

УДК 541.64:532.72

ОСОБЕННОСТИ САМОДИФФУЗИИ РАСТВОРИТЕЛЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР — НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЕЩЕСТВО

Маклаков А. И.

В предположении независимого поведения дырок, необходимых для диффузии, показано, что в системах полимер — низкомолекулярное вещество при $T \geq T_c + (80-100^\circ)$, где T_c — температура стеклования системы, температурные зависимости коэффициента самодиффузии D растворителя могут описываться уравнением типа Аррениуса с постоянной энергией активации E_D , что и наблюдали экспериментально. Установлено, что уменьшение коэффициента самодиффузии при увеличении содержания полимера в системах обусловлено кинематическими ограничениями для движения малых молекул. Рост E_D с уменьшением содержания растворителя обязан в основном увеличению энергии образования дырки.

При изучении поступательного движения малых молекул в растворах полимеров импульсным методом ЯМР [1] замечено, что температурные зависимости коэффициента самодиффузии D в интервале температур $20-120^\circ$ обычно описываются уравнением типа Аррениуса

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (1)$$

причем величина D , как правило, уменьшается на несколько порядков, а так называемая энергия активации самодиффузии E_D увеличивается с повышением содержания полимера в системе от 0 до 0,8–0,9 об. долей.

Цель работы — рассмотреть причины таких закономерностей.

Указанные зависимости наблюдали при измерениях D этилбензола в растворах ПС различной концентрации (рис. 1). Видно, что изменения объемной доли φ_1 этилбензола от 1,0 до 0,12 приводят к изменению величины D на ~4 порядка. Зависимости E_D от φ_1 для систем этилбензол — ПС и аналогичных систем толуол — ПС [2], бензол — ПС [3] приведены на рис. 2, откуда следует, что при $\varphi_1 \sim 0,6-1,0$ величина E_D слабо зависит от содержания ПС, а при $\varphi_1 < 0,6$ резко возрастает с увеличением содержания полимера. Аналогичные закономерности существуют в системах фталата — ПВХ [4], которые использованы в работе для сравнения.

Одно из общих рассмотрений процесса самодиффузии дано, по-видимому, Бюхе [4], который считает, что молекула может дифундировать в среде при наличии достаточного свободного объема (или дырки) в ее окрестности и если она обладает энергией, необходимой для преодоления притяжения соседей и может двигаться в направлении дырки. Если обозначить вероятности этих процессов через W_h , W_e и W_t соответственно, то вероятность перескока молекулы может быть записана

$$W = W_h W_e W_t,$$

а коэффициент самодиффузии

$$D \propto W_h W_e W_t$$

Частота колебаний молекул в интересующей нас области $T > T_c$, где T_c — температура стеклования системы, которая настолько велика, что можно полагать $W_t \sim 1$. Тогда процесс самодиффузии определяется двумя первыми сомножителями. Вклад их в процесс переноса должен зависеть от температуры. Так, вблизи T_c определяющим является образование дырки. Энергия, необходимая для отрыва молекулы от соседей, в этом случае мала по сравнению с энергией первого процесса и поэтому

$$D \propto W_h,$$

где W_h может быть рассчитана на основе теории свободного объема. При $T \rightarrow \infty$, где свободный объем достаточно велик

$$D \propto W_e$$

Во всех остальных случаях нужно учитывать оба процесса, т. е.

$$D \propto W_h W_e \quad (2)$$

Как указывают экспериментальные данные по диффузии [1, 2] и вязкости [5], интересующую нас температурную область целесообразно разделить на два интервала: $T_c < T \leq T_+$ ($80-100^\circ$) и $T \geq T_+$ ($80-100^\circ$).

