

УДК 541.64:532.72

**КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ И ВРАЩАТЕЛЬНОЙ
ДИФФУЗИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИМЕРАХ
С РАЗЛИЧНЫМИ ТЕМПЕРАТУРАМИ СТЕКЛОВАНИЯ**

Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С.

Рассмотрена взаимосвязь между температурами стеклования T_c полимеров и коэффициентами поступательной диффузии газов D_t и вращательной диффузии парамагнитных зондов D_r при 298К. В случае полимеров, для которых $T_c < 298\text{K}$, коэффициенты D_t и D_r уменьшаются с ростом T_c . В то же время для стеклообразных полимеров ($T_c > 298\text{K}$) D_t и D_r увеличиваются с ростом T_c . Корреляция D_t и D_r между собой, причем лучшая, чем их корреляция с T_c , по-видимому, свидетельствует о том, что D_t и D_r регистрируют одни и те же динамические или структурные особенности полимеров. Увеличение D_t и D_r в стеклообразных полимерах с ростом T_c интерпретировано на основе представлений о неравновесности состояния стеклообразного полимера.

Известно, что наибольшие коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ наблюдаются в полимерах в высокоэластическом состоянии [1]. На взаимосвязь коэффициентов диффузии и коэффициентов проницаемости с температурами стеклования T_c

$$\lg D = A + BT_c \quad (1)$$

при $B < 0$, было впервые указано в работе [2], где, однако, данная зависимость была установлена для ограниченного числа диффузантов и полимеров, температуры стеклования которых ниже комнатной. При этом отмечалось, что переход к стеклообразным полимерам ($T_c > 298\text{ K}$) может приводить к исчезновению этой зависимости или, во всяком случае, к изменению параметров A и B . В настоящее время круг полимеров, для которых имеются данные по коэффициентам поступательной диффузии газов D_t , значительно расширен, причем многие из этих полимеров находятся при комнатной температуре в стеклообразном состоянии. В связи с этим был исследован характер зависимости значений D_t при комнатной температуре для различных газов от T_c полимеров с температурами стеклования в интервале 150–440 К. Была также рассмотрена взаимосвязь между коэффициентами вращательной диффузии D_r парамагнитных зондов при комнатной температуре и T_c полимеров в том же диапазоне температур.

Зависимости для D_t были построены для следующих газов: H_2 , He , CH_4 , N_2 , O_2 , Ar , CO_2 , о диффузии которых в различных полимерах имеются наиболее полные данные. Значения D_t заимствованы в основном из обзора [3] и справочника [4], а также из некоторых не вошедших туда более поздних работ [5–9]. На рис. 1 приведены данные для аргона, азота и кислорода. Полимеры, к которым относятся приводимые значения D_t , D_r и T_c , перечислены в табл. 1 в порядке возрастания T_c . Из рисунка видно, что данные для полимеров с температурами стеклования выше и ниже комнатной температуры лежат на двух различных линейных зависимостях (или корреляциях). Для полимеров с $T_c < 298\text{ K}$ характерно уменьшение D_t при увеличении T_c , что согласуется с данными работы [2]. В то же время для стеклообразных полимеров наблюдается отчетливое возрастание D_t с увеличением T_c . Аналогичные закономерности наблюдаются и для других рассмотренных диффузантов: H_2 , He , CH_4 , CO_2 . Соответственно весь диапазон изменения T_c был разбит на две области ($T_c < 298\text{ K}$ и $T_c > 298\text{ K}$), и данные, относящиеся к каждой из этих областей, были обработаны линейным методом наименьших квадратов. Найденные параметры уравнения (1)

