляется через небольшой промежуток времени (~ 1 мин.). Поэтому

для этих систем удалось сфотографировать интерференционную картину через 4—9 мин. после начала опыта. При расчете D_v по кривым распределения, соответствующим таким интервалам времени от начала опыта, были обнаружены более высокие значения D_v по сравнению с остальными.

Концентрационная зависимость D_v для изученных систем выражена менее отчетливо, чем для систем растворитель — полимер [6], и становится почти незаметной для системы церезин — ПИБ. Это связано с более высоким молекулярным весом церезина по сравнению с обычными жидкостями, в результате чего подвижность его молекул приближается к подвижности сегментов макромолекул полимера.

Вероятно, по мере уменьшения различия в величине подвижности компонентов, которая в большой степени зависит от молекулярного веса, зависимость D_v от концентрации не будет иметь места. Как видно из рис. 1, а и б, с увеличением концентрации церезина в полимерах D_v изменяется по кривой с максимумом. При этом положение максимума смещено в сторону чистого полимера и для различных систем неодинаково.

В системе церезин — ПЭ характер кривых $D_v — V_s$ зависит от температуры. При 100 и 110° коэффициент взаимодиффузии незначительно изменяется с составом системы. И только при 120° увеличивается паклон правой ветви кривой. Такое изменение объясняется постепенным плавлением ПЭ по мере повышения температуры. Можно предполагать, что при 120° кристаллы ПЭ полностью расплавляются.

С повышением температуры D_v во всех системах увеличивается. В исследованном интервале температур средняя энергия активации по концентрации диффундирующего вещества для системы церезин — ПИБ равна ~ 9 ккал/моль и для системы церезин — ПП ~ 5 ккал/моль, что совпадает с соответствующими величинами E_D в системах парафин — ПИБ и парафин — ПП при тех же объемных долях полимеров.

Диффузия — кооперативный процесс, в котором происходит перемещение не только диффундирующей молекулы, но и части молекул среды. Поскольку среда в исследованных нами системах достаточно высокомолекулярна, в элементарном акте диффузии участвуют не целые молекулы (макромолекулы полимера и молекулы церезина), а их кинетические сегменты. Вероятно, величина молекул церезина несколько превышает кинетический сегмент. Поэтому энергия активации диффузии и вязкости не зависит от молекулярного веса диффундирующих компонентов. Различие в энергии активации диффузии в ПИБ и ПП связано с различной подвижностью сегментов макромолекул этих полимеров.

Сравнение коэффициентов взаимодиффузии в различных системах при одних и тех же температурах показывает, что они в значительной степени зависят от природы полимера. D_v увеличивается в последовательности ПИБ < ПЭ < ПП. Это связано с различной подвижностью сегментов макромолекул. Наименее подвижны сегменты макромолекулы ПИБ, имеющей симметричные метильные группы. ПЭ занимает промежуточное место, так как взаимодействие макромолекул в ПЭ мало, но высока степень их упорядоченности. Наибольшей подвижностью обладают сегменты атактического полипропилена, имеющего в своих молекулах несимметричные боковые группы, сильно разрыхляющие его структуру.

Наконец, скорость диффузии зависит от молекулярного веса церезина. Значения D_v в системах церезин 100 — полимеры при прочих равных условиях несколько превышают значения коэффициентов взаимодиффузии для систем церезин 80 — полимеры.

Для оценки индивидуальной подвижности церезина были вычислены односторонние коэффициенты диффузии D_s по формуле

$$D_s = \frac{D}{1 - V}, \quad (1)$$

где V_s — объемная доля церезина.

На рис. 2, а и б приведена зависимость D_s от состава системы. С увеличением содержания церезина в полимерах односторонний коэффициент диффузии монотонно растет по слабовыраженной S-образной кривой.

Путем экстраполяции кривых к нулевой концентрации церезина были получены значения коэффициентов диффузии церезина в чистом полиме-