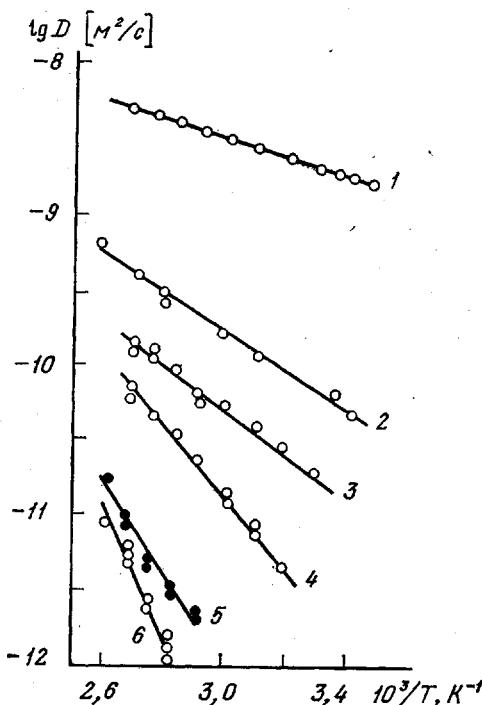


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg D$ от обратной температуры для чистого этилбензола (1); растворов этилбензол — ПС с концентрацией $\varphi_1 = 0,46$ (2); 0,32 (3); 0,23 (4); 0,17 (5) и 0,12 (6)

Рис. 2. Концентрационная зависимость энергии активации самодиффузии растворителя в системах этилбензол — ПС (1); толуол — ПС (2) [2] и бензол — ПС (3) [3]

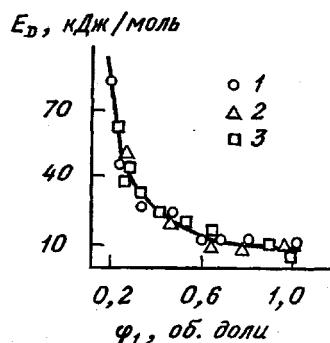


Рис. 2

В первом интервале T , где температурные зависимости различных релаксационных процессов описываются уравнением Вильямса — Ландела — Ферри, величина W_h , как это принято, рассчитана на основе теории свободного объема Коэна — Тэнбалла [6], из которой следуют температурная зависимость D в виде уравнения Вильямса — Ландела — Ферри, а концентрационная — в виде уравнения Фуджиты, или в более общем случае — в виде зависимостей, полученных Врентазом и Дудой [7]. Тогда, согласно уравнению Френкеля [8],

$$W_h \propto \exp\left(-\frac{E_e}{RT}\right), \quad (3)$$

где E_e — энергия отрыва молекулы от соседей. В этом случае формально можно ввести энергию активации самодиффузии, которая, однако, сильно зависит от температуры [6].

Во втором интервале $T \geq T_+$ ($80-100^\circ$), как экспериментально показано в работах [1-3], температурные зависимости D удовлетворительно описываются более простым уравнением (1) с постоянной E_0 (рис. 1). Это позволяет утверждать, что в указанном диапазоне температур процесс образования пустот, необходимых для самодиффузии, должен описываться уравнением, предложенным Бюхе (уравнение (4.6) в работе [4]), полученным в предположении независимого поведения дырок

$$W_h \propto \exp\left(-\frac{E_h}{RT}\right), \quad (4)$$

где E_h — критическая энергия (работа или энталпия) образования дырки размера, необходимого для прыжка молекулы. Тогда из соотношений (2)–(4) следует, что

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D'}{RT}\right),$$

где

$$E_D' = E_h + E_e$$

Обычно полагают [8], что E_e не зависит от T , чего нельзя сказать о E_h . Вследствие теплового расширения вещества значения E_h должны уменьшаться с ростом температуры. Френкель [8] предположил, что между E_h и T существует линейная зависимость. Если записать ее в виде

$$E_h = E_{hc} - \gamma R(T - T_c),$$

где E_{hc} — энергия образования дырки при T_c , а γ — безразмерный множитель, равный 5–7 для жидкостей, то подстановка ее в выражение (4) дает

