

## ЛИТЕРАТУРА

1. Можнаг В. О. Соединения иода с высокополимерами. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
2. Морин Б. П., Кряжев Ю. Г., Роговин З. А. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 8, с. 1463.
3. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973, с. 120.
4. Вольф Л. А., Меос А. Н. Волокна специального назначения. М.: Химия, 1971, с. 156.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
23.VIII.1981

УДК 541.64:532.72

### САМОДИФФУЗИЯ ТОЛУОЛА В РАСТВОРАХ ПОЛИСТИРОЛА И УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ ТЕОРИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА

*Маклаков А. И., Серебренникова Т. А.*

В работе [1] предложен новый вариант теории свободного объема для описания процессов диффузии в растворах полимеров. Теория является универсальной в том смысле, что позволяет аналитически описать температурные и концентрационные зависимости коэффициентов само- и взаимной диффузии как макромолекул, так и малых молекул.

Имеются работы [2], в которых сравниваются экспериментальные данные по взаимной диффузии в растворах полимеров с результатами предлагаемой теории. Однако в ней непосредственно получены выражения

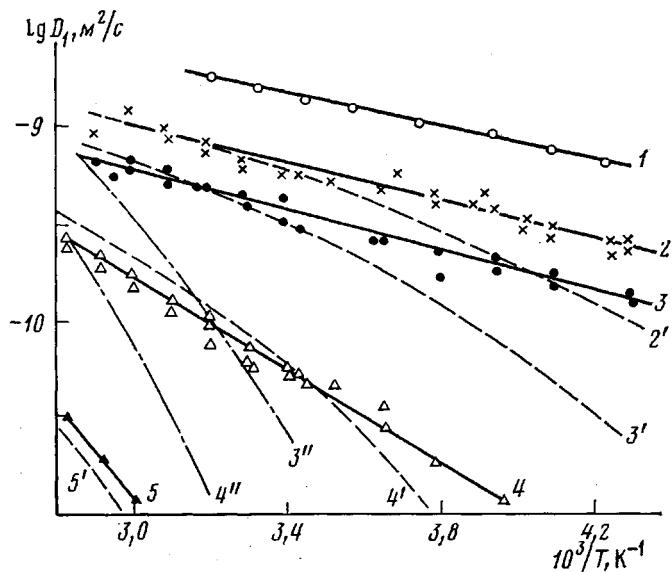


Рис. 1. Температурные зависимости  $D_1$  молекул толуола в растворах ПС при весовой доле растворителя  $\omega_1=1,0$  (1); 0,77 (2, 2'); 0,61 (3, 3', 3''); 0,41 (4, 4', 4''); 0,20 (5, 5'). Кривые 1-5 — экспериментальные; 2'-5' — рассчитанные по уравнению (1); 3'', 4'', 5'' — по уравнению (6)

лишь для коэффициентов самодиффузии и только с учетом дополнительных предположений установлена их связь с коэффициентами взаимной диффузии [1]. Поэтому более прямым методом оценки справедливости этой теории свободного объема является сравнение ее с результатами измерений коэффициентов самодиффузии, что до сих пор не делалось.

Цель работы — проведение такого сравнения и оценка предсказательных возможностей усовершенствованной теории свободного объема на примере изучения самодиффузии молекул толуола в растворах ПС.

Коэффициенты самодиффузии толуола марки ч. д. а. измеряли, как и ранее в работе [3], импульсным методом ЯМР. Использовали технический ПС без дополнительного фракционирования с  $M_w \approx 110\ 000$ . Образцы готовили обычным способом [3]. Весовая доля растворителя  $\omega_1$  в них изменялась от 0,2 до 1,0, температура измерения 230–360 К.

Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии  $D_1$  толуола представлены на рис. 1, откуда следует, что они подчиняются уравнению типа уравнения Аррениуса; наклон их характеризуется энергией активации  $E$ , зависящей от  $\omega_1$  (рис. 2). Значения  $D_1$  увеличиваются, а  $E$  уменьшаются с ростом содержания растворителя (рис. 1, 2).

Рис. 2. Экспериментальная (1) и рассчитанная (2) по уравнениям (5) и (1) концентрационные зависимости энергии активации самодиффузии толуола в растворах ПС

Усовершенствованная теория свободного объема [1] основана на предположении, что объем тела определяется суммой занятого объема, равного его объему при 0 К, непрерывного свободного объема, который обеспечивает ангармонические колебания молекул, и свободного дырочного объема, ответственного за процессы переноса. Принимается, что в бинарной смеси удельные занятый и непрерывный свободные объемы аддитивны. В предлагаемой теории выражение для  $D_1$ , полученное в работе [4] для чистой жидкости, интуитивно распространено на систему полимер – низкомолекулярное вещество. В результате авторами работы [1] получена зависимость  $D_1$  от концентрации, температуры и природы компонентов в виде

$$D_1 = D_{01} \cdot \exp \left\{ - \frac{\gamma (\omega_1 \hat{V}_1^0(0) + \omega_2 \varepsilon \hat{V}_2^0(0))}{\omega_1 k_{11} (k_{21} + T - T_{c1}) + \omega_2 k_{12} (k_{22} + T - T_{c2}) + \Delta \hat{V}} \right\},$$