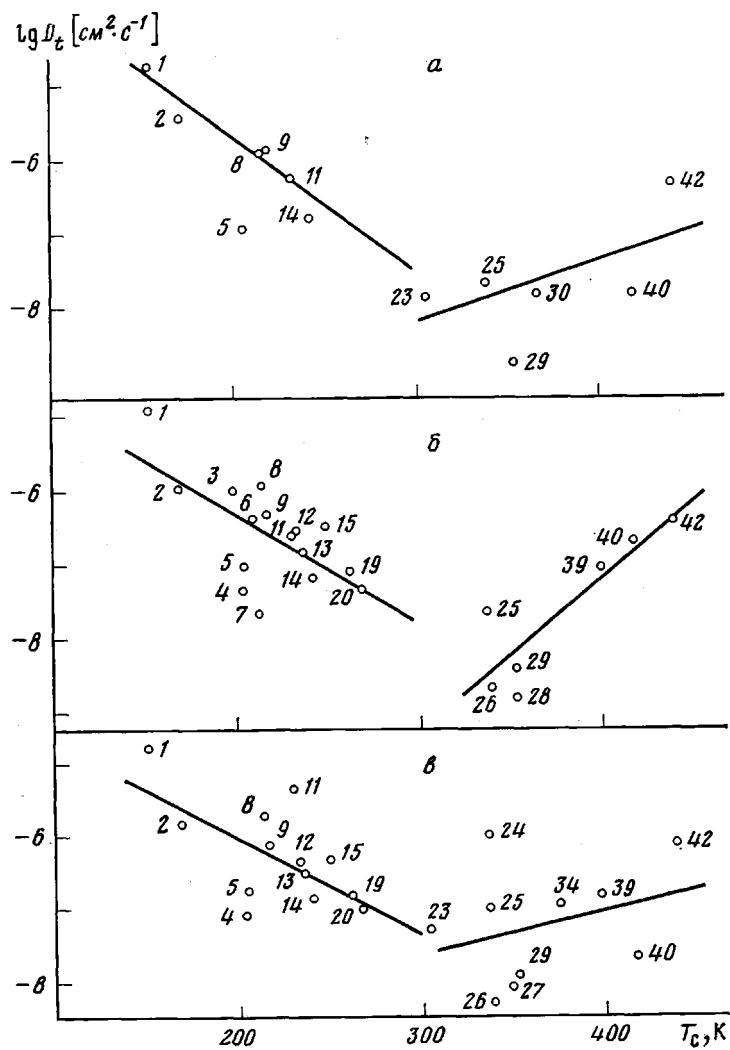
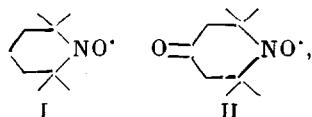


Рис. 1. Коэффициенты диффузии аргона (а), азота (б) и кислорода (в) при комнатной температуре в полимерах с различными температурами стеклования. Здесь и на рис. 2 и 3 номера точек соответствуют номерам полимеров в табл. 1.

приведены в табл. 2. Как видно, для всех рассмотренных диффузантов угол наклона зависимости отрицателен при $T_c < 298$ К и положителен при $T_c > 298$ К. Следует отметить значительный разброс точек на зависимостях, показанных на рис. 1. Он свидетельствует о том, что температура стеклования не является единственной величиной, определяющей значения коэффициентов диффузии, которые могут зависеть для рассмотренного набора полимеров от таких факторов, как химическое строение мономерного звена, плотность упаковки, величина межцепных взаимодействий и т. д.

Для частот вращения (частот корреляции) v_c или коэффициентов вращательной диффузии $D_r \sim v_c / 6$ парамагнитных зондов имеются данные для многих полимеров и зондов [10, 11], но только для двух, а именно для



можно найти значения v_c в достаточно представительном ряду полимеров, существенно различающихся по температурам стеклования. На рис. 2 показано изменение $\lg v_c$ (298 К) для этих зондов в зависимости от T_c . Дан-

