

УДК 678.01:53

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ ПАРАФИНА В НАСЫЩЕННЫХ
КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ*В. Е. Громов, А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, С. С. Вороцкий*

Подвижность макромолекулы и ее элементов (звеньев, боковых при-весков, сегментов) является одной из важнейших характеристик, определяющих физико-химические, диэлектрические и адгезионные свойства высокомолекулярных соединений. В частности, диффузия полимера в полимер осуществляется путем последовательного перемещения сегментов макромолекул.

В последние годы для определения подвижности наряду с другими [1, 2] используют диффузионный метод [3, 4]. Размер сегмента линейных насыщенных углеводородов равен 20—30 углеродным атомам [5]. Поэтому для определения подвижности сегментов карбокцепных насыщенных полимеров нами была исследована диффузия парафина в полизобутилене (ПИБ), полипропилене (ПП) и полиэтилене (ПЭ). Подобное исследование позволит ближе подойти к рассмотрению механизма диффузии в системах полимер — полимер.

Объекты и метод исследования

В работе использован гомогенизированный парафин с т. пл. 51° и n_D^{20} 1,4334, что соответствует углеводородной цепочке, состоящей в среднем из 22—25 атомов углерода.

Полизобутилен молекулярного веса $2,5 \cdot 10^5$ был получен из технического продукта фракционированием по методу дробного осаждения.

Атактический полипропилен с молекулярным весом $2,0 \cdot 10^4$ получали экстрагированием технического полипропилена в приборе Сокслета дистилловым эфиrom.

Гранулированный полиэтилен высокого давления марки ПЭ-500 имеет характеристику пластиичности по Вильямсу (высота образца под нагрузкой 0,86 мм). Пленки полимеров толщиной 150—200 мк получали в случае ПИБ и ПП из их растворов на ртутной поверхности, а в случае ПЭ прессованием при высоких температурах ($\sim 150^\circ$).

Для исследования диффузии применяли интерференциальный микрометод [6, 7]. Условия опытов и методы расчета не отличались от ранее описанных [8, 9]. Диффузию изучали при температурах 60, 80 и 94°, превышающих температуру кристаллизации парафина.

При пониженных температурах степень кристалличности полиэтилена достаточно высока, поэтому ПЭ лишь ограниченно набухает в парафине. Процесс набухания приводит к разрушению целостности образца, что не позволяет количественно оценить степень набухания, необходимую для расчета коэффициентов диффузии. Поэтому диффузию парафина в ПЭ нам удалось количественно характеризовать только при 94°, где происходит неограниченное растворение полимера в парафине.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены кривые распределения концентрации (объемная доля) по координате диффузии. Для систем ПЭ — парафин и ПП — парафин (рис. 1) кривые распределения более симметричны, чем для

системы ПИБ — парафин (рис. 2), и по внешнему виду напоминают гауссова. В качестве сравнения на рис. 1 приведена кривая распределения, рассчитанная по уравнению:

$$c_{(x, \tau)} = \frac{c_0}{2} \left[1 - \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{D_v \tau}} \right) \right], \quad (1)$$

где D_v — среднее значение коэффициента взаимодиффузии, полученное методом Матано — Больцмана.

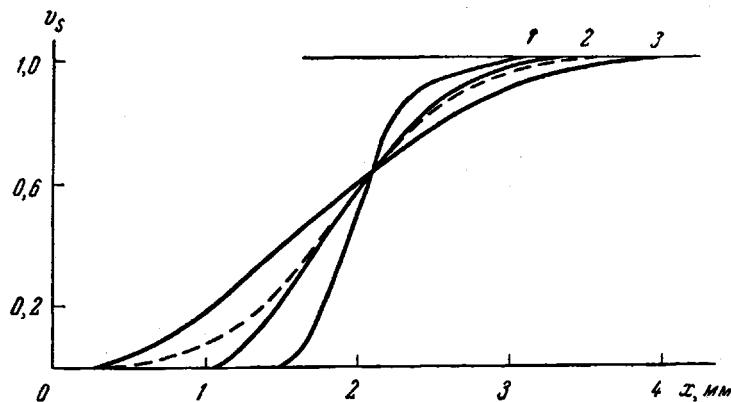


Рис. 1. Кривые распределения концентрации по координате диффузии для системы полипропилен — парафин при 60° :

1 — 16 мин.; 2 — 64 мин.; 3 — 144 мин. Пунктиром нанесена гауссова кривая распределения, построенная по рассчитанному $D_v = 5,3 \cdot 10^{-7}$ см²/сек для $\tau = 64$ мин.