$$W_h \propto \exp\left(\frac{E_{hc} + \gamma RT_c}{RT}\right), \quad (4')$$

а так называемая энергия активации самодиффузии, определяемая из температурной зависимости D , с учетом выражений (2), (3) и (4'), вместо выражения (4), есть

$$E_D = E_e + E_{hc} + \gamma RT_c, \quad (5)$$

которая действительно не зависит от температуры измерения. Для чистого этилбензола, например, с $T_c = 112$ К величина $\gamma RT_c \approx 5-7$ кДж/моль, $E_e \approx 6-7$ кДж/моль [2], а E_{hc} (определенная по уравнению Хираи — Эйринга [9] $\left(\frac{E_{hc}}{RT_c}\right) \exp\left(-\frac{E_{hc}}{RT_c}\right) = 0,082$) равна $\sim 3,6$ кДж/моль. Сумма

этих величин удовлетворительно совпадает с экспериментально определенной величиной $E_D = 11,3$ кДж/моль, что подтверждает справедливость уравнения (5).

Обратимся к экспериментальным результатам. Известно, что большинство измерений D в жидкостях и растворах полимеров проведено методом импульсного ЯМР с использованием градиента магнитного поля. Анализ имеющихся экспериментальных данных по самодиффузии молекул растворителя в системах полимер — низкомолекулярное вещество [1–3] показал, что область температур, где эти измерения возможны, расположена обычно на 70 – 100° выше T_c . Специфика метода ЯМР не позволяет, как правило, проводить измерения D при $T < T_c + (70$ – $100^\circ)$. Этому условию подчиняются температуры, при которых были проведены измерения в системе этилбензол — ПС (таблица).

В чистых фталатах измерения D удалось провести при $T < T_c + (70$ – $100^\circ)$ (рис. 3). Оказалось, что зависимости $\lg D = f(1/T)$ действительно линейны при $T \geq T_c + (80$ – $100^\circ)$, а в области $T < T_c + (80$ – $100^\circ)$ линейность исчезает. Таким образом, температуру $T \approx T_c + (80$ – $100^\circ)$ можно рассматривать как критическую, выше которой температурная зависимость подчиняется уравнению типа Аррениуса с постоянной E_D , W_h — уравнению (4), а дырки в веществе ведут себя независимо друг от друга.

Остановимся на причинах уменьшения D растворителя при увеличении содержания полимера в растворе. Таких причин может быть две: 1) изменение межмолекулярных взаимодействий при изменении содержания компонентов в растворе, что, по-видимому, может наблюдаться в тех случаях, когда химическая природа полимера и растворителя резко отличаются (например, смешение ПВХ с фталатами [1]); 2) кинематические ограничения движению малых молекул, возникающие из-за присутствия менее подвижных макромолекул (в самом деле, одной из особенностей макроцепей как механических систем является наличие в ней фиксированных валентных связей и углов, накладывающих ограничения

на перемещения отдельных участков цепи и молекул растворителя, находящихся между макромолекулами).

Ясно, что в системах полимер — гидрированный мономер, к которым относится система этилбензол — ПС, в хорошем приближении можно считать, что изменения межмолекулярных взаимодействий при смешении компонентов не происходит. Причиной уменьшения D в этом случае являются кинематические ограничения, увеличивающиеся с ростом содержания ПС. Если сравнить величины отношения D/D^0 , где D^0 — коэффициент самодиффузии чистого растворителя для систем этилбензол — ПС и фталаты — ПВХ [1], то они равны по порядку величин. Однако в по-

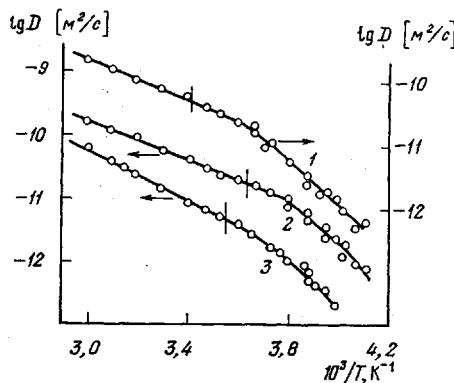


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\lg D$ от обратной температуры для диметилфталата (1), дибутилфталата (2) и диоктилфталата (3). Вертикальными линиями отмечены положения $T = T_c + 100^\circ$

