

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1972

УДК 541.64:552.125

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ГУТТАПЕРЧИ НА ЕЕ ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Н. А. Щипачева, С. Н. Орлова, А. Е. Чалых, Р. М. Васенин

Ранее нами [1, 2] было проведено сравнительное исследование диффузии в условиях широкого изменения состава в одно- и двухфазных системах полимер — растворитель. Было установлено, что в двухфазных системах коэффициенты диффузии тем меньше, чем больше доля кристаллической фазы. Снижение скорости диффузии низкомолекулярных веществ в кристаллических полимерах по сравнению с их аморфными аналогами также отмечено в целом ряде работ [3—6]. В данной работе изучена диффузия органических растворителей в гуттаперче (ГТ) различной степени кристалличности Φ_{kp} и рассмотрена возможность установления общей закономерности влияния кристаллической фазы на диффузию в двухфазной системе полимер — растворитель.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили ГТ и натуральный каучук (НК). В температурном интервале 10—50°, в котором были проведены диффузионные измерения, они находятся в различном фазовом состоянии: НК — в аморфном, ГТ — в кристаллическом. Характеристики полимеров и способы приготовления из них пленок описаны ранее [2]. В качестве второго компонента бинарной системы полимер — растворитель были использованы абсолютированный бензол и четыреххлористый углерод (х.ч.).

Образцы ГТ с различной Φ_{kp} получали, подвергая их соответствующей термической обработке [7]. Пленки ГТ, запаянные в стеклянных ампулах с аргоном, выдерживали в течение 30 мин. при 75—80°; затем часть образцов закаливали при температуре жидкого азота и отжигали при 10—48° от 1 до 30 час.; другую часть образцов кристаллизовали путем медленного охлаждения со скоростью 1 град/мин до комнатной температуры. При такой термической обработке, по данным рентгеноструктурного анализа, ГТ находилась в β -модификации, а Φ_{kp} изменялась от 0,25 до 0,7.

Определение Φ_{kp} ГТ проводили по рентгенографической методике Германса — Вайдингера [8, 9]. На рис. 1 представлены дифрактограммы НК, расплавленной и кристаллической ГТ, снятые в одинаковых условиях на дифрактометре УРС-50И в $CuK\alpha$ -излучении с Ni-фильтром. Дифрактограммы НК и расплавленной ГТ характеризуются наличием аморфного гало с максимумом при $2\theta = 19^\circ$; на дифрактограмме ГТ имеются два резких кристаллических пика при 2θ , равных 18 и 23°. Пунктиром показана базовая линия, подобная кривой рассеяния НК, с помощью которой кристаллические рефлексы отделялись от остальной картины рассеяния. В качестве величин, пропорциональных «кристаллической» и «аморфной» составляющим рассеяния, нами выбраны соответственно площадь всех кристаллических рефлексов S_{kp} и площадь аморфного гало S_{am} , которая заключена между базовой кривой и прямой линией, соединяющей углы 10 и 34°. Для построения графика зависимости $S_{kp} = f(S_{am})$ были использованы нормированные значения S_{kp} и S_{am} . Нормировку осуществляли путем приведения всей интенсивности рассеяния различных образцов в использованном интервале углов 2θ к одной и той же произвольно выбранной величине [10]. На рис. 1 представлен экспериментальный график зависимости $S_{kp} = f(S_{am})$, построенный по данным измерений дифрактограмм различных образцов ГТ. Как видно из рисунка, экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую в согласии с [8—10].