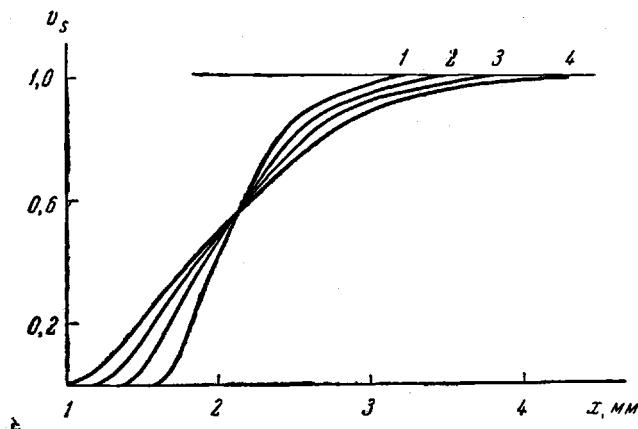


Рис. 2. Кривые распределения концентрации по координате диффузии для системы полизобутилен — парафин при 80° :

1 — 30 мин.; 2 — 60 мин.; 3 — 90 мин.; 4 — 120 мин.

На рис. 3 представлены результаты расчета коэффициента взаимодиффузии для различных концентраций парафина в изученных полимерах. Коэффициенты диффузии были получены как среднее из 2—4 измерений. Во всех случаях характер изменения D_v с концентрацией одинаков. Коэффициент взаимодиффузии имеет минимальное значение в чистом полимере, резко увеличивается с возрастанием концентрации парафина в полимерах, проходит через максимум и мало изменяется при больших концентрациях парафина в полимерах. Рост температуры ведет к увеличению значений D_v .

Коэффициент взаимодиффузии характеризует суммарную подвижность системы. Для оценки индивидуальной подвижности низкомолекулярного компонента были рассчитаны односторонние коэффициенты диффузии парафина по формуле [10]

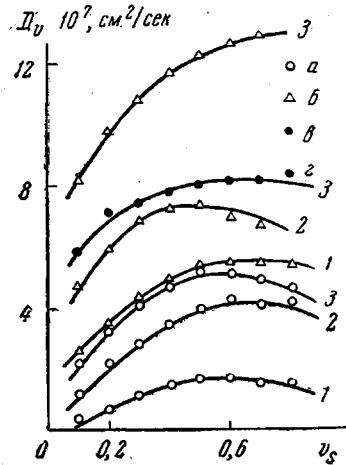


Рис. 3. Зависимость коэффициентов взаимодиффузии от состава системы:

а — полизобутилен, б — полипропилен, в — полигиотилен; 1 — 60°; 2 — 80°; 3 — 94°

ческого ряда. (В наших исследованиях для температур 60, 80 и 94° значения k соответственно равны $4 \cdot 10^{-4}$; $6,3 \cdot 10^{-4}$ и $8,7 \cdot 10^{-4}$.)

Рассчитанные $D_{v_s=1}$ хорошо совпадают с экстраполированными значениями коэффициентов самодиффузии парафина для системы полизо-

$$D = \frac{D_v}{1 - v_s}, \quad (2)$$

где v_s — объемная доля парафина.

На рис. 4, а и б приведена зависимость односторонних коэффициентов диффузии от состава системы. С увеличением содержания парафина в полимерах односторонний коэффициент диффузии непрерывно растет, приближаясь к коэффициенту самодиффузии чистого парафина. Значения коэффициентов самодиффузии парафина $D_{v_s=1}$ для различных температур были рассчитаны по уравнению [11]

$$D_{v_s=1} = k \cdot n^{-\beta}, \quad (3)$$

где n — число одинаковых атомных групп в молекуле (в нашем случае $n = 23$); k — постоянная, значение которой зависит от температуры и химической природы гомологического ряда. (В наших исследованиях для температур 60, 80 и 94° значения k соответственно равны $4 \cdot 10^{-4}$; $6,3 \cdot 10^{-4}$ и $8,7 \cdot 10^{-4}$.)

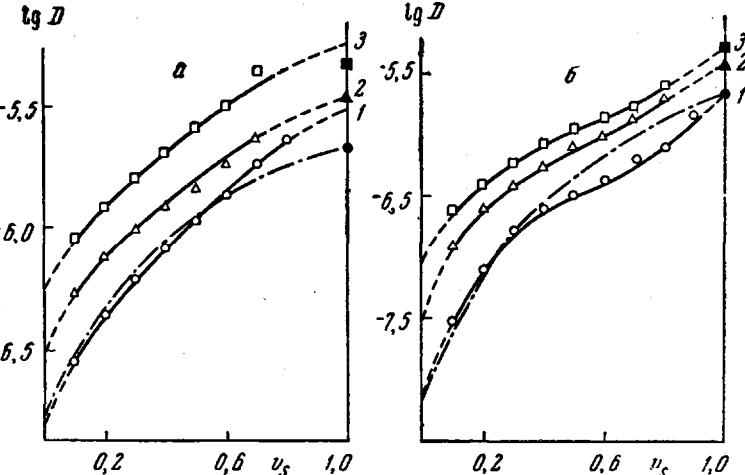


Рис. 4. Зависимость односторонних коэффициентов диффузии парафина от состава системы: а — полипропилен — парафин; б — полизобутилен — парафин:

1 — 60°; 2 — 80°; 3 — 94°. Пунктирные кривые — теоретически рассчитанная зависимость для 60°. Зачерченные точки — коэффициенты самодиффузии чистого парафина, рассчитанные по формуле (3)

бутилен — парафин (рис. 4, б) и несколько хуже для системы полипропилен — парафин (рис. 4, а). Кривые $\lg D$ — с удовлетворительно описывается уравнением [12]

$$\lg D = \lg D_{v_s=0} + (\lg D_{v_s=1} - \lg D_{v_s=0}) \left(\frac{1 - e^{-\beta v_s}}{1 - e^{-\beta}} \right), \quad (4)$$

где β — постоянная, равная 2, учитывающая изменение энергии активации с увеличением содержания парафина в системе, а $D_{v_s=0}$ — коэффициент диффузии парафина, экстраполированный к нулевой концентрации.

На рис. 4, а и б в качестве иллюстрации приведены кривые, рассчитанные по этому уравнению для 60°. Расхождения наблюдаются лишь при высоком содержании парафина в системе, что, возможно, объясняется влиянием при таких концентрациях парафина термодинамических факторов.

Путем экстраполяции кривых (рис. 4, а и б) к нулевой концентрации парафина были получены значения коэффициентов диффузии парафина в чистом полимере $D_{v_s=0}$. Эти данные позволили рассчитать по уравнению Эйнштейна

$$D = kT/f$$

коэффициент трения f . Поскольку диффузия парафина в полимер связана с кооперативным движением сегментов, а величина молекулы сравнима с величиной сегмента, рассчитанный коэффициент трения парафина можно считать равным коэффициенту трения сегмента макромолекулы. Значения $D_{v_s=0}$ и f приведены в таблице.

Сравнение коэффициентов диффузии и трения различных систем показывает, что они в значительной степени зависят от природы полимера. При всех составах системы при одинаковой температуре коэффициенты диффузии парафина в полипропилен выше, чем в полизтилене, а в ПЭ выше, чем в ПИБ. Коэффициент трения изменяется в следовательности

$$f_{\text{ПИВ}} > f_{\text{ПЭ}} > f_{\text{ПП}}.$$

Эти результаты показывают, что подвижность сегментов макромолекул исследованных полимеров неодинакова. Наименьшая подвижность сегментов полизобутилена связана с наличием симметричных метильных групп, обеспечивающих интенсивное меж- и внутримолекулярное взаимодействие и достаточно высокую упорядоченность цепей, а следовательно, и высокую их упаковку. В атактическом полипропилене несимметричные боковые группы разрыхляют структуру полимера и ослабляют меж- и внутримолекулярное взаимодействие. В полизтилене взаимодействие между цепями меньше, чем в ПИБ, но высокая степень упорядоченности, приводящая при пониженных температурах к кристаллизации, уменьшает подвижность цепей.

На рис. 5 представлена зависимость энергии активации диффузии от состава системы. С увеличением содержания парафина энергия активации уменьшается. Особенно резкое изменение E происходит при небольших концентрациях парафина, что связано с пластифицирующим действием низкомолекулярного компонента и уменьшением энергии, потребной для образования микрополостей. Дальнейшее увеличение содержания парафина (от 0,3—0,4 объемных долей) незначительно изменяет энергию активации, которая в пределе стремится к величине, близкой к энергии активации самодиффузии чистого парафина.

Характерно, что кривые $E - v_s$ для изученных систем ПИБ — парафин, ПП — парафин экстраполируются соответственно к величинам ~ 18 и ~ 10 ккал/моль. Для системы ПИБ — парафин это значение совпадает с энергией активации вязкого течения полизобутилена [13]. Энергия

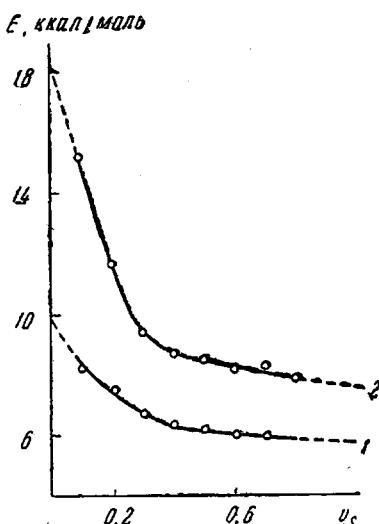


Рис. 5. Зависимость энергии активации диффузии от состава системы: 1 — полипропилен; 2 — полизобутилен

