

ДИФФУЗИЯ МОНОМЕРОВ В ПОЛИМЕРАХ

А. Е. Чалых

Полимеризация, как и все химические реакции, может протекать в кинетической и диффузионной областях [1–3]. Протекание реакции в той или иной области зависит от соотношения между константой скорости реакции и коэффициентами диффузии исходных веществ и продуктов реакции. Очевидно, что для теоретического определения области протекания реакции необходимо оценивать скорости диффузии и химической реакции раздельно, как для независимых процессов. Однако если кинетические характеристики реакций полимеризации и поликонденсации исследованы довольно полно, то вопросу изучения диффузии мономеров и олигомеров в полимерах до настоящего времени не уделялось должного внимания. Рассмотрение этого вопроса в основном носило качественный характер [1].

В этой работе описаны результаты исследования диффузии в бинарной системе мономер – полимер в широкой области составов, температур и молекулярных весов гомополимеров.

Объектами исследования служили образцы полиметилакрилата (ПМА) с $M = 2,1 \cdot 10^3$; $4,2 \cdot 10^3$; $8,5 \cdot 10^3$; $1,2 \cdot 10^4$; $2,6 \cdot 10^4$; $5,3 \cdot 10^4$; $1,3 \cdot 10^5$; $4,4 \cdot 10^5$; полиметилметакрилата (ПММА), $M = 1,8 \cdot 10^5$ и полистирола (ПС), $M = 2,1 \cdot 10^6$ и их мономеры: метилакрилат (МА), метилметакрилат (ММА) и стирол. Молекулярно-весовое распределение, характеризующее величину отношения средневесового молекулярного веса к среднечисловому, составляло для низкомолекулярных образцов ПМА $\approx 1,25$, для всех остальных $\approx 1,10$.

Диффузию исследовали интерференционным микрометодом [4]. Методика проведения опытов, обработки интерферограмм и построения кривых распределения концентрации по расстоянию не отличалась от описанных ранее [4, 5]. Связь между показателем преломления n и концентрацией находили, измеряя n (с ошибкой не выше 10^{-4}) растворов полимеров различного состава на стандартном рефрактометре. Для изученных систем зависимость n от объемной доли мономера φ_1 линейна. Расчет коэффициентов взаимодиффузии D_v по кривым распределения концентрации методом Матано – Больцмана проводили на ЭВМ [6]. Ошибка при определении в крайних областях составов не превышала 10% и в основном была не выше 7%. Коэффициенты самодиффузии D^* мономеров в растворах определяли по уравнению [7]

$$D^* = D_v \left\{ 1 - \varphi_1 + \varphi_1 \left[\frac{1}{x} - 2\chi(1-\varphi_1) \right] \right\}^{-1}, \quad (1)$$

где x – отношение парциальных мольных объемов мономера и полимера, χ – константа Хаггинса. При расчетах для системы ПС – стирол χ была принята равной 0,35 [8]. Для всех остальных χ рассчитывали по методу, опубликованному в [9]. Все измерения выполнены в интервале температур 20–90° и в области концентраций $\varphi_1 = 0,05$ –0,95.

Коэффициенты диффузии в растворах полимеров в мономерах. Значения D^* во всех системах изменяются по мере увеличения концентрации мономера монотонно, тогда как D_v – по кривой со слабо выраженным максимумом (рис. 1). Изменение молекулярного веса ПМА от $2,5 \cdot 10^4$ до $4,4 \cdot 10^5$ не сказывается в исследованной области φ_1 на значениях D_v и D^* . При этих значениях M коэффициенты диффузии мономеров изменяются на три-пять десятичных порядка при переходе от полимера к мономеру. Наибольшие изменения D_v и D^* претерпевают в крайней области составов при $\varphi_1 < 0,3$. При $\varphi_1 < 0,2$ $D_v \approx D^*$ экстраполируются к значениям 10^{-10} – 10^{-11} см²/сек для ПС и ПММА. При $\varphi_1 \rightarrow 1$ (в координатах $\lg D_v - \varphi_1$) D_v экстраполируется к величине 10^{-7} см²/сек, близкой по порядку величины к обычным значениям коэффициентов диффузии многих полимеров с $M \geq 10^{-4}$ в предельно разбавленных растворах [10]. D^* при $\varphi_1 \rightarrow 1$ экстра-

полируется к величине 10^{-5} см²/сек, близкой к коэффициенту самодиффузии мономера.