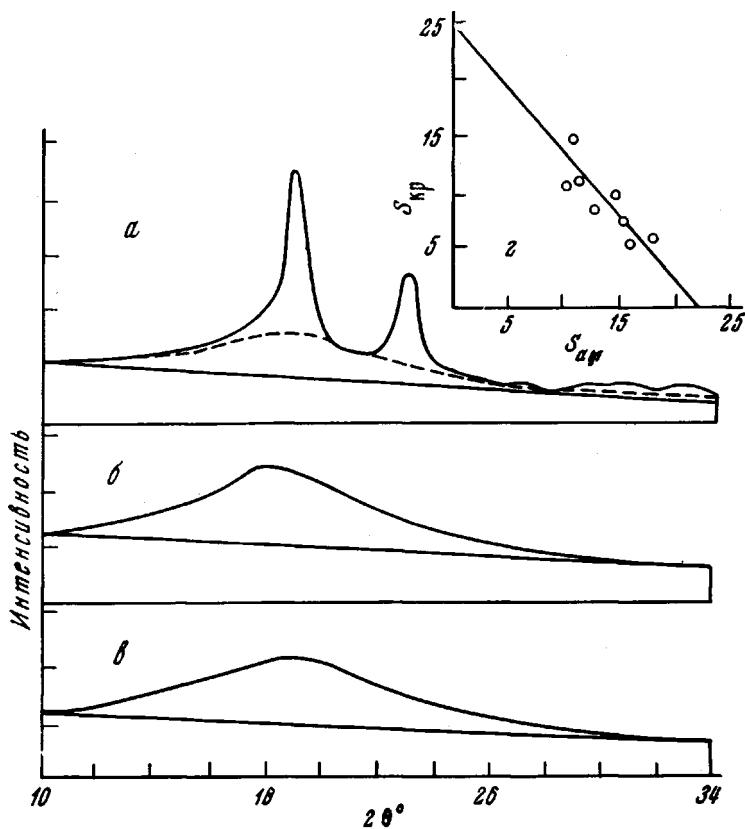


Рис. 1. Дифрактограммы кристаллической (α), расплавленной ГТ (β) и НК (γ); γ — зависимость площади кристаллических рефлексов от площади аморфного гало

Диффузию низкомолекулярных веществ в ГТ и НК изучали весовым сорбционно-десорбционным методом [11, 12]. Для определения коэффициентов диффузии при различном содержании растворителя в системе была использована интервальная методика сорбции [12, 13]. Изменение веса образца в процессе сорбции определяли на весах Мак-Бена с кварцевой спиралью при чувствительности 0,7 мг/мм. Температуру в сорбционной ячейке поддерживали с точностью $\pm 0,05^\circ$. Измерения проводили на пленках толщиной 150—200 мк. После достижения сорбционного равновесия образцы выдерживали в парах растворителя в течение времени, вдвое большего, чем необходимо для установления равновесия.

Коэффициенты взаимодиффузии (D_v) рассчитывали по начальному участку сорбционной кривой по уравнению

$$\frac{M}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{D_v t}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где M и M_∞ — количества растворителя, сорбированные пленкой полимера толщиной l к моменту времени t и в состоянии сорбционного равновесия соответственно. Коэффициенты самодиффузии D растворителя определяли по уравнению [14]

$$D = D_v \left(\frac{d \ln \varphi_1}{d \ln a_1} \right), \quad (2)$$

где φ_1 — объемная доля растворителя, a_1 — его активность, равная относительному давлению пара растворителя в сорбционной ячейке.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены типичные кривые концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии растворителей в ГТ с различной Φ_{kp}^0 и в НК. Во всех исследованных системах независимо от фазового состояния полимера D монотонно возрастают с увеличением содержания раст-

