

УДК 541.64:532.72

САМОДИФФУЗИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА  
И ПОЛИСТИРОЛА СО ФТАЛАТАМИ

Азанчеев Н. М., Маклаков А. И.

Импульсным методом ЯМР изучена самодиффузия молекул фталатов и макромолекул в растворах ПВХ и ПС при малом содержании полимера. Обнаруженное совпадение энергий активации самодиффузии макромолекул и молекул фталатов трактуется на основе теории Френкеля. Предполагается, что растворенные макромолекулы играют роль препятствий для быстрого диффундирующих молекул растворителя. Показано, что трансляционная подвижность молекул фталатов в изученной области температур определяется в основном активационными скачками. Пространственная сетка полимера в студнях ПВХ не влияет на подвижность фталатов.

Состояние и свойства систем полимер — растворитель во многом определяются трансляционной подвижностью молекул обеих компонент, изучению которой посвящен ряд работ [1, 2].

Ранее была предпринята попытка изучения самодиффузии молекул эфиров фталевой кислоты в матрице ПВХ при больших концентрациях полимера [3].

В настоящей работе импульсным методом ЯМР проведено исследование самодиффузии молекул ряда фталатов, а также макромолекул в растворах ПВХ и ПС при малом содержании полимера.

Измерения коэффициентов самодиффузии осуществляли на спектрометре ЯМР [4] методом импульсного градиента магнитного поля. Интервал температур составил 100–200° для ПС и ПВХ и 20–120° для фталатов. Исследовали растворы ПВХ в дигидрофталате (ДБФ) и диоктилфталате (ДОФ) с содержанием полимера 0–51 мол. % и ПС в диметилфталате (ДМФ) и ДБФ — 0–37 мол. %. Использовали промышленный эмульсионный ПС с  $M_n=95\,000$ . Характеристики остальных исходных веществ и методика эксперимента описаны ранее [3]. Образцы готовили следующим образом. Смесь исходных веществ нужной концентрации выдерживали при температуре 120–160° в течение 0,5–1 часа при непрерывном перемешивании до получения гомогенного раствора. Растворы в горячем состоянии переливали в ампулы для ЯМР-экспериментов и запаивали.

На рис. 1 приведены температурные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул фталатов  $D_1$  и макромолекул  $D_2$  для некоторых изученных растворов. Можно видеть, что значения  $D_1$  и  $D_2$  в любой системе различаются приблизительно на два-три порядка и уменьшаются с ростом содержания полимера. Зависимости  $\lg D_{1,2}=f(1/T)$  практически линейны в изученной области температур.

Из наклона температурных зависимостей по уравнению

$$D_{1,2}=D_0 \exp[-E_b/RT] \quad (1)$$

были определены энергии активации самодиффузии молекул фталатов  $E_{D_1}$  и макромолекул  $E_{D_2}$ , значения которых для всех изученных систем не зависят от природы и содержания полимера и совпадают с энергиями активации самодиффузии чистых фталатов (таблица).

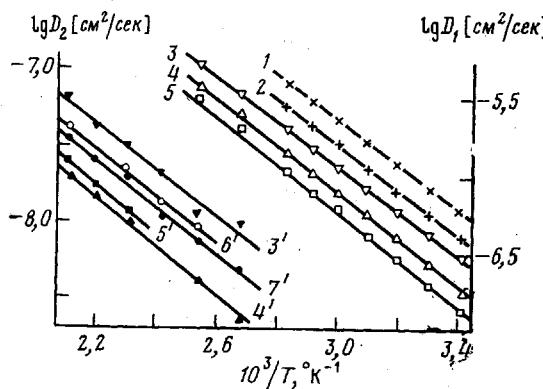


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии молекул фталатов  $D_1$  (1–5) и макромолекул  $D_2$  (3'–7') в системах:

1 — ДМФ; 2 — ДБФ; 3, 4, 3', 4' — ПС—ДМФ; 6' — ПС—ДБФ; 5, 5' — ПВХ—ДБФ. Содержание полимера 25 (3, 3'), 31 (7'), 37 (4, 4') и 51 мол. % (5, 5')

Совпадение значений  $E_D$  для чистых фталатов и растворенных в них макромолекул качественно согласуется с представлениями Френкеля [5] о характере теплового движения в растворе, когда размеры молекул растворенного вещества значительно превышают размеры молекул растворителя. В этом случае коэффициенты самодиффузии макромолекул  $D_2$  и молекул растворителя  $D_1$  связаны простым соотношением

$$D_2 = \frac{r_1}{r_2 f} D_1, \quad (2)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  — радиусы молекул растворителя и растворенного вещества соответственно;  $f$  — учитывает дискретность (молекулярность) среды растворителя и определяется как [6]

$$f = \left[ 1,5 \frac{r_1}{r_2} + \frac{1}{1+r_2/r_1} \right]^{-1}$$

Согласно уравнению (2), температурная зависимость  $D_2$  определяется энергией активации самодиффузии растворителя и измеряемые значения  $E_{D_1}$  и  $E_{D_2}$  должны совпадать.