При $M < 1,2 \cdot 10^4$ роль молекулярного веса проявляется во всей области составов, при этом D_0 и D^* возрастают по мере уменьшения молекулярного веса полимеров. Следует отметить, что если D_0 при $\phi_1 \rightarrow 1$ непрерывно увеличивается с уменьшением M и между ними наблюдается зависимость $D = KM^{-b}$, где $K = 4 \cdot 10^{-4}$, $b = 0,56$, то D^* при $\phi_1 \rightarrow 1$ независимо от M стремится к D^* мономера.

С повышением температуры значения коэффициентов диффузии возрастают. При этом характер концентрационной зависимости $D_0(\phi_1)$ остается прежним. По температурной зависимости коэффициента диффузии

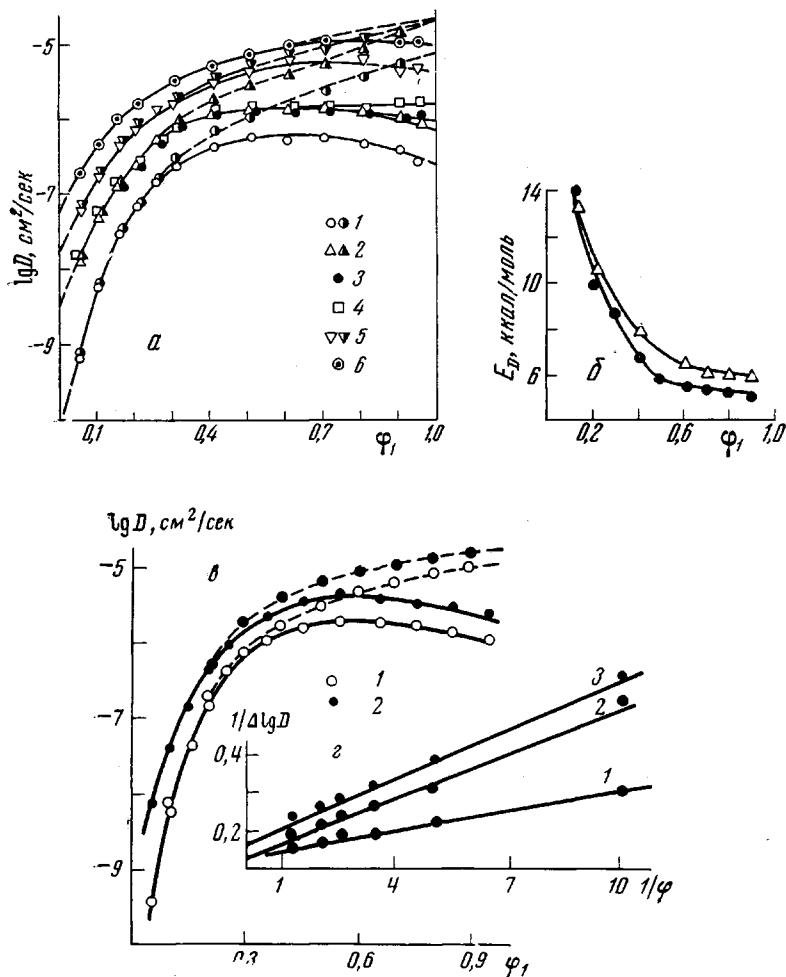


Рис. 1. Зависимость коэффициентов самодиффузии (штриховые линии) и взаимодиффузии мономеров (сплошные линии) (а, в, г) и кажущейся энергии активации (б) от состава в системах:

а: ПММА — ММА (1), ПМА — МА (2—6) при 25°, молекулярный вес ПМА: $4,5 \cdot 10^5$ (2), $5,3 \cdot 10^4$ (3), $2,56 \cdot 10^4$ (4), $4,3 \cdot 10^3$ (5) и $2,2 \cdot 10^3$ (6); в: ПС — стирол при 25 (1) и 50° (2); г: в координатах уравнения (2) для системы ПС — стирол (1), ПММА — ММА (2), ПМА — МА (3) при 25°

($\lg D - 1/T$ линейна) определена «эффективная» энергия активации диффузии E_D . Как видно из рис. 1, E_D зависит от состава системы: чем содержание мономера больше, тем она меньше.