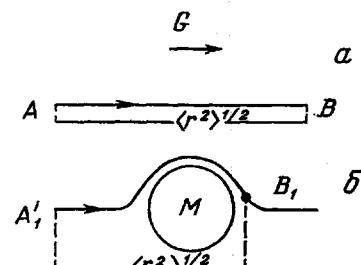


Рис. 4

Рис. 4. Схематическое изображение движения молекул растворителя в чистой жидкости (а) и в присутствии макромолекулы M (б). G — направление градиента магнитного поля

следней системе при смешении компонентов должно происходить и изменение межмолекулярных взаимодействий. Приведенное сравнение позволяет утверждать, что основной причиной уменьшения значений D растворителя при введении его в полимер является возникновение кинематических ограничений для движения малых молекул из-за присутствия макромолекул. Ясно, что чем больше полимера в растворе, тем сильнее уменьшаются значения D растворителя. Остановимся подробнее на рассмотрении этого механизма уменьшения D , обратив внимание на концентрационную зависимость E_D . При малых содержаниях полимера $\phi_2 < <(0,4-0,5)$ макромолекулы, по-видимому, играют роль препятствий [10], уменьшающих эффективный путь молекул в направлении градиента G магнитного поля, вдоль которого изменяется смещение молекул при использовании импульсного ЯМР. В самом деле, если время диффузии молекулы t , то путь, проходимый вдоль G в чистой жидкости, есть $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, причем

$$\langle r^2 \rangle = 2D^0 t \quad (6)$$

Если на пути диффундирующей молекулы встречается малоподвижная макромолекула (рис. 4), то реальный путь, проходимый малой молеку-

Минимальные температуры T_{\min} , выше которых возможны измерения D в системе этилбензол — ПС

Концентрация растворителя в системе этилбензол — ПС, об. доли	T_c , К	T_{\min} , К	Концентрация растворителя в системе этилбензол — ПС, об. доли	T_c , К	T_{\min} , К
0,46	~220	285	0,15	~280	343
0,28	~240	314	0,10	~300	360

лой за то же время, не меняется, но в направлении G он уменьшается и станет равным

$$\langle r_i^2 \rangle = 2Dt \quad (6')$$

Сравнивая уравнения (6) и (6'), получаем

$$D = \frac{\langle r_i^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle} D^0 = \frac{\langle r_i^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle} \exp\left(-\frac{E_D^0}{RT}\right), \quad (7)$$

где E_D^0 – энергия активации самодиффузии чистого растворителя, откуда следует, что при малых содержаниях полимера энергия активации самодиффузии растворителя с введенным в него полимером совпадает с E_D^0 , что наблюдается в эксперименте (рис. 2), а значение D уменьшается с ростом содержания полимера, так как с ростом φ_2 величина $\langle r_i^2 \rangle$ уменьшается. Эти рассуждения оцениваются на очень упрощенную модель растворов полимеров, но не лишены физического смысла.

При концентрациях полимера $\varphi_2 > (0,4-0,5)$ макромолекулы, по-видимому, создают за счет развитых «защеплений» своеобразную полимерную матрицу, в среде которой движутся молекулы растворителя. Для диффузии малой молекулы в этой матрице должна образоваться вакансия. Именно в этой области концентраций наблюдается сильная зависимость $E_D(\varphi_2)$. Согласно уравнению (5), изменение энергии активации самодиффузии обязано изменению E_e , E_{hc} и γRT_c .

