

УДК 541.64:532.72

**ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ
НА ПАРАМЕТРЫ И МЕХАНИЗМ ДИФФУЗИОННОГО ПЕРЕНОСА
В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ**

*Граник С. О., Рогова Т. Г., Самарин Е. Ф.,
Штаркман Б. Н.*

Весовым, микроскопическим и микроденситометрическим методами при 64° изучена диффузия метанола в сополимеры метилметакрилата с диметакрилатэтиленгликолем разной плотности спшивания. Для всех сополимеров кинетика процесса имеет двухстадийный характер. Вторая стадия начинается непосредственно с момента встречи диффузионных фронтов и обусловливается переходом всего образца в высокоэластичное состояние. Механизм диффузионного переноса изменяется на первой стадии от фикновского до характерного для «случая II» по мере увеличения плотности пространственной сетки полимера. Получена зависимость скорости диффузии метанола в сополимере от содержания спивающего агента, указывающая на нелинейную связь двух этих параметров. Отмечено влияние толщины образца, подвергающегося набуханию, на тип диффузионного переноса.

В работе [1] нами были изложены результаты изучения диффузии метанола в ПММА. Представлялось интересным проследить влияние пространственного структурирования ПММА на характеристики диффузионного процесса, поскольку введение связей (сшивок) между линейными макромолекулами приводит к существенному изменению свойств полимера.

Настоящая работа посвящена изучению влияния пространственного структурирования на параметры и механизм диффузионного переноса. Исследования проведены на системе метанол — спищие сополимеры ММА — диметакриловый эфир этиленгликоля (ДМЭГ) с различным содержанием спивающего агента.

Образцы сополимеров получали блочной полимеризацией реакционной смеси при 50° в присутствии 0,015 вес.% дициклогексилпероксидикарбоната. Для увеличения степени конверсии в конце процесса температуру повышали до 160°. Концентрацию спивающего агента ДМЭГ варьировали в пределах 0—7,5 мол.%. Содержание остаточного мономера составляло (по данным ИК-спектроскопии) менее 0,5 вес.%. Некоторые характеристики полимерных стекол представлены в таблице. Образцы размером 30×20 мм нарезали из листов толщиной 0,5 мм и отжигали перед использованием в течение 2 ч при температуре, превышающей на 20° их температуру стеклования, с последующим понижением ее до комнатной со скоростью 3 град/ч. В результате отжига толщина образцов увеличивалась в среднем на 3% при соответствующем уменьшении площади. Температуру стеклования сухих и набухших образцов измеряли методом ДТА.

В качестве агента набухания использовали метанол марки х.ч.

Методика исследования. Примененная методика весового и микроскопического изучения диффузии подробно описана ранее [1]. Отличие заключалось лишь в том, что окрашивания метанола йодом в данном случае не проводили. Прирост веса об-

разца выражали величиной степени набухания: $\Delta m = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100 (\%)$, где m_t — вес

набухшего образца к моменту времени t , m_0 — начальный вес образца. Для получения профилей распределения метанола в набухшей области образец, подвергнутый набуханию в йодно-метанольном растворе (концентрация йода 1,6 кг/м³) в течение определенного времени, скальывали с торцов и анализировали при помощи сканирующего микроденситометра в проходящем свете. Распределение плотности окраски в этом случае соответствует концентрационному профилю метанола [2]. Все измерения проводили при 64°.

Кинетические кривые сорбции метанола представлены на рис. 1, из которого видно, что все изученные сополимеры характеризуются двух-

стадийным механизмом поглощения. Вторая стадия, как показали микроскопические наблюдения, начинается непосредственно с момента встречи диффузионных фронтов в центре образца. В дополнение к развитым представлениям о механизме двухстадийной сорбции метанола ПММА [1], которые, видимо, можно перенести и на сополимеры ММА – ДМЭГ, отметим, что переход всего образца в высокоэластическое состояние на второй стадии был подтвержден измерениями температуры стеклования набухших сополимеров (таблица).

Характеристика сополимеров ММА – ДМЭГ в сухом и набухшем состояниях

Сополимер	Концентрация ДМЭГ, мол. %	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	T_c°	$\Delta t_{\text{равновесия}}$, масс. %	T_c° набухшего сополимера
I	0	1,190	110	33,26	-26
II	1,54	1,193	114	26,40	-25
III	3,0	1,194	117	22,40	-24
IV	5,0	1,195	130	18,14	-23
V	7,5	1,198	138	16,53	-6

