

УДК 541.64:532.72

**О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ  
ДИФФУЗИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ  
В АТАКТИЧЕСКОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ**

***Колесникова Н. Н., Кирюшкин С. Г., Шляпников Ю. А.***

Исследована концентрационная зависимость коэффициентов диффузии дифениламина, фенилбензоата, дibenзилсульфида в атактическом ПП при 313 К. Наблюдаемая зависимость описывается формулой, выведенной на основе представлений о сорбции значительной части молекул растворенного вещества в зонах устойчивого нарушения ближнего порядка в расположении сегментов молекул и о неравноценности этих зон по сорбционным свойствам. Получены значения эффективных энергий активации и рассмотрено влияние инертного вещества на скорость диффузии.

Коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах в значительной степени определяют возможность использования этих веществ в практически важных процессах, протекающих с их участием.

Как правило, коэффициенты диффузии низкомолекулярных (жидких и твердых) веществ в полимерах зависят от их концентраций. Причина концентрационной зависимости может быть обусловлена особенностями растворения низкомолекулярных веществ в полимерах, проявляющимися в том, что часть молекул прочно удерживается (сорбируется) некоторыми участками полимерной матрицы и исключается из процесса переноса [1], а диффундируют только истинно растворенные молекулы. Как показал Фудзита [2], в случае, когда сорбция вещества A описывается уравнением, аналогичным уравнению Лэнгмюра, перемещение вещества можно представить как простую диффузию с коэффициентом, зависящим от концентрации:

$$D_n = \frac{D_0}{(1 - \lambda[A])^2} \quad (1)$$

Исходя из представлений о существовании в кристаллическом полимере определенного количества центров, обратимо сорбирующих низкомолекулярное вещество по схеме  $A + Z \rightleftharpoons AZ$ , в работе [3] получена зависимость коэффициента диффузии от концентрации, аналогичная выражению (1)

$$D_n = \frac{D_0[Z]}{K([Z] - [A])^2}, \quad (2)$$

где  $K$  — константа сорбционного равновесия, а  $[Z]$  — концентрация центров сорбции.

Эта зависимость позволяет связать константу формулы (1) с конкретными физическими величинами  $[Z]$  и  $K$ , характеризующими свойства полимерного вещества.

В настоящей работе изучали концентрационную зависимость коэффициентов диффузии дифениламина (ДФА), фенилбензоата (ФБ), дibenзилсульфида (ДБС) в атактическом полипропилене (АПП).

В работе использовался АПП производства фирмы «Монтекатини Эдисон», очищенный путем переосаждения из бензольного раствора этанолом с последующим прогревом в вакууме при  $150^\circ$  в течение 5 ч  $M=2,6 \cdot 10^4$ , степень кристалличности при комнатной температуре, определенная по ИК-спектрам [4], составила  $\sim 15\%$ . Низкомолекулярные вещества (ДФА, т. пл.  $54-55^\circ$ , ФБ, т. пл.  $69-70^\circ$ , ДБС, т. пл.

47–48°) перекристаллизовывали из этанола; перекись бензоила (ПБ) — переосаждали этанолом из раствора в хлороформе.

Низкомолекулярное вещество смешивали с АПП многократным прессованием между металлическими пластинаами с последующим прогреванием в вакууме при 80° в течение 1 ч. Образцы, содержащие ПБ, прогревали при более низкой температуре (50°, 1 ч). Из полученных образцов готовили пленки прессованием при 75° на обезжиренной алюминиевой фольге. Коэффициенты диффузии растворенных в полимере веществ определяли (рис. 1) по кривым десорбции (из образцов, помещенных на кварцевое стекло или германиевую пластинку) в вакууме (30–50°, 10<sup>-3</sup> мм рт. ст.). Расчет производили по формуле

$$D = \frac{\pi l^2}{4t} \left( \frac{Q}{Q_0} \right)^2, \quad (3)$$

где  $l$  — толщина образца,  $Q_0$  и  $Q$  — количество вещества в образце в начальный момент времени и десорбированного к моменту времени  $t$ . Толщину пленки рассчитывали, зная массу образца и занимаемую им площадь (плотность, исходя из кристалличности АПП, принимали равной 0,86 г/см<sup>3</sup>). Количество низкомолекулярного вещества в полимере определяли спектрофотометрически (по ИК- и УФ-спектрам).

Показано, что в интервале толщин пленки 20–200 мкм коэффициент диффузии не изменяется, т. е. отсутствует влияние подложки, и лимитирующей стадией удаления вещества из полимера является диффузия добавок внутри образца.