Оценим эти величины для системы этилбензол – ПС. Здесь величина E_e не должна зависеть от ее состава. Поэтому концентрационная зависимость E_D связана только с характером $E_{hc}(\varphi_1)$ и $\gamma RT_c(\varphi_1)$. Последняя величина падает с 9 до 5 кДж/моль при изменении φ_1 от 0 до 0,5. Значение E_{hc} может быть оценено лишь в предельном случае, когда $\varphi_1 \rightarrow 0$ [1] («следы» растворителя) с использованием соотношения, полученного в работе [11]. При $T=T_c=373$ К величина $E_{hc}=249$ кДж/моль. Значение E_{hc} при $\varphi_1 \rightarrow 0$ почти на два порядка превышает величины γRT_c и E_e и, по-видимому, при $\varphi_1 < 0,5$ в основном должны определять значение E_D . Отметим, что полученные расчетные величины E_D при $\varphi_1 \rightarrow 0$ хорошо ложатся на экстраполированный участок кривой (рис. 2). Таким образом, можно считать, что в системах полимер – гидрированный мономер, а также в системах, близких по молекулярной структуре (ПС – толуол и ПС – бензол), зависимость $E_D(\varphi_2)$ (рис. 2) определяется концентрационной зависимостью энергии образования дырки E_{hc} и отчасти температурой стеклования. Обе величины возрастают с увеличением доли полимера в образцах, что согласуется с экспериментом (рис. 2). По-видимому, $\varphi_1 \sim 0,5$ является критической концентрацией, при которой происходит изменение механизма влияния полимера на самодиффузию растворителя. Становится понятным факт слабой зависимости $D(\varphi_1)$ при $0,5 < \varphi_1 \leq 1$, где D уменьшается на порядок (рис. 1), и более сильной – при $\varphi_1 = 0-0,5$, когда D меняется на три порядка. В области $\varphi_1 > 0,5$ значения D изменяются лишь за счет уменьшения предэкспоненциального множителя в уравнении (7), а при $\varphi_1 < 0,5$ – за счет изменения показателя экспоненты E_D в уравнении (1).

Измерения D проводили, как и ранее [1], импульсным методом ЯМР с использованием импульсного градиента магнитного поля. ПС – технический с $M_w \sim 70\,000$, этилбензол – марки х.ч., фталаты – ч., образцы готовили обычным методом [2].

Автор благодарит В. Д. Скирду и Н. М. Азанчеева за предоставление экспериментального материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маклаков А. И., Стежко А. Г., Маклаков А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2611.
2. Серебренникова Т. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1981. 134 с.
3. Goffloo K., Kosfeld R. Angew. Makromolek. Chemie, 1974, B. 37, № 555, S. 105.
4. Voeche F. Physical properties of high polymers. N. Y.: Interscience, 1962, p. 298.
5. Mendelson R. A. J. Rheol., 1980, v. 24, № 6, p. 765.
6. Рейтлинер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.
7. Vrentas J. S., Duda J. L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 1, p. 403, 417.
8. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. Л.: Наука, 1975. 592 с.
9. Boyer R. Rubber Chem. and Technol., 1963, v. 36, № 5, p. 1303.
10. Wang J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 12, p. 4755.
11. Di Benedetto A. T. J. Polymer Sci. A-1, 1963, № 10, p. 3471.

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

Поступила в редакцию
8.II.1982

FEATURES OF SELF-DIFFUSION OF THE SOLVENT IN THE POLYMER — LOW-MOLECULAR COMPOUND SYSTEM

Maklakov A. I.

Summary

In polymer — low-molecular compound systems at $T > T_g + (80-100^\circ)$ (T_g is the glass transition temperature of the system) with assumption about the independent behaviour of holes being necessary for diffusion, the temperature dependences of coefficient of self-diffusion of the solvent D are shown to be described by equation of Arrhenius type with the constant activation energy E_D . This fact is observed experimentally. The decrease of D with increasing of the polymer content in the system is shown to be a result of kinematic limitations for the motion of small molecules. Increase of E_D with decreasing of the solvent content is mainly related with enhancing of the energy of the formation of the hole.