На основании результатов этой работы, а также результатов работ [1, 3, 4], на наш взгляд, можно сделать вывод, что двухстадийность поглощения низкомолекулярного растворителя стеклообразным полимером характерна для систем полимер – растворитель, в которых в момент встречи диффузионных фронтов в центре образца концентрация сорбированного растворителя достаточна для снижения температуры стеклования полимера ниже температуры эксперимента. Анализ кинетических кривых (рис. 1) показывает, что тип диффузионного переноса для исследованных систем при данной температуре меняется на первой стадии от близкого к фиксовскому для сополимеров I и II до близкого к «случаю II» [5] для сополимеров IV и V. Такое поведение указывает на уменьшающуюся способность полимера к релаксации по мере увеличения плотности сшивания его таким жестким сшивателем, как ДМЭГ. Уменьшение подвижности полимерных цепей в ряду сополимеров I–V подтверждается также и понижением уровня равновесного набухания. Отмеченное изменение типа диффузионного переноса хорошо видно на микроденситометрических профилях метанола (рис. 2): наличие градиента концентрации в набухшей области сополимеров I и II характерно для фиксовской диффузии, тогда как почти полное отсутствие его в набухшей области сополимера V указывает на «случай II» переноса. Тенденция изменения типа диффузии с возрастанием плотности пространственной сетки сополимера подтверждается также видом кривых зависимостей глубины проникновения фронта диффузии от первоначального положения края ненабухшего образца S_e от времени (рис. 3) [2].

По наклону начального участка кривых S_e от времени были рассчитаны скорости V продвижения диффузионного фронта метанола в зависимости от содержания сивающего агента в сополимере (рис. 4). Скорость диффузии линейно уменьшается для сополимеров I–III, выходя затем на насыщение для сополимеров с высокими плотностями сшивки (IV, V). Такая картина, наблюдающаяся на фоне возрастающей плотности сополимеров в ряду I–V (таблица), объясняется, очевидно, тем, что с ростом плотности пространственной сетки степень неоднородности структуры полимера возрастает [6], и диффузионный перенос происходит по рыхлым областям. В качестве дополнения к вопросу о неоднородности структуры сшитого полимера отметим, что при исследовании набухших образцов методом ДТА на термограммах сополимеров II–V были обнаружены эндотермические пики плавления метанола при -97° . Аналогичный пик у набухшего ПММА отсутствовал, что указывает на существование метанола в виде фазы в сшитых полимерах и на отсутствие ее в линейном ПММА.

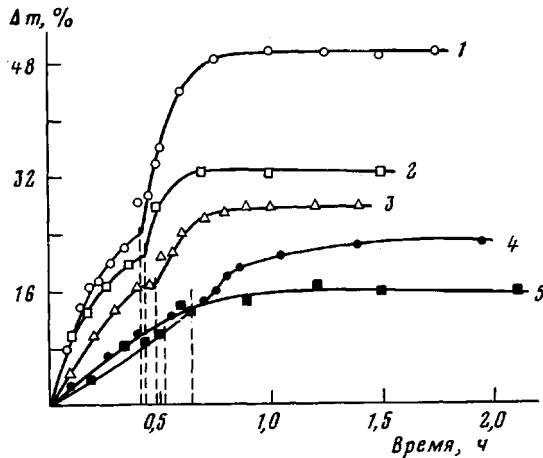


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции метанола сополимерами I (1), II (2), III (3), IV (4) и V (5). Здесь и на рис. 5 штриховой линией обозначен момент встречи диффузионных фронтов

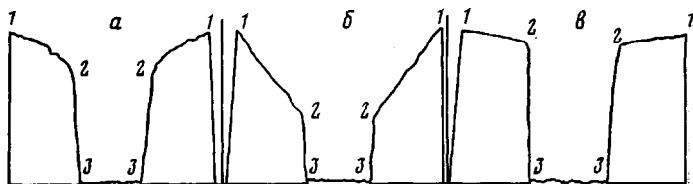


Рис. 2. Микроденситометрические профили распределения метанола в набухших образцах сополимера I (a), II (b) и V (c). Время набухания мин: a - 10, b - 13, c - 85, 1 - край образца; 1-2 - набухшая область; 2-3 - фронт диффузии; 3-3 - стеклообразное ядро

На примере диффузии метанола в образцы сополимера V, различной толщины нами было прослежено влияние толщины образца на параметры диффузионного процесса (рис. 5). Обнаружено, что изменение типа диффузионного переноса с ростом толщины образца, описанное ранее для системы метанол – ПММА [2], имеет место и для данной конкретной системы. «Случай II» диффузии метанола, наблюдающийся на первой стадии сорбции в образцах толщиной 0,4 мм, изменяется при переходе к образцам толщиной 1,0 мм. Такое изменение типа диффузионного переноса объясняется, по-видимому, уменьшением диффузионного числа Дебора ($DEB_D = \lambda_m / \theta_D$) [7] для исследованной системы. При неизменном либо уменьшающемся (вследствие возрастания напряжения на границе набухания по мере продвижения фронта диффузии в глубь образца [8]) характеристическом времени релаксации λ_m характеристическое время диффузионного процесса θ_D увеличивается (скорость продвижения фронта для тонких образцов составляет $1,1 \cdot 10^{-7}$ м/с, для толстых – $0,6 \cdot 10^{-7}$ м/с). Причину уменьшения скорости диффузии в более толстых образцах мы видим в том, что перенос пенетранта происходит в направлении, параллельном ориентации макромолекул в набухшей области [9], степень ориентации которой возрастает по мере возрастания напряжения и имеет, таким образом, для толстых образцов более высокое значение. Сам же факт существования ориентации был установлен в работе [8] и, кроме того, подтверждается характерным поведением толщины образца в процессе набухания. Скачкообразное уменьшение толщины после встречи диффузионных фронтов и перехода всего образца в высокоэластическое состояние аналогично «усадке» ориентированного полимера при его прогревании выше температуры стеклования. Картина изменения толщины образцов исследованных сополимеров в процессе их набухания в метаноле похожа