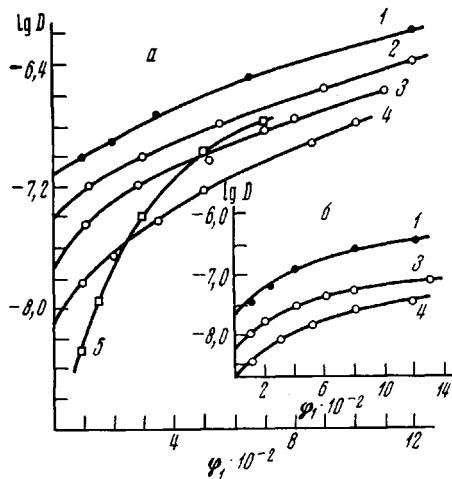


Рис. 2

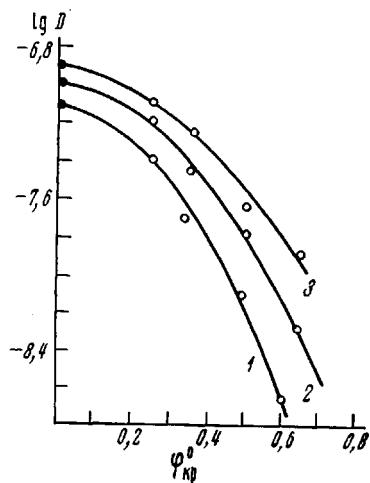


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость D от объемной доли растворителя φ_1 при 20° для систем:
а: 1 — НК — C_6H_6 ; 2—4 — ГТ — C_6H_6 ; б: 1 — НК — CCl_4 ; 3, 4 — ГТ — CCl_4 . φ_{kr}^0 ГТ: 2 — 0,25; 3 — 0,33; 4 — 0,5; 5 — 0,64

Рис. 3. Зависимость D бензола от φ_{kr}^0 ГТ для системы ГТ — C_6H_6 при $\varphi_1 = 0$ (1); 0,01 (2) и 0,02 (3), 1 — экстраполированное значение D

вторителя. При этом коэффициенты диффузии в ГТ при всех составах меньше, чем в НК. Повышение температуры смещает кривые $lg D - \varphi_1$ в область более высоких значений D , однако последовательность в расположении кривых и их характер не меняются.

Как правило, чем выше φ_{kr}^0 ГТ, тем меньше D . При этом D уменьшаются не пропорционально доле кристаллической фазы в образце, а изменяются сложным образом (рис. 3). По мере повышения содержания растворителя в системе различие между коэффициентами диффузии уменьшается. Для образцов ГТ с высокой φ_{kr}^0 кривая $lg D - \varphi_1$ при $\varphi_1 > 0,03$ пересекает аналогичные кривые для пленок с меньшей φ_{kr}^0 . Наиболее влияние фазового состояния ГТ проявляется в значениях D , экстраполированных к нулевому содержанию низкомолекулярного компонента. Изменение D при увеличении доли кристаллической фазы на 10% достигает трех и более раз. Общее изменение D составляет около двух десятичных порядков.

Рассмотрим причины столь сильного влияния фазового состояния полимера на его диффузионные свойства. Очевидно, при температуре ниже точки плавления кристаллического полимера его смеси с растворителем двухфазны [15]. Принято считать, что в таких системах кристаллические участки полимера недоступны для молекул растворителя [15—17]. Косвенным доказательством справедливости этого положения применительно к исследованным нами системам может служить установленный в работе [18] факт, что при сорбции предельных углеводородов рентгенограммы ГТ практически не меняются.

Наличие непроницаемых образований внутри диффузионной среды не только меняет эффективный объем полимера, участвующий в сорбции растворителя, но и усложняет пути миграции молекул растворителя, снижает суммарную скорость переноса. Уменьшение D в двухфазной системе вследствие сокращения объема, через который протекает диффузия, можно объяснить в рамках теории свободного объема. Согласно [19], скорость диффузии растворителя в бинарной системе зависит от свободного объема диффузионной среды и определяется соотношением

$$\lg D = \lg A - \frac{B}{2,3v(\varphi_1 T)}, \quad (3)$$

где $v(\varphi_i, T)$ — доля свободного объема системы полимер — растворитель при данной температуре и составе φ_i , D — коэффициент диффузии при тех же условиях: A и B — постоянные, зависящие от размеров и формы дифундирующей молекулы растворителя.