Таблица 1

Полимеры, рассмотренные при построении корреляций

№	Полимер	№	Полимер
1	Полидиметилсилоксан	22	Полибутилметакрилат
2	цикло-Полибутадиен	23	ПВА
3	Сополимер бутадиена и стирола	24	Поли-4-метилпентен-1
4	Бутилкаучук (или полизобутилен)	25	Полиэтилметакрилат
5	ПЭ высокой плотности (0,964 г/см ³)	26	ПЭТФ (аморфный)
6	Сополимер бутадиена и стирола (80 : 20)	27	Сополимер винилхлорида и винилацетата (87 : 13)
7	Полиоксиметилен	28	ПЭТФ (кристаллический)
8	НК	29	ПВХ
9	Сополимер бутадиена и акрилонитрила (80 : 20)	30	Найлон-11
10	СКС-30	31	Сополимер винилциклогексана и акрилонитрила
11	Сополимер бутадиена и акрилонитрила (73 : 27)	32	ПС
12	Полихлоропрен	33	Сополимер стирола и винилциклогексана (95 : 5)
13	Сополимер бутадиена и акрилонитрила (68 : 32)	34	То же (36 : 64)
14	То же (61 : 39)	35	Сополимер α -метилвинилциклогексана и акрилонитрила
15	ПЭ низкой плотности (0,914 г/см ³)	36	Сополимер стирола и винилциклогексана (15 : 85)
16	ПП изотактический	38	Поливинилциклогексан
17	ПП атактический	39	ПТФЭ
18	СКС-50	40	ПК (лексан)
19	Метилкаучук	41	Поливинилфенилдиметилсилан
20	Сополимер изопрена и акрилонитрила (74 : 26)	42	Поливинилтриметилсилан
21	СКС-65		

Таблица 2

Параметры зависимости $\lg D = A + BT_c$

Газ	$T_c \leq 298\text{K}$		$T_c \geq 298\text{K}$	
	A	$B \cdot 10^2$	A	$B \cdot 10^2$
H ₂	-3,43±0,39	-0,82±0,002	-7,5±5,3	0,53±0,01
He	-4,36±0,38	-0,24±0,002	-7,2±4,1	0,54±0,01
CH ₄	-2,67±3,0	-1,94±0,020	-13,5±8,3	1,30±0,03
N ₂	-3,32±1,10	-1,49±0,007	-15,7±3,8	2,12±0,01
O ₂	-3,44±0,54	-1,30±0,003	-9,4±6,8	0,58±0,02
Ar	-2,04±0,68	-1,84±0,005	-10,7±4,7	0,81±0,01
CO ₂	-5,64±1,2	-0,48±0,006	-9,7±4,7	0,51±0,003

ные заимствованы главным образом из обзоров [10, 11], а также из работ [12–15]. Сопоставление рис. 1 и 2 показывает, что поступательная и вращательная подвижность низкомолекулярных веществ в полимерах сходным образом изменяется при изменении их температуры стеклования. В обоих случаях при увеличении температуры стеклования в области $T_c < 298\text{ K}$ наблюдается снижение коэффициентов диффузии, а в области $T_c > 298\text{ K}$ – их возрастание. Тот факт, что D_t и D_r регистрируют одни и те же динамические и структурные особенности полимеров, подтверждается корреляцией этих величин между собой, причем лучшей, чем их корреляция с T_c (рис. 3).

Однаковый характер зависимости коэффициентов поступательной и вращательной диффузии низкомолекулярных веществ различной природы от температуры стеклования полимера заставляет искать общее объяснение отмеченному экстремальному изменению D_t и D_r при изменении T_c .