Использование такого подхода позволяет рассчитать по уравнению (2) размеры дифундирующих макромолекул. Такие расчеты были проведены для системы ПС — ДМФ при 100°. При этом для  $D_2$  использовали значение, полученное путем экстраполяции концентрационной зависимости коэффициента самодиффузии макромолекул ПС на нулевое содержание полимера; радиус молекулы ДМФ определялся из соотношения  $r_1 = \frac{1}{2} (\sqrt{2} V_m)^{1/3}$ , где  $V_m$  — мольный объем;  $D_1$  при 100° известно из

работы [3]. В результате для диаметра макромолекулы ПС получено значение 150 Å, в то же время среднеквадратичное расстояние между концами цепи  $\langle h^2 \rangle_0^{1/2}$  в Θ-растворителе имеет величину 200 Å при данной молекулярной массе ПС. Если учесть, что исходный ПС представляет собой нефракционированный продукт, а в измеряемый коэффициент  $D_2$  наибольший вклад вносят низкомолекулярные фракции, то такое совпадение можно признать вполне удовлетворительным.

Из рис. 1 можно видеть, что  $D_2$  макромолекул ПС при одинаковой концентрации меньше в ДМФ (кривая 4'), чем в более вязком ДБФ (кри-

вая 6'). По-видимому, это обусловлено различным термодинамическим сродством ДМФ и ДБФ к полимеру. Диметилфталат, являясь худшим растворителем ПС, чем ДБФ, способствует образованию в растворе более плотной флюктуационной сетки, что компенсирует его меньшую вязкость.

При описании температурной зависимости коэффициента самодиффузии жидкостей обычно применяют либо активационную теорию Френкеля — Эйринга [5], либо теорию свободного объема [7] и соответственно этому трактуют характер трансляционного движения. Однако более правильным, по-видимому, является общий подход [8], основанный на использовании результатов обеих теорий, согласно которому  $D_1$  жидкостей представляется как

$$D_1 \sim P_E P_V, \quad (3)$$

где  $P_E$  — вероятность отрыва (активации) молекулы от ее соседей;  $P_V$  — вероятность образования вблизи молекулы свободного объема, достаточного для ее смешения.

### Значения энергии активации самодиффузии молекул фталатов $E_{D_1}$ и макромолекул $E_{D_2}$

Система	Значения $E_{D_1}$ и $E_{D_2}$ (в скобках) (ккал/моль) при содержании полимера, мол. %										
	0	4	6	9	14	17	25	31	37	44	51
ПС — ДМФ	7,0	6,9	—	6,7	—	6,9	6,9(7,0)	7,0(7,0)	7,1(7,3)	—	—
ПС — ДБФ	7,0	7,0	—	7,0	—	6,9	6,9	7,0	6,9(7,0)	—	—
ПВХ — ДБФ	7,0	—	7,1	—	7,0	—	7,1	—	7,1	7,1	7,1(7,5)
ПВХ — ДОФ	9,5	—	9,4	—	9,5	—	9,5	—	9,4	9,6	9,6

Если считать, как это обычно делают, что расширение жидкости при нагревании происходит только за счет увеличения свободного объема, то по уравнению (3) температурная зависимость  $D_1$  записывается следующим образом [8]:

$$D_1 = D_0 \exp \left[ -\frac{E^*}{RT} - \frac{\gamma V_0}{\alpha V(T-T_0)} \right], \quad (4)$$

где  $E^*$  — энергия активации самодиффузии при постоянном объеме,  $\gamma \sim 1$ ,  $\alpha$  — коэффициент объемного расширения жидкости,  $V_0$  — собственный объем молекулы,  $V$  — средний объем, приходящийся на молекулу,  $T_0$  — температура, при которой свободный объем жидкости равен нулю.