Экспериментальные данные по концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии мономеров для исследованных систем удовлет-

ворительно (рис. 1) описываются уравнением Фуджиты [7], следующим из представлений теории свободного объема

$$1/\lg \frac{D^*}{D(0)} = 2,3f/B + \frac{2,3f^2}{B\beta} \cdot 1/\varphi_1, \quad (2)$$

где $D(0)$ — экстраполированное значение коэффициента самодиффузии мономера к $\varphi_1 \rightarrow 0$, f — доля свободного объема полимера и f_1 — мономера, $\beta = f_1 - f$, B — эмпирическая постоянная. Значения параметров этого уравнения с учетом величины f_1 , определенной независимым путем по температурной зависимости вязкости мономеров, представлены в таблице.

Параметры уравнения (2) при 25°

Система	f	β	B	$\lg D(0)$, см ² /сек
ПМА — метилакрилат				
$M = 2,5 \cdot 10^4$	0,032	0,124	2,60	-8,45
$M = 1,2 \cdot 10^4$	0,031	0,125	2,60	-8,41
$M = 8,5 \cdot 10^3$	0,036	0,120	2,80	-8,12
$M = 4,2 \cdot 10^3$	0,040	0,120	2,85	-7,06
ПММА — метилметакрилат	0,019	0,14	3,0	-10,5
ПС — стирол	0,017	0,12	1,21	-10,9

Влияние молекулярного веса полимеров. Чтобы проследить более детально характер зависимости коэффициентов диффузии от молекулярного веса макромолекул, образующих диффузионную среду, опытные данные для растворов полимеров в мономерах различного состава были представлены в координатах $\lg D - \lg M$. Анализ результатов показывает, что за исключением узкой области концентраций, близкой к чистому мономеру $\varphi_1 \geq 0,9$, коэффициенты взаимодиффузии и самодиффузии мономера быстро уменьшаются с увеличением M полимера, стремясь к асимптотическому пределу, который для ПМА достигается при $M = 2,5 \cdot 10^4$. При этом общее изменение D с изменением M от $2 \cdot 10^3$ до $2,5 \cdot 10^4$ составляет один-два десятичных порядка и уменьшается по мере увеличения содержания мономера в растворе.

Зависимость диффузионных параметров полимерной матрицы от молекулярного веса полимера можно описать в рамках теории свободного объема. Согласно этой теории, скорость диффузии низкомолекулярных веществ вообще и мономеров, в частности, определяется средним свободным объемом диффузионной среды $\bar{f}(0)$ [11]

$$\lg \frac{D}{D(0)} = \frac{B}{2,3} \left[\frac{1}{\bar{f}(0)} - \frac{1}{\bar{f}} \right], \quad (3)$$

где $\bar{f}(0)$ — средний свободный объем полимерного тела в некотором стандартном состоянии и соответствующий ему $D(0)$. Для расчета \bar{f} и его изменения с изменением молекулярного веса макромолекул среды введем понятие локального свободного объема f_i , приходящегося на отдельный структурный элемент макромолекулы. Тогда, очевидно, \bar{f} можно определять как сумму произведений локальных свободных объемов на N_i число структурных элементов макромолекулярных цепей в единице объема

$$\bar{f} = \sum_i N_i f_i \quad (4)$$

Из статистической теории [1, 12] следует, что броуновское движение макромолекул можно рассматривать как движение структурных элемен-

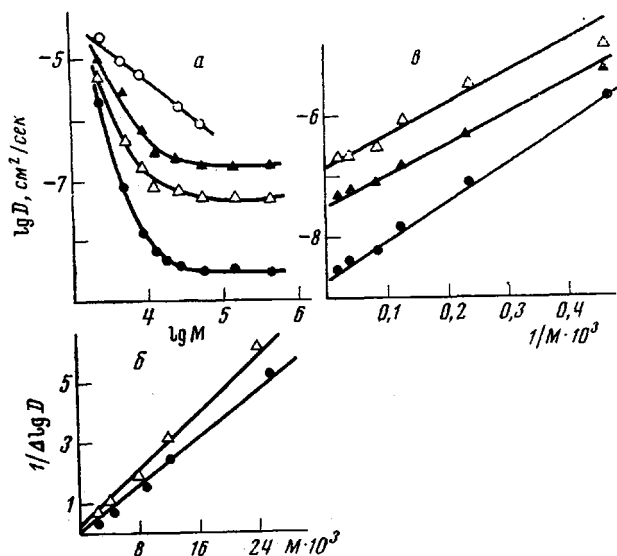


Рис. 2. Зависимость коэффициентов взаимодиффузии в системе ПММ - МА от молекулярного веса полимера (а) в координатах уравнения (8) (б) и уравнения (9) (в). Состав систем φ_1 : 0,0 (●), 0,3 (△), 0,5 (▲) и 1 (○)