Для изучения структурных изменений, вызванных растворенными веществами, использовали метод РГЛ. Растворенные вещества отгоняли в вакууме в мягких условиях (40°, 2 ч). Непосредственно перед облучением образцы выдерживали в вакууме (10<sup>-2</sup> мм рт. ст., 15 мин) для удаления кислорода, охлаждали жидким азотом и облучали на  $\gamma$ -источнике до дозы 1 Мрад. Кривые высвечивания регистрировали на приборе ТЛГ-68 при скорости разогрева 25 град/мин, точность регистрации температуры составляла ±1°. Каждое измерение сравнивалось с эталоном постоянной интенсивности (лампой накаливания, питаемой постоянным напряжением).

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости рассчитанных по формуле (3) коэффициентов диффузии ДФА, ФБ и ДБС в АПП. В области низких концентраций с их ростом наблюдается значительное увеличение коэффициента диффузии для всех веществ. В случае ДФА и ФБ кривые стремятся к некоторому пределу, а в случае ДБС наблюдается продолжение роста коэффициента диффузии, но с меньшей скоростью, чем в области низких концентраций.

Исследование методом ДСК показало, что температура стеклования АПП после введения добавки ФБ в количестве 0,1 моль/кг не изменяется, а введение ДФА или ДБС в количестве 0,1 моль/кг изменяет  $T_c$  всего на 3° ( $T_c$  полимера без добавок низкомолекулярных веществ — 265 К). Таким образом, наблюдаемые зависимости коэффициентов диффузии от концентрации низкомолекулярных веществ нельзя объяснить пластификацией полимера добавками этих веществ, и эти зависимости не могут быть описаны формулами (1) и (2), предполагающими существование в полимерной матрице равноценных центров сорбции одного типа.

Ранее в работе [6] было показано, что в АПП характер сорбции низкомолекулярных веществ принципиально не отличается от сорбции кристаллическим ПП, для которого изотермы сорбции хорошо описываются уравнением Лэнгмюра. Основываясь на представлениях об аморфных полимерах как об упорядоченном веществе, содержащем участки нарушенного ближнего порядка в расположении сегментов макромолекул, растворение низкомолекулярных веществ в АПП можно представить как сорбцию значительной части молекул растворяющегося вещества в центрах сорбции, являющихся структурными образованиями, возникающими вокруг узла

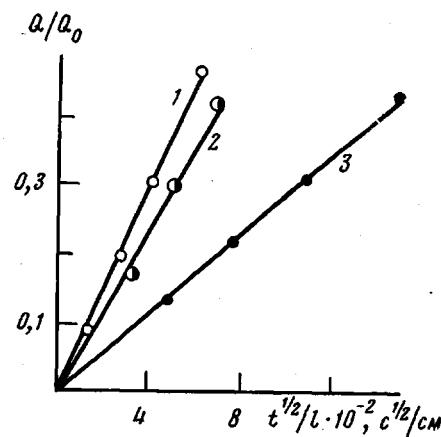


Рис. 1. Кинетические кривые десорбции ДФА (1), ФБ (2), ДБС (3) из пленок АПП.  $c=0,01$  моль/кг,  $T=40^\circ$

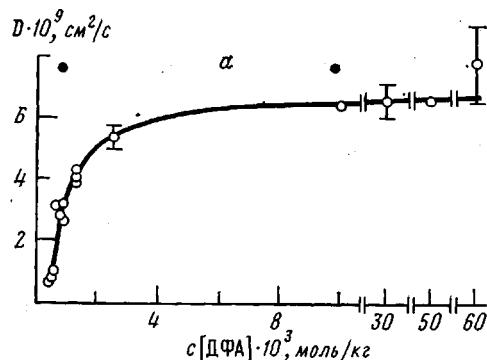
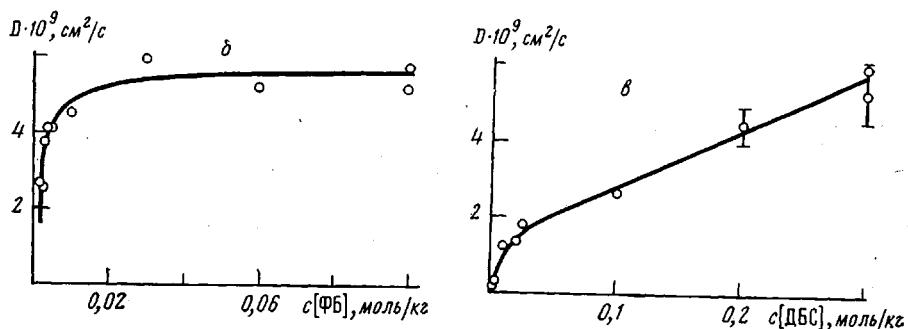


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии ДФА (а), ФБ (б), ДБС (в) в ПП. Кривые — результаты расчета по формуле (8); светлые точки — эксперимент; темные — значения коэффициента диффузии ДФА в присутствии ФБ.  $T = 40^\circ$