Для однофазных систем полимер — растворитель доля свободного объема связана с составом выражением [19]

$$v(\varphi_i, T) = v_2 + \beta\varphi_i, \quad (4)$$

где v_2 и v_1 — доли свободного объема полимера и растворителя соответственно, β — параметр, отражающий влияние растворителя на увеличение свободного объема $\beta = v_1 - v_2$.

Если уравнение (4) подставить в уравнение (3) и принять при $\varphi_i = 0$ $v(0, T) = v_2$ и $D = D(0)$, то получим уравнение Фуджиты [19], удовлетворительно описывающее зависимость D от состава однофазных систем полимер — растворитель.

Однако к двухфазным системам кристаллический полимер — растворитель уравнение (4), а следовательно, и уравнение Фуджиты неприменимы. В этих системах доля свободного объема будет меньше, чем в однофазных, на величину Φ_{kp} , равную объемной доле кристаллической фазы полимера *

$$v(\varphi_i, T) = v_2(1 - \varphi_{kp}) + \beta\varphi_i \quad (5)$$

В предельном случае в системе, высокомолекулярный компонент которой при кристаллизации образует идеально упорядоченную кристаллическую фазу ($\varphi_{kp}^0 = 1$), доля свободного объема и коэффициент диффузии при $\varphi_i \rightarrow 0$ стремится к нулю. При введении растворителя в такую систему при неизменной температуре начинается плавление кристаллической фазы. Состав образующейся при этом двухкомпонентной жидкой фазы (при увеличении содержания растворителя) постоянен, а увеличивается лишь ее количество при одновременном уменьшении числа и размеров кристаллитов. По диаграмме фазового состояния, применения правило рычага, можно легко определить долю кристаллической фазы при любом составе бинарной системы

$$\varphi_{kp} = 1 - \frac{\varphi_i}{\varphi_i^*}, \quad (6)$$

где φ_i^* — состав жидкой фазы, находящейся в равновесии при данной температуре с кристаллами.

Уравнение (5) приобретает при этом вид

$$v(\varphi_i, T) = (v_2 + \beta\varphi_i^*) \frac{\varphi_i}{\varphi_i^*} \quad (7)$$

Однако в подавляющем большинстве случаев кристаллические полимеры не являются полностью закристаллизованными и содержат аморфное вещество [15—17]. Их «степень кристалличности» меньше единицы. Поэтому при $\varphi_i \rightarrow 0$ доля свободного объема и коэффициент диффузии имеют конечное значение $D = D_{kp}(0)$ и $v(0, T) = v_2(1 - \varphi_{kp}^0)$. В этих системах сорбция растворителя проходит в две стадии. При низких концентрациях растворителя в сорбции принимает участие лишь аморфное вещество полимера. На этой стадии растворимость пропорциональна объемной доле аморфного вещества, величина которой на протяжении всего процесса остается постоянной, а изменение свободного объема системы описывается уравнением

$$v(\varphi_i, T) = v_2(1 - \varphi_{kp}^0) + \beta\varphi_i \quad (8)$$

* Предполагается, что присутствие кристаллической фазы полимера не сказывается на сегментальной подвижности макромолекул в жидкой фазе системы полимер — растворитель.

При высоких концентрациях сорбированного растворителя последний может вызывать структурные изменения, подобные плавлению. Очевидно, на этой стадии будет изменяться содержание кристаллической фазы в системе по уравнению (6). Границная концентрация, начиная с которой растворитель вызывает структурные превращения, зависит как от природы низкомолекулярного компонента, так и от исходной степени упорядоченности полимера. Значение этой концентрации $\varphi_{\text{кр}}^{\text{рп}}$ в первом приближении можно оценить по уравнению

$$\varphi_{\text{кр}}^{\text{рп}} = \varphi_1^* (1 - \varphi_{\text{кр}}^0) \quad (9)$$