Линейный характер температурных зависимостей  $\lg D_1$  молекул фталатов (рис. 1) позволяет предположить, что для изученных систем выполняется условие  $T_0 < T$  (по вязкостным данным  $T_0$  имеет значение около 150° К для ДБФ и ДОФ [9]). Таким образом, согласно (4), в грубом приближении энергия активации самодиффузии  $E_{D_1}$  в уравнении (1) для молекул фталатов может быть представлена в виде [8]

$$E_{D_1} = E^* + \frac{\gamma V_0 R}{\alpha V} \quad (5)$$

Уравнение (5) позволяет оценить вклады каждого слагаемого в измеряемую энергию активации  $E_{D_1}$  чистых фталатов. Для этого рассчитали величину второго слагаемого в соотношении (4); где  $\gamma$  полагали равной единице, собственные объемы  $V_0$  молекул фталатов вычисляли по инкрементам вандерваальсовских объемов входящих в них атомов [10], величину  $V$  определяли по известным значениям  $\alpha$  и плотности фталатов.

Оказалось, что величина  $\gamma V_0 R / \alpha V$  имеет значения 1,6; 1,6 и 1,5 ккал/моль для ДМФ, ДБФ и ДОФ соответственно, что составляет ~20% от значений  $E_{D_1}$  чистых фталатов (таблица). Таким образом, в изученной

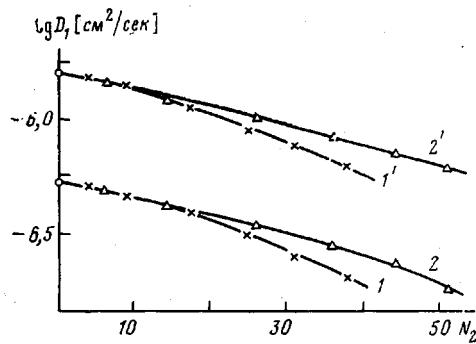


Рис. 2

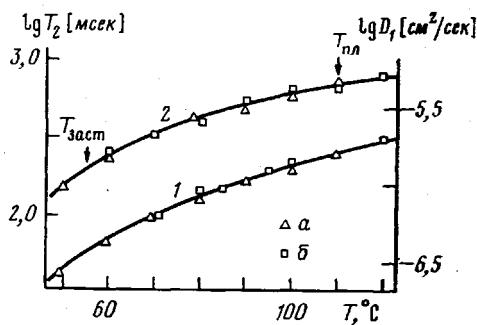


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость коэффициента  $D_1$  дигидрофталата от содержания полимера (мол. %) в растворах с ПС (1, 1') и ПВХ (2, 2') при 30 (1, 2) и 60° (1', 2')

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента  $D_1$  (1) и  $T_2$  (2) диоктилфталата для образца, содержащего 25 мол. % ПВХ

$a$  — Значения  $D_1$  и  $T_2$  для студнеобразного состояния;  $b$  — для растворов

области температур активационные скачки молекул фталатов являются определяющими для процесса самодиффузии. Независимость  $E_{D_1}$  от концентрации свидетельствует о справедливости этого вывода и для изученных систем полимер — растворитель.

При более низких температурах, когда  $T \geq T_0$ , трансляционная подвижность молекул фталатов, очевидно, будет определяться наличием свободного объема в системе, и температурная зависимость коэффициента самодиффузии перестанет быть линейной в координатах  $\lg D_1 = f(1/T)$ . Это подтверждается проведенными нами измерениями коэффициента  $D_1$  диметилфталата в области температур +10 — 20°.

Из рис. 1 можно видеть, что при введении полимера значения  $D_1$  молекул фталатов уменьшаются в 3—4 раза при постоянстве энергии активации самодиффузии. Это обусловлено, по-видимому, тем, что макромолекулы, обладая большими размерами и малой подвижностью (рис. 1), играют роль препятствий для быстро дифундирующих молекул растворителя. Последнее коррелирует с выводами Кобеко [11], согласно которым действие растворенного полимера проявляется в уменьшении эффективного сечения, по которому движется растворитель, при сохранении характера температурной зависимости.

В пользу предположения о влиянии макромолекул растворенного полимера как препятствий на диффузию малых молекул свидетельствует следующий факт. При одинаковых мольных концентрациях коэффициент  $D_1$  дигидрофталата в растворе ПС меньше, чем в ПВХ. Иллюстрацией высказанных является рис. 2, где приведены концентрационные зависимости  $D_1$  дигидрофталата в растворах с ПС (кривые 1, 1') и ПВХ (кривые 2, 2') при двух температурах. Различие в значениях  $D_1$  уменьшается по мере разбавления и при некоторой концентрации коэффициенты самодиффузии ДБФ перестают зависеть от типа полимера. Когда на молекулу ДБФ приходится одинаковое количество мономерных звеньев ПС и ПВХ, одним из факторов, влияющих на трансляционную подвижность растворителя, является объем мономерного звена, который у ПС приближительно в 2 раза больше, чем у ПВХ [10]. Таким образом, при прочих равных условиях больший объем препятствий (макромолекул) приводит по достижении определенной концентрации к меньшему значению  $D_1$  растворителя.