которое для сравнения с экспериментом удобнее переписать как

$$D_1 = D_{01} \cdot \exp \left\{ - \frac{\omega_1 \hat{V}_1^0(0) + \omega_2 \varepsilon \hat{V}_2^0(0)}{\frac{\omega_1 \hat{V}_1^0(0)}{k_1} (k_{21} + T - T_{c1}) + \frac{\omega_2 \hat{V}_2^0(0)}{k_2} (k_{22} + T - T_{c2}) + \frac{\Delta \hat{V}}{\gamma}} \right\}, \quad (1)$$

где  $k_1 = \gamma \hat{V}_1^0(0) / k_{11}$ ;  $k_2 = \gamma \hat{V}_2^0(0) / k_{12}$ , остальные обозначения совпадают с введенными в работе [1]:  $\hat{V}_1^0(0)$ ,  $T_{c1}$ ,  $\omega_1$  и  $\hat{V}_2^0(0)$ ,  $T_{c2}$ ,  $\omega_2$  — удельный занятый объем, температура стеклования и весовая доля чистых растворителей и полимера соответственно;  $\gamma$  — фактор перекрывания Коэна — Тэнбалла;  $\Delta \hat{V}$  — изменение объема 1 г смеси при смешении компонентов;  $\varepsilon = \hat{V}_1 / \hat{V}_2^*$ ,  $\hat{V}_1$  и  $\hat{V}_2^*$  — мольные объемы растворителя и «прыгающей» единицы полимера соответственно,

$$k_{11} = \hat{V}_1^0(T_{c1}) [\alpha_1 - (1 - f_{\text{в1}}^c) \alpha_{c1}]; \quad k_{21} = \frac{f_{\text{в1}}^c}{\alpha_1 - (1 - f_{\text{в1}}^c) \alpha_{c1}};$$

$\hat{V}_1^0(T_{c1})$ ,  $f_{\text{в1}}^c$  — удельный объем и доля свободного «дырочного» объема при

$T = T_{c1}$ ;  $\alpha_1$ ,  $\alpha_{c1}$  – термические коэффициенты объемного расширения растворителя и суммы занятого и непрерывного свободных объемов соответственно. Аналогично введены величины  $k_{12}$  и  $k_{22}$ , характеризующие полимер.

Выражение (1) включает большое число параметров, которые могут быть определены в основном из данных по вязкости чистых компонентов [1]. Для чистого толуола соотношение (1) имеет вид

$$D_1 = D_{01} \cdot \exp \left\{ -k_1 / (k_{21} + T - T_{c1}) \right\} \quad (2)$$

Связь между  $D_1$  и коэффициентом вязкости  $\eta_1$  в большинстве существующих теорий задается в виде

$$D_1 = aT / \eta_1 \quad (3)$$

В работе [1] авторы предполагают более простую зависимость  $D_1 \sim \eta_1^{-1}$ . Подставив выражение (2) в выражение (3) и записав такие уравнения для «опорной»  $T_1$  и «текущей»  $T$  температур, получим

$$\frac{T - T_1}{\ln \left( \frac{\eta_1(T_1)}{T_1} \right) - \ln \left( \frac{\eta_1(T)}{T} \right)} = \frac{k_{21}}{k_1} (k_{21} + T_1 - T_{c1}) + \frac{k_{21} + T_1 - T_{c1}}{k_1} (T - T_{c1}), \quad (4)$$

откуда следует, что представив вязкостные данные в координатах

$$\frac{T - T_1}{\ln \left( \frac{\eta_1(T_1)}{T_1} \right) - \ln \left( \frac{\eta_1(T)}{T} \right)} \text{ и } (T - T_{c1})$$

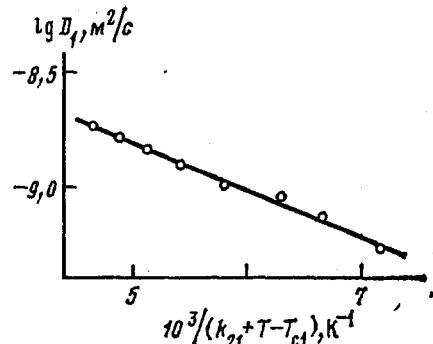


Рис. 3. Зависимость  $\lg D_1$  от  $10^3 / (k_{21} + T - T_{c1})$  для чистого толуола