Для исследованных систем в условиях экспериментов $\varphi_1^* \approx 0,3$ *, а $\varphi_{\text{кр}}^0$ не превышала 0,7. Отсюда значение $\varphi_{\text{кр}}^{\text{рп}} \approx 0,09$, что в большинстве случаев находится за пределами исследованных областей составов. Поэтому при интерпретации полученных результатов мы вправе воспользоваться уравнением (8). Тогда, решая совместно (1), (8) и принимая при $\varphi_1 = 0$

$$\lg D_{\text{кр}}(0) = \lg A - \frac{B}{2,3v_2(1 - \varphi_{\text{кр}}^0)}, \quad (10)$$

получаем

$$\begin{aligned} \lg \frac{D}{D_{\text{кр}}(0)} &= \\ &= \frac{B\beta\varphi_1}{2,3v_2(1 - \varphi_{\text{кр}}^0)[v_2(1 - \varphi_{\text{кр}}^0) + \beta\varphi_1]} \end{aligned} \quad (11)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lg \frac{D}{D_{\text{кр}}(0)}} &= \frac{2,3v_2(1 - \varphi_{\text{кр}}^0)}{B} + \\ &+ \frac{2,3[v_2(1 - \varphi_{\text{кр}}^0)]^2}{B\beta} \cdot \frac{1}{\varphi_1} \end{aligned} \quad (12)$$

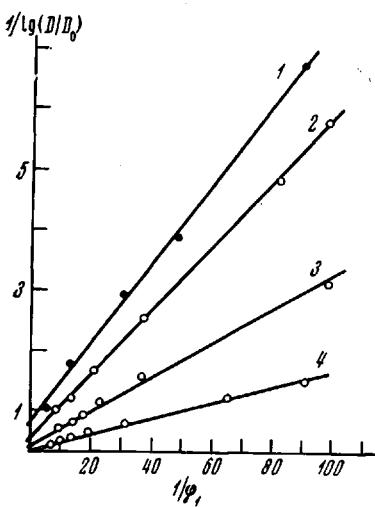


Рис. 4. Зависимость D бензола от состава систем с НК (1) и ГТ (2-4) в координатах, соответствующих уравнению (12) при 20° с $\varphi_{\text{кр}}^0$ ГТ, равной 0,33 (2); 0,55 (3) и 0,64 (4)

В соответствии с уравнением (12) зависимость $1/\lg [D/D_{\text{кр}}(0)]$ от $1/\varphi_1$ должна быть прямолинейной; тогда по отрезку, отсекаемому этой прямой от оси ординат, можно вычислить $\varphi_{\text{кр}}^0$ для полимера, если известно отношение v_2/B . На рис. 4 представлены типичные экспериментальные зависимости, обработанные в соответствии с уравнением (12). Для сравнения на том же рисунке в тех же координатах представлены результаты для системы НК — бензол. Как видно, во всех случаях экспериментальные точки хорошо укладываются на прямые линии, угол наклона которых и отрезок, отсекаемый на оси ординат, уменьшаются по мере увеличения $\varphi_{\text{кр}}^0$ ГТ. Расчитанные по величине отрезка и величины v_2/B для НК $\varphi_{\text{кр}}^0$ для различных образцов ГТ приведены ниже.

Рентгенографический метод	0,25	0,33	0,50	0,64
По данным диффузии:				
по уравнению (12)	—	0,31	0,44	0,56
по уравнению (13)	0,18	0,27	0,35	0,54
		0,34 **		

Следует отметить, что значение степени упорядоченности кристаллического полимера можно также оценить, сравнивая D чистомолекулярного компонента в кристаллическом полимере и его аморфном аналоге, экст-

* Зависимость температуры плавления ГТ от объемной доли растворителя определяли по уравнению Флори [20].