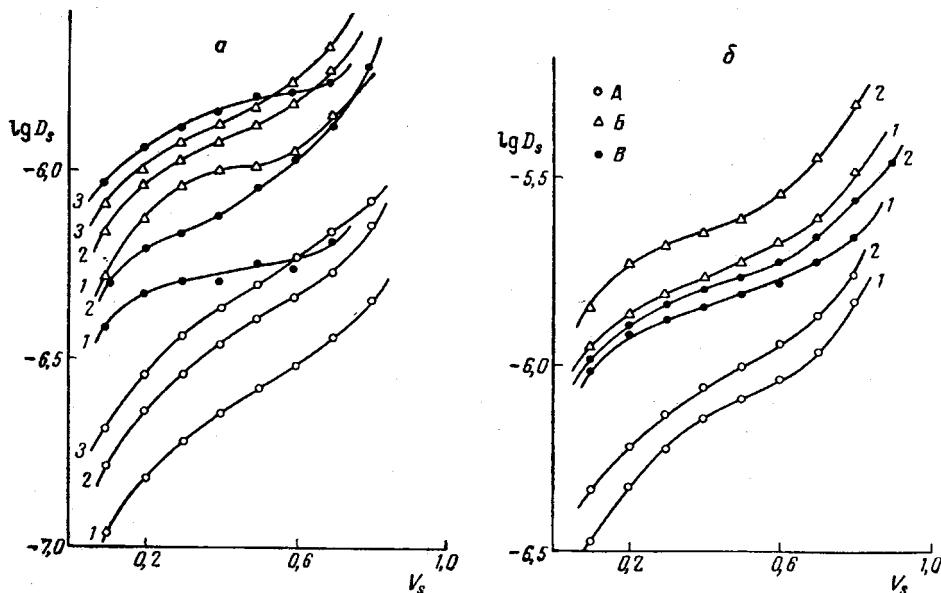


Рис. 2. Зависимость односторонних коэффициентов диффузии церезина с молекулярным весом 600 (а) и 450 (б) от состава системы: А — полизобутилен, Б — полипропилен, В — полиэтилен

а: 1 — 100°; 2 — 110°; 3 — 120°; б: 1 — 120°; 2 — 130°

ре $D_{N=0}$. По этим данным были рассчитаны коэффициенты трения f по уравнению Эйнштейна

$$D = kT / f. \quad (2)$$

Значения $D_{N=0}$ и f приведены в таблице.

Коэффициенты диффузии церезина, экстраполированные к нулевой концентрации, и коэффициенты трения сегментов макромолекул

Мол. вес церезина	Т, °С	ПИБ		ПЭ		ПП	
		$\lg D_{V_s=0}$	$f \cdot 10^8$, с/сек	$\lg D_{V_s=0}$	$f \cdot 10^8$, с/сек	$\lg D_{V_s=0}$	$f \cdot 10^8$, с/сек
600	100	-7,2	81,5	-6,3	20,6	-5,5	16,3
	110	-7,0	52,8	-6,4	13,3	-6,35	11,8
	120	-6,9	43,0	-6,3	10,8	-6,25	9,6
450	120	-6,8	34,2	-6,25	9,8	-6,15	7,65
	130	-6,6	22,2	-6,15	7,85	-6,0	5,3

Сравнение коэффициентов трения церезина в указанных системах с f для систем, состоящих из тех же полимеров и парафинов [1], показало, что их значения возросли. Это указывает на меньшую подвижность молекул церезина в полимерах по сравнению с молекулами парафина.

Выводы

1. Исследована диффузия церезинов двух марок в полиэтилене, полипропилене и полизобутилене при температурах выше 100°.
2. Установлено, что зависимость коэффициента диффузии от состава для исследованных систем подобна таковой для систем растворитель — полимер, но выражена менее отчетливо.
3. Коэффициенты диффузии церезина с молекулярным весом 450 имеют более высокие значения, чем соответствующие им коэффициенты диффузии церезина молекулярного веса 600, но меньшие, чем у парафина.
4. Показано, что скорость диффузии церезинов в исследованных полимерах уменьшается в последовательности ПП > ПЭ > ПИБ, соответствующей уменьшению подвижности сегментов макромолекул.
5. Энергия активации диффузии парафинов и церезинов в одном и том же полимере при равном составе системы одинакова. Это указывает, что размер этих молекул равен или больше величины кинетического сегмента молекулы.

Московский институт тонкой
химической технологии им. М. В. Ломоносова
Московский технологический
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
23 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Громов, А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, С. С. Вояутский, Высокомолек. соед., 7, 802, 1965.
2. А. Ф. Добрянский, Химия нефти, Гостоптехиздат, 1961.
3. С. Д. Neptescu, G. Titeica, Studii si cercetari chim. Acad. RPR, 4, 65, 1956.
4. Современные методы эксперимента в органической химии (под редакцией И. Л. Куняняца), М., 1960 г.
5. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научные труды МТИЛПа, сб. 30, 1964 г., стр. 200.
6. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 7, 586, 1965.

STUDY OF CERESIN DIFFUSION IN SATURATED CARBOCHAIN HYDROCARBONS

V. K. Gromov, A. E. Chalykh, R. M. Vasenin, S. S. Voyutskii

Summary

The diffusion of two kinds of ceresin in polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyisobutene (PB) was studied at the temperatures higher than 100°. It was established that for the systems studied diffusion coefficient dependence on composition is similar but less definite to that for the polymer-solvent system. The diffusion coefficient of ceresin with molecular weight 450 is higher than that of ceresin with molecular weight 600 but less than for paraffins. It was shown that the ceresin diffusion rate in studied polymers decreases in order PP > PE > PB that corresponds to decrease of segment motion in macromolecules. The activation energies of paraffins and ceresin diffusion in one polymer are the same at equal system composition. This points out that the dimensions of these molecules are equal or more than the size of kinetic segment of molecule.