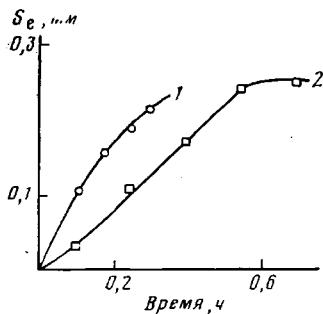


Рис. 3

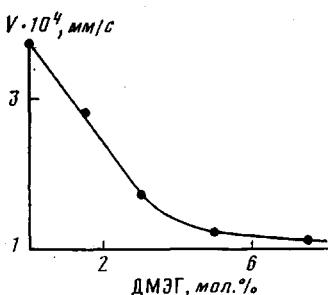


Рис. 4

Рис. 3. Проникновение фронта диффузии метанола в сополимеры II (1) и IV (2)

Рис. 4. Зависимость скорости продвижения фронта диффузии метанола от концентрации сшивющего агента в сополимере

Рис. 5. Кинетические кривые сорбции метанола образцами сополимера V толщиной 0,4 (1) и 1,0 мм (2)

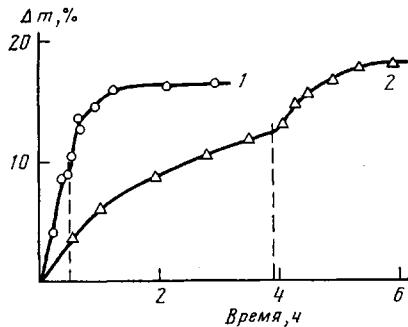


Рис. 5

на картину изменения толщины образцов ПММА [1] и поэтому здесь не приводится.

Таким образом, диффузионное поведение системы метанол — сшитые сополимеры ММА — ДМЭГ аналогично поведению системы метанол — ПММА. Сшивание линейных макромолекул, уменьшающее подвижность полимерных цепей, ведет к смещению механизма диффузии на первой стадии при данной температуре от фиксовского к релаксационному. Переход всего образца в момент встречи фронтов в высокоэластическое состояние, обусловливающий двухстадийность диффузионного процесса, подтверждается результатами измерений температуры стеклования набухших образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- Граник С. О., Самарин Е. Ф., Штаркман Б. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1205.
- Thomas N. L., Windle A. H. Polymer, 1978, v. 19, № 3, p. 255.
- Калюжная Л. М., Панов Ю. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед., 1976, т. 18, № 7, с. 1568.
- Sarti G. C. Polymer Preprints, 1979, v. 20, № 2, p. 586.
- Alfrey T., Gurney E. F., Lloyd W. G. J. Polymer Sci. C, 1966, № 12, p. 249.
- Березин М. П., Королев Г. В. В кн.: II Всесоюзная конференция по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1979, с. 29. Озерковский Б. В., Рошупкин В. П. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 3, с. 657. Пичугина С. В., Разинская И. Н., Слуцкер А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 3, с. 171. Штаркман Б. П., Авербах Н. Ю., Монич И. М., Аржаков С. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 545.
- Vrentas J. S., Jarzebski C. M., Duda J. L. AIChE J., 1975, v. 21, № 5, p. 894. Vrentas J. S., Duda J. L. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 3, p. 441.
- Thomas N. L., Windle A. H. In: 4th International Conference, London, 1979, p. 1, 24.
- Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968, с. 229.

Поступила в редакцию
4.XI.1980

**INFLUENCE OF THE THREE-DIMENSIONAL STRUCTURIZATION
ON PARAMETERS AND MECHANISM OF DIFFUSIONAL TRANSFER
IN POLYMETHYL METHACRYLATE**

*Granik S. O., Rogova T. G., Samarin Ye. F.,
Shtarkman B. P.*

S u m m a r y

The diffusion of methanol into copolymers of methyl methacrylate with dimethylacrylate ethylene glycol with various density of cross-linking has been studied by the weight, microscopic and microdensitometric methods at 64°. For all polymers the kinetics of the process has the two-stage character. The second stage begins immediately after the meeting of diffusional fronts and is related with the transition of all the sample into high-elastic state. The mechanism of the diffusional transfer on the first stage is changed from Fick's one to the characteristic mechanism of the second stage with increasing of the density of the polymer network. The dependence of the diffusion rate of methanol in the copolymer on content of the cross-linking agent was found indicating the non-linear relation between these two parameters. The influence of the thickness of the swelled sample on the type of diffusional transfer was shown.