** Для систем ГТ — CCl_4 ; остальные — для систем ГТ — C_6H_6 .

раполированные к нулевому содержанию растворителя в системе. Действительно, вычитая из уравнения (10) уравнение (3), получаем

$$\lg \frac{D_{kp}(0)}{D_{am}(0)} = - \frac{B}{2,3v_2} \left(\frac{\varphi_{kp}^0}{1 - \varphi_{kp}^0} \right) \quad (13)$$

Данные о φ_{kp}^0 ГТ показывают, что при различных методах оценки φ_{kp}^0 получаются практически совпадающие величины. Небольшие расхождения, вероятно, обусловлены чувствительностью диффузионной и рентгенографической методик к различным дефектам структуры.

Выходы

1. Сорбционно-десорбционным методом исследована диффузия растворителей в гуттаперчу (ГТ) различной степени кристалличности и в натуральный каучук (НК). Определение степени кристалличности ГТ проводили по методике Германса — Вайдингера.

2. Показано, что при различных температурах ниже точки плавления ГТ и составах бинарной системы полимер — растворитель коэффициенты диффузии тем меньше, чем выше степень кристалличности полимера.

3. Полученные результаты интерпретированы в рамках теории свободного объема. Предложено уравнение, удовлетворительно описывающее концентрационную зависимость коэффициента диффузии растворителя в системе кристаллический полимер — растворитель. Рассчитанные с помощью этого уравнения по диффузионным данным степени кристалличности ГТ близки к аналогичным величинам, определенным по рентгенографической методике.

Институт физической химии АН СССР
Всесоюзный заочный институт
текстильной и легкой промышленности

Поступила в редакцию
7 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Орлова, Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., **A9**, 1739, 1967.
2. С. П. Орлова, Р. М. Васенин, А. Е. Чалых. Высокомолек. соед., **A10**, 1778, 1968.
3. С. А. Рейтлингер, Успехи химии и технологии полимеров, сб. 3, изд-во «Химия», 1960, стр. 184.
4. С. N. Klute, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 340, 1959.
5. A. S. Michaels, N. Y. Bixler, J. Polymer Sci., **50**, 393, 1961.
6. R. M. Barger, H. T. Chio, J. Polymer Sci., **C10**, 111, 1965.
7. Б. Я. Тейтельbaum, Н. П. Аношина, Высокомолек. соед., **8**, 2176, 1966.
8. Р. Н. Hermans, A. Weidinger, Materie plast., **29**, 464, 1963.
9. Р. Н. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., **50**, 98, 1961.
10. В. Л. Лебедев, Н. А. Окладников, Высокомолек. соед., **7**, 655, 1965.
11. J. Crank, G. S. Park, Diffusion of Polymer, New York — London, 1968.
12. Р. М. Васенин, И. В. Чернова, Высокомолек. соед., **8**, 2006, 1966.
13. A. Kishimoto, H. Fujita, J. Phys. Chem., **65**, 594, 1960.
14. R. J. Bearman, J. Phys. Chem., **65**, 1961, 1961.
15. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1968.
16. Р. Н. Hermans, A. Weidinger, J. Polymer Sci., **6**, 533, 1951.
17. L. Valentine, J. Polymer Sci., **27**, 313, 1958.
18. Л. Волкова, Диссертация, 1955.
19. H. Fujita, Fortschr. Hochpol. Forsch., **3**, 3, 1961.
20. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953, p. 565.

INFLUENCE OF THE CRYSTALLINITY OF GUTTA-PERCHA ON ITS DIFFUSION PROPERTIES

N. A. Shechipacheva, S. P. Orlova, A. E. Chalykh, R. M. Vasenin

Summary

The diffusion of solvents into gutta-percha and natural rubber has been studied by the sorption-desorption method. The crystallinity has been determined by the Hermans — Weidinger method. It has been found that at various temperatures below the melting point of gutta-percha and at different compositions of the binary system polymer-solvent, the diffusion coefficients are the smaller, the higher is the crystallinity of the polymer. The results obtained are interpreted in terms of the free volume theory.