должны получить линейную зависимость, из угла наклона которой и отрезка, отсекаемого на оси ординат, вычисляются величины  $k_1$  и  $k_{21}$ . Для их определения были использованы данные по вязкости толуола, приведенные в работе [5], причем в качестве «опорной» взята  $T_1 = 157$  К, а температура стеклования  $T_{c1} = 113$  К. Зависимости, построенные в указанных координатах уравнения (4), действительно оказались линейными, а константы  $k_1$  и  $k_{21}$  равны 548 и 18 К. Знание константы  $k_{21}$  позволило представить температурную зависимость  $D_1$  чистого толуола, согласно выражению (2), в виде  $\lg D_1 = f(1 / (k_{21} + T - T_{c1}))$ , которая, как и ожидалось, также оказалась линейной (рис. 3), и определить значение предэкспоненциального множителя, равного  $\lg D_{01} = -7,8$  (размерность  $D_1 \text{ м}^2/\text{с}$ ).

Величины  $k_{22}$  и  $k_2$  для ПС могут быть определены из констант уравнения Вильямса – Ланделла – Ферри [1]. Мы воспользовались их значениями для ПС, данными в работах [1, 6]:  $k_2 = 1460$  К,  $k_{22} = 47$  К,  $T_{c2} = 373$  К и  $\epsilon = 0,66$ . Удельные занятые объемы  $\bar{V}_1^0(0)$  и  $\bar{V}_2^0(0)$  при 0 К могут быть вычислены по аддитивной схеме Сагдена или Билца [1] и равны  $\bar{V}_1^0(0) = -0,934 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ ,  $\bar{V}_2^0(0) = 0,85 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Наиболее трудным для определения является параметр  $\Delta \bar{V}$ ; значения этого параметра для системы ПС – этилбензол приведены в работе [1]. Оказалось, что вклад в знаменатель выражения (1) от члена  $\Delta \bar{V}/\gamma$  для этой системы составляет всего 1–3 %. Поскольку структура и многие характеристики толуола и этилбензола близки, значения  $\Delta \bar{V}/\gamma$  для изучаемых систем приравнивали аналогичным величинам системы ПС – этилбензол, не допуская при этом большой ошибки.

Результаты проведенных расчетов  $D_1$  представлены в виде кривых 2'–5' на рис. 1. В интервале температур 320–350 К наблюдается удовлетворительное согласие между экспериментальными и рассчитанными по

выражению (1) величинами. Однако при более низких  $T$  теоретические значения  $D_1$  становятся значительно меньше экспериментальных. Математически это понятно: из выражения (1) следует, что при температурах измерения  $T < T_{c2} - k_{22}$  (для изученных систем это область  $T < 326$  К) второе слагаемое знаменателя показателя экспоненты становится отрицательным, что резко увеличивает значение всего показателя. Замена  $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  в выражении (1) на температуру стеклования  $T_c$  системы ПС — толуол не улучшила согласия теории с экспериментом.

Концентрационные зависимости энергии активации  $E$ , определенные экспериментально и вычисленные при 350 К по формуле Аррениуса (рис. 2)

$$E = RT^2 \frac{d \ln D_1}{dT}, \quad (5)$$

где выражение  $\ln D_1$  взято из выражения (1), качественно совпадают между собой. Если рассчитать  $E$  при  $T < 350$  К, то не наблюдается и такого совпадения.

Следует, однако, заметить, что теоретические температурные зависимости  $D_1$ , полученные ранее из теории свободного объема в предположениях Вильямса — Ланделла — Ферри [7] в виде [8]

$$\lg D_1/D_{1c} = \frac{c_{1c}(T-T_c)}{c_{2c}+T-T_c}, \quad (6)$$

где  $D_{1c}$  — коэффициент самодиффузии при  $T=T_c$  с «универсальными» значениями  $c_{1c}=17,4$  и  $c_{2c}=51,6$  К, значительно хуже описывают экспериментальные данные, чем уравнение (1).

Таким образом, усовершенствованная теория свободного объема не описывает удовлетворительно температурные зависимости  $D_1$  малых молекул. Она предсказывает лишь порядок величины  $D_1$  в небольшом интервале температур. Причина этого кроется, по-видимому, в том, что формализм понятия свободного объема является достаточно грубым для описания поступательного движения малых молекул в сложных полимерных системах.

Концентрационные зависимости  $D_1$ , как видно из рис. 1, также описываются с помощью усовершенствованной теории свободного объема лишь в узкой области температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vrentas J. S., Duda J. L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 3, p. 403, 417.
2. Vrentas J. S., Duda J. L. AICHE J., 1979, v. 25, № 1, p. 1.
3. Маклаков А. И., Стежко А. Г., Маклаков А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2611.
4. Cohen M. H., Turnball D. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, № 4, p. 1164.
5. Barlow A. J., Lamb J., Matheson A. J. Proc. Roy. Soc. A, 1966, v. 292, № 1430–1431, p. 322.
6. Vrentas J. S., Duda J. L. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 6, p. 1715.
7. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 535.
8. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 272.