Необходимо отметить, что для изученных растворов ПВХ в отличие от ПС характерным является студнеобразное состояние, которое возникает при комнатных температурах, начиная с концентраций ~10—15

мол.% ПВХ. При этом, как известно [12], образуется стабильная пространственная сетка полимера, и раствор перестает быть текучим.

Поэтому представляло интерес проверить влияние пространственной сетки макромолекул на подвижность молекул фталатов. С этой целью проводили измерение коэффициента  $D_1$  диоктилфталата в образце с 25 мол.% ПВХ при температурах, лежащих ниже  $T_{\text{пл}}$  студня; затем нагревали выше  $T_{\text{пл}}$  и проводили измерение  $D_1$  вплоть до температуры застудневания  $T_{\text{заст}}$  раствора.

Выбор образца был обусловлен относительно низкой  $T_{\text{пл}}$  студня и достаточно широким интервалом между  $T_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{заст}}$ .

Результаты представлены на рис. 3 (кривая 1). Можно видеть, что значения  $D_1$  диоктилфталата, измеренные в студне и в растворе, практически совпадают. Такое же совпадение было получено в ходе аналогичного эксперимента для времен спин-спиновой релаксации  $T_2$  (рис. 3, кривая 2), которые определяются вращательным и трансляционным движением молекул жидкости.

Таким образом, можно заключить, что пространственная сетка полимера в студнях ПВХ в изученной области концентраций не оказывает влияния на подвижность молекул фталатов. Об этом свидетельствует и монотонность концентрационной зависимости  $D_1$  дибутилфталата в ПВХ и аналогичный характер этой зависимости для растворов ПС и ПВХ (рис. 2).

В литературе имеются данные, указывающие на сильное влияние пространственной сетки полимера на подвижность растворителя, в частности в студнях полигексадецилакрилата и агарозы [13]. Такое расхождение обусловлено, по-видимому, различием изученных нами и вышенназванных студней как по строению, так и по характеру взаимодействия полимер — растворитель.

Казанский государственный  
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
29 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чалых, Докторская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1975.
2. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, Б. П. Николаев, А. Д. Павлов, В. П. Фоканов, Сб. Ядерный магнитный резонанс, Изд-во ЛГУ, 1971, вып. 4, стр. 90.
3. А. И. Маклаков, А. Г. Стежко, А. А. Маклаков, Высокомолек. соед., A19, 2611, 1977.
4. В. Д. Скирда, А. Г. Стежко, Н. М. Азанчев, Г. Г. Пименов, А. И. Маклаков, ВИНИТИ, Деп. № 3966-77, 1977.
5. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, «Наука», 1975, стр. 237.
6. А. Gierer, K. Wirtz, Z. Naturforsch., A8, 532, 1953.
7. М. Н. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164, 1959.
8. Р. В. Macedo, T. A. Litovitz, J. Chem. Phys., 42, 245, 1965.
9. А. J. Barlow, A. Lamb, A. J. Matheson, Proc. Roy. Soc., A292, 322, 1966.
10. А. А. Аскадский, Успехи химии, 46, 1122, 1977.
11. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 282.
12. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 43, 1102, 1974.
13. А. И. Артиюков, Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Д. А. Дмитроценко, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A17, 2552, 1975; D. E. Woessner, B. S. Snowden, Y.-C. Chiu J. Colloid Interface Sci., 34, 283, 1970.

#### SELF-DIFFUSION IN SOLUTIONS OF POLYVINYL CHLORIDE AND POLYSTYRENE WITH PHTHALATES

Azancheev N. M., Maklakov A. I.

#### Summary

The self-diffusion of phthalate molecules and macromolecules in PVC and PS solutions at the small content of polymer is studied by the impulse NMR method. The coincidence found of the activation energies of the self-diffusion of macromolecules and phthalate molecules is explained on the basis of the Frenkel theory. It is proposed that the dissolved play macromolecules a role of traps for rapidly diffused solvent molecules. It is shown that the translational mobility of phthalate molecules in the investigated region of temperatures is defined by, mainly, activation jumps. The spatial polymer network in PVC gels does not influence the mobility of phthalates.