активации процесса диффузии парафина в полизобутилене выше, чем для диффузии в полипропилене. По-видимому, энергия, затрачиваемая на образование микрополостей в полизобутилене, велика вследствие более плотной упаковки и меньшей подвижности макромолекул полизобутиле-

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

Температура, °C	Полизобутилен		Полипропилен		Полиэтилен	
	$\lg D_{v_s=0}$	$f \cdot 10^7, \text{с/сек}$	$\lg D_{v_s=0}$	$f \cdot 10^7, \text{с/сек}$	$\lg D_{v_s=0}$	$f \cdot 10^7, \text{с/сек}$
60	-8,1	56,5	-6,75	2,68	-	-
80	-7,5	15,5	-6,5	1,56	-	-
94	-7,0	5,1	-6,25	0,91	-6,4	1,27

на. Следует подчеркнуть, что зависимость коэффициента диффузии и энергии активации от состава изученных систем подобна тем, которые получены для систем полимер — растворитель [9], хотя абсолютные значения коэффициентов диффузии несколько меньше.

Выводы

1. Исследована диффузия парафинов в полизобутилене, полипропилене и полиэтилене. С увеличением содержания парафина коэффициент взаимодиффузии изменяется по кривой с максимумом; односторонний коэффициент диффузии монотонно увеличивается и в пределе стремится к коэффициенту самодиффузии чистого парафина.

2. Из опытных данных рассчитаны коэффициенты трения сегментов макромолекул в чистом полимере. Показано, что подвижность сегментов увеличивается в последовательности: ПИБ — ПЭ — ПП. Это объясняется влиянием структуры звена макромолекулы, определяющего величину меж- и внутримолекулярного взаимодействия и плотность упаковки полимера.

3. Установлено, что энергия активации процесса диффузии является функцией состава системы и природы полимера. С увеличением содержания парафина энергия активации уменьшается и в пределе стремится к величине, близкой к энергии активации самодиффузии чистого парафина. При всех составах системы энергия активации процесса выше в полизобутилене, чем в полипропилене.

4. Показано, что энергия активации диффузии, экстраполированная к нулевому содержанию парафина, близка к энергии активации вязкого течения полимера.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Московский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
4 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

- Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд. ин. лит., 1963.
- D. C. Douglass, D. W. McCall, J. Phys. Chem., 62, 1102, 1958.
- I. Auerbach, W. R. Miller, W. C. Kuryla, S. D. Gehman, J. Polymer Sci., 28, 129, 1958.
- R. Moore, L. D. Ferry, J. Phys. Chem., 66, 2699, 1962.
- С. Глестон, К. Лейлер, Х. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, М., 1948.
- J. Crank, C. Robinson, Proc. Roy. Soc. A204, 549, 1951.
- M. E. Hayes, G. S. Park, Trans. Faraday Soc., 52, 949, 1956.
- А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научные труды МТИЛП, сб. 30, 1964.
- А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 7, 586, 1965.
- J. G. Kirkwood et al., J. Chem. Phys., 33, 1505, 1960.

11. D. W. Mc Call, D. C. Douglass, E. W. Anderson, J. Chem. Phys., **30**, 771, 1959.
 12. P. M. Васенин, Высокомолек. соед., **2**, 851, 1960.
 13. A. A. Тагер, В. Е. Древаль, Р. А. Хасина, Высокомолек. соед., **5**, 432, 1963.
-

DIFFUSION OF PARAFFINS IN SATURATED CARBOCHAIN POLYMERS

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

Summary

The diffusion of paraffins in polyisobutylene, polypropylene and polyethylene has been investigated. The mutual diffusion coefficient varies with increasing paraffin content along a curve with a maximum; the unidirectional diffusion coefficient increases monotonously and in the limit tends to the value for the self diffusion coefficient of pure paraffin. From the experimental data the coefficients of friction of the macromolecule segments in the pure polymer have been calculated. It has been shown that the mobility of the segments increases in the order PIB, PE, PP. This is ascribed to the effect of the structure of the unit of the macromolecule, determining the magnitude of the inter- and intramolecular interaction and the packing density of the polymer. It has been established that the activation energy of diffusion is a function of the composition of the system and the polymer species. With increase in paraffin content the activation energy decreases, tending to a limiting value that approaches the activation energy of self diffusion of pure paraffin. For all compositions of the system the activation energy of the process is higher in PIB than in PP. It has been shown that the activation energy of diffusion extrapolated to zero paraffin content is close to the activation energy of viscous flow of the polymer.