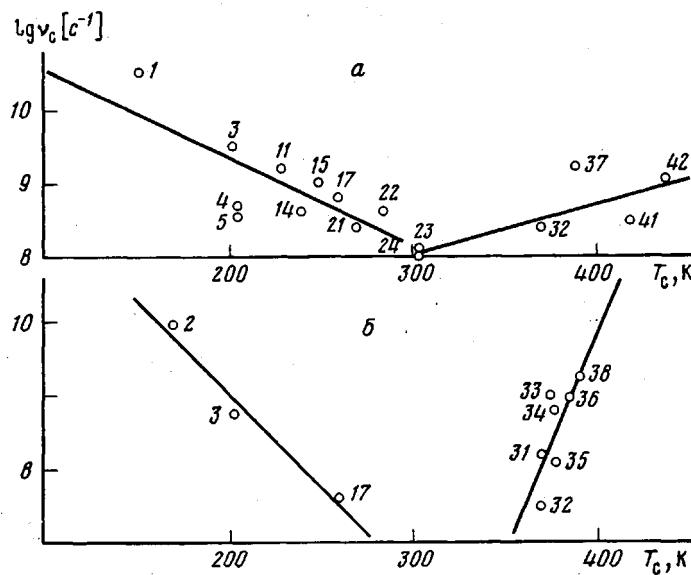


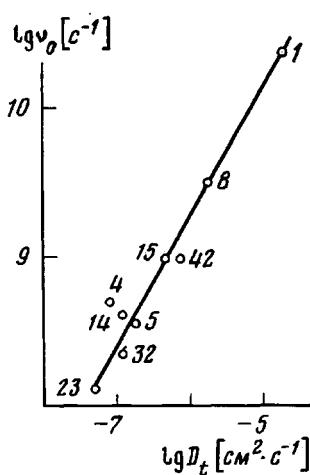
Рис. 2. Частоты корреляции (вращения) v_c зондов I (а) и II (б) при комнатной температуре в полимерах с различными температурами стеклования

или возрастанию коэффициентов диффузии, измеренных в стеклообразном полимере при комнатной температуре, при увеличении температуры стеклования полимера. Увеличение D при удалении температуры стеклования стеклообразного полимера от комнатной следует связывать с некоторым свойством полимерной среды, которое увеличивается с ростом T_c . Сегментальная подвижность ниже температуры стеклования отсутствует, поэтому она не может быть ответственна за изменение D при изменении T_c . Фактором, роль которого должна возрастать при удалении стеклообразного полимера от его температуры стеклования, является неравновесность состояния полимера. Мерой ее может служить величина неравновесного удельного объема, определяемая, согласно работе [16], как разность между наблюдаемым удельным объемом V_c при температуре $T_i < T_c$ и экстраполированным к T_i из области температур выше T_c значением V_s . Из рис. 4 видно, что с ростом T_c при постоянной T_i (в данном случае $T_i = 298$ К) $\Delta V = V_c - V_s$ возрастает ($V_c - V_s > (V_{c_i} - V_s)$). В то же время ΔV должен зависеть от предыстории полимера, т. е. от скорости охлаждения образца от T_c до T_i или от скорости удаления растворителя — чем медленнее осуществляется переход, тем в большей степени успеют завершиться релаксационные процессы, и тем меньше будет неравновесность стеклообразного полимера ($(V_c - V_s) < (V_{c_i} - V_s)$, рис. 4). Действительно, отжиг полимера при температурах близких к T_c приводит не только к увеличению плотности [16, 17] и энергии активации диффузии [7, 18, 19], но также к снижению коэффициентов проницаемости и диффузии. Отмечено и уменьшение коэффициентов вращательной диффузии парамагнитных зондов и увеличение соответствующих энергий активации [13].