тов двух типов: звеньев цепи и свободных концов. Интенсивность последних значительно выше интенсивности движения звеньев основной цепи [1, 12]. Это позволяет приписать концевым группам макромолекул локальный свободный объем f_k , отличный от f_s звеньев основной цепи. Тогда

$$\bar{f} = f_s N_s + f_k N_k, \quad (5)$$

где N_s и N_k — число звеньев и концов макромолекул в единице объема. N_s и N_k связаны между собой простым соотношением

$$N_k = \frac{2N_s}{P}, \quad (6)$$

где P — степень полимеризации. Подставив соотношение (6) в уравнение (5) после его преобразования, получим

$$\bar{f} = \bar{f}_\infty + \Delta f \frac{2V_k}{V_\infty} \frac{1}{P} = \bar{f}_\infty + 2\Delta f \frac{V_k}{V_\infty} \frac{M_s}{M} = \bar{f}_\infty + A \frac{1}{M} \quad (7)$$

Здесь \bar{f}_∞ — доля свободного объема полимерной матрицы при $P \rightarrow \infty$, $\Delta f = \bar{f}_k - \bar{f}_s$, V_k/V_∞ — отношение плотностей упаковок мономера и полимера.

Подставим уравнение (7) в выражение (3). Тогда принимая $f(0) = f(\infty)$

$$\lg \frac{D}{D_\infty} = \frac{B}{2,3\bar{f}_\infty} \cdot \frac{A1/M}{\bar{f}_\infty + A/M} \quad (8)$$

Поскольку $M \gg M_s$, уравнение (8) с достаточной степенью точности можно записать в виде

$$\lg D = \lg D_\infty + \frac{AB}{2,3\bar{f}_\infty^2} \cdot \frac{1}{M} \quad (9)$$

Экспериментальные данные удовлетворительно описываются этими уравнениями (рис. 2). Рассчитанные по углу наклона прямых доли сво-

бодного объема, приходящиеся на концевые группы макромолекул, $f_k \approx \approx 0,115$ при 25° . Эта величина близка к значению $f_m = 0,154$ мономера, рассчитанному независимым путем по температурной зависимости вязкости. Эта близость подтверждает справедливость отождествления броуновского движения концевых групп макромолекул и молекул мономера [1, 12].

В заключение следует отметить, что предложенный подход к количественному анализу интегральных молекулярных движений в полимерной матрице может быть использован и при рассмотрении вопросов, связанных со стеклованием системы, изменением ее объема, релаксационными характеристиками, вязким течением, вращательным движением имино-кислых радикалов, и т. д. [12, 13].

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
2. Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973.
3. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969.
4. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научные труды МТИП, Сб. 30, 1965, стр. 202.
5. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 1902, 1966.
6. С. Д. Герцикен, И. Я. Дехтяр, Диффузия в металлах и сплавах, Физматгиз, 1960.
7. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Докл. АН СССР, 161, 1146, 1965.
8. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 437.
9. А. Арцис, А. Е. Чалых, Н. А. Халтуринский, Ю. В. Моисеев, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А15, 63, 1973.
10. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
11. Н. Fudjita, Fortsch. Hochpol. Forsch., 3, 1, 1961.
12. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
13. Т. Фокс, С. Грач, С. Лошек, Сб. Реология, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 565.

УДК 541.64 : 532.7

СТУДНЕОБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДА

М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, Л. П. Милькова,
А. М. Щетинин, С. П. Папков

Полисульфонамид (ПСА) строения



— один из новых жесткоцепных полимеров, используемых для получения термостойких волокон. Формование волокон на основе ПСА производится в настоящее время путем перевода струи жидкого раствора в нетекучее студнеобразное состояние в результате воздействия осадителя. В связи с этим изучение растворов ПСА и фазовых превращений в них приобретает большую актуальность.

Данная статья посвящена результатам исследования студнеобразования в растворах ПСА в диметилсульфоксиде (ДМСО).

ПСА, переосажденный из прядильных растворов и имеющий характеристическую вязкость $1,6 \text{ дл/г}$ в диметилацетамиде (ДМАА), растворяли в ДМСО при 25° . Использовали растворы, концентрации которых не превышали 5%.

Своеобразной особенностью приготовленных таким образом растворов ПСА являлась их способность превращаться в студни по истечении некоторого времени при обычных температурах (не выше 25°) без изменения состава растворителя и температуры. Для изучения структурно-морфологических особенностей указанных студней применяли электронно-микроскопический метод.