Одним из путей определения связи между D и $\Delta V(\Delta T)$ является использование теории двойной сорбции, с помощью которой удается объяснить ряд особенностей сорбции и переноса в стеклообразных полимерах. Корос и Пол [20] установили хорошее соответствие между определяемой из дилатометрических данных величиной ΔV и адсорбционной емкостью стеклообразного полимера C_H' , рассчитываемой в рамках теории двойной сорбции. Зависимость D_i от C_H' в соответствии с работой [21] имеет вид

$$D_i = D_D \frac{C_H' b}{1 + \frac{C_H' b}{k_D}} \quad (2)$$

где D_H и D_D — коэффициенты диффузии адсорбированного и растворенного газа соответственно, а k_D и b — параметры уравнения двойной сорбции. Поскольку для всех изученных до сих пор стеклообразных полимеров D_D существенно превышает D_H (так, для диффузии CO_2 в поликарбонате $D_H = -0,1 D_D$ [21]), D_t , как следует из формулы (2), должен возрастать с увеличением $C_{H'}$, а значит, с ростом ΔV и увеличением разности $T_c - T_i$. Так как величина $C_{H'}$ снижается при увеличении температуры, достигая нуля при T_c , то формула (2) позволяет объяснить падение энергии активации



7. Евсеенко А. Л. В кн.: Новые аспекты нефтехимического синтеза. М.: ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1978, с. 121.
8. Tscharler H., Pesta P., Rudorfer D. Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1974, B, 28, № 1, S. 19.
9. Chen S. P. Polymer Preprints, 1974, v. 15, № 1, p. 77.
10. Бучаченко А. Л., Коварский А. Л., Вассерман А. М. В кн.: Успехи химии и физики полимеров / Под ред. Роговина З. А. М.: Химия, 1973, с. 31.
11. Tormala P. J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., 1979, v. 17, № 2, p. 297.
12. Вассерман А. М., Барашкова И. И., Ясина Л. Л., Пудов В. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2083.
13. Ямпольский Ю. Л., Вассерман А. М., Коварский А. Л., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 1, с. 150.
14. Kharas G. B., Kleiner V. I., Stotskaya L. L., Karpacheva G. P., Krentsel B. A., Nechitailo N. A., Dzyubina M. A., Litvinov I. A., Artamonova S. D. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 2, p. 755.
15. Kharas G. B., Kleiner V. I., Stotskaya L. L., Karpacheva G. P., Krentsel B. A., Dzyubina M. A., Nechitailo N. A., Artamonova S. D., Litvinov I. A., Chircova V. E., Volkova L. D. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 10, p. 2989.
16. Hutchinson J. M., Kovacs A. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 9, p. 1575.
17. Наметкин Н. С., Хотимский В. С., Семенов О. Б., Туманова И. А., Дургарьян С. Г., Яновский Ю. Г. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 4, с. 886.
18. Barrer R. M., Mallinder R., Wong P. S. Polymer, 1976, v. 8, № 2, p. 321.
19. Chan A. H., Paul D. R. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 5, p. 971.
20. Koros W. J., Paul D. R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 11, p. 1947.
21. Paul D. R. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1979, B, 83, № 2, S. 294.
22. Чалых А. Е., Ненахов С. А., Салманов В. А., Михайлова С. С., Толстая С. Н., Ходан А. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1488.
23. Евсеенко А. Л., Тепляков В. В., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 153.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
3.XI.1980

**COEFFICIENTS OF TRANSLATIONAL AND ROTATIONAL DIFFUSION
OF LOW-MOLECULAR COMPOUNDS IN POLYMERS WITH VARIOUS
GLASS TRANSITION TEMPERATURES**

Yampol'skii Yu. P., Durgar'yan S. G., Nametkin N. S.

S u m m a r y

The mutual relation between glass transition temperatures T_g of polymers and coefficients of translational diffusion D_t of gases and rotational diffusion of paramagnetic probes D_r at 298 K is discussed. For polymers with $T_g < 298$ K the decrease of D_t and D_r with enhancing of T_g is shown, while for glassy polymers with $T_g > 298$ K D_t and D_r are increased with increasing of T_g . The correlation between D_t and D_r , being better than their correlation with T_g proves apparently that D_t and D_r indicate the same dynamic and structural features of polymers. An increase of D_t and D_r with increasing of T_g in glassy polymers is interpreted on the basis of the concept about the non-equilibrium state of glassy polymers.