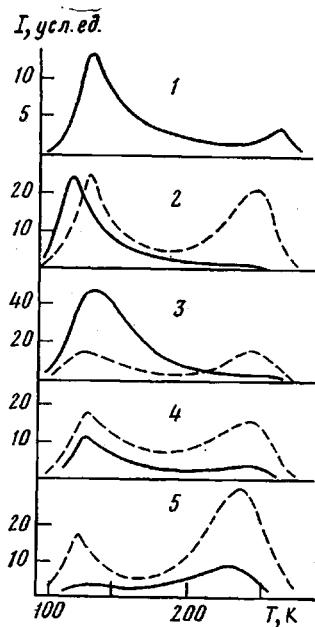
нарушения ближнего порядка. Полученная в той же работе независимость концентрации центров сорбции от температуры указывает на то, что в основе центров лежат кинетически устойчивые структурные нарушения. Аналогичные представления об аморфных полимерах как о квазикристаллических структурах, содержащих дефекты, в которых локализуется растворенное вещество, изложены в работе [7].

Уравнение Лэнгмюра выводится в предположении о равноценности центров сорбции. Однако можно показать, что закон сорбции, выведенный в предположении о неравноценности центров сорбции, экспериментально не отличается от уравнения Лэнгмюра.

О неравноценности центров сорбции свидетельствует ряд экспериментальных данных. Так, растворимости различных веществ в одном и том же полимере различны, что может быть связано с участием в сорбции разного количества центров. Было показано [8], что при введении низкомолекулярного вещества в расплав кристаллического полимера структура части дефектных зон перестраивается. После охлаждения такого полимера и экстракции из него низкомолекулярного вещества, растворимость некоторых веществ снижается. Отмечалось, что такое изменение растворимостей может быть связано с изменением соотношения между центрами сорбции разных типов.

В настоящей работе получены результаты, подтверждающие возможность перестройки структуры центров сорбции в АПП, причем созданная под влиянием низкомолекулярного вещества новая структура сохраняется и после удаления вещества, используемого для их создания. Методом РТЛ исследовали образцы АПП, из которых были удалены в мягких условиях предварительно введенные в них добавки низкомолекулярных веществ в концентрации 0,1 моль/кг. На рис. 3 представлены кривые высвечивания таких образцов и АПП, не подвергнутого такой обработке. Кривые высвечивания РТЛ полимера в области  $-196-0^\circ$  имеют два максимума. Обычно высокотемпературный  $\beta$ -максимум соответствует температуре стеклования ПП, при которой «размораживается» сегментальная подвижность макромолекул в аморфной фазе полимера [9]. После внесения и последующего удаления низкомолекулярной добавки характер кривых меняется: наблю-

Рис. 3. Кривые высвечивания РТЛ полимера с низкомолекулярными веществами (сплошные линии) и после удаления веществ в вакууме при 40° (штриховые): 1 – АПП, 2 – АПП с ДФА, 3 – АПП с ФБ, 4 – АПП с ПБ, 5 – АПП с ДБС



дается смещение положения  $\beta$ -максимума на 10–20° в сторону низких температур по сравнению с чистым АПП, выдержанным в условиях отгонки. Учитывая, что даже в присутствии органических веществ  $T_c$  смещается только на 1–3°, можно сделать вывод об изменении структуры центров сорбции под действием низкомолекулярной добавки. Аналогичное изменение центров сорбции после извлечения низкомолекулярного вещества из полимера наблюдали методом РТЛ в изотактическом ПП [10]. Структура, создаваемая в аморфном полимере вносимым веществом, сохраняется после его извлечения, исчезая при прогревании выше температуры плавления полимера (150°, 1 ч).

Исходя из имеющихся данных, можно предположить, что растворенное в АПП низкомолекулярное вещество содержится, в основном, в центрах сорбции, причем эти центры могут быть неравноценны. Основываясь на представлениях о механизме растворения низкомолекулярных веществ в полимерах, можно объяснить экспериментально полученную концентрационную зависимость коэффициента диффузии веществ в АПП.

Концентрацию вещества, растворенного в полимере, представим в виде суммы концентраций, связанных центрами сорбции молекул  $(\sum_i [AZ_i])$  и свободных, подвижных молекул вещества  $[A]$

$$[A]_n = \sum_i [AZ_i] + [A] \quad (4)$$

В случае, когда центры сорбции равноценны по сорбционным свойствам, т. е.  $K_i = K = \text{const}$ ,  $\sum_i [AZ_i] = [AZ]$ .

Если скорость установления сорбционного равновесия между подвижными и связанными молекулами в полимере



больше скорости диффузии, то процесс переноса вещества через полимер определяется только подвижными молекулами [2], т. е. в одномерном приближении ( $\text{grad}[A] = d[A]/dx$ )

$$\Phi = -Dd[A]/dx, \quad (6)$$

где  $\Phi$  – диффузионный поток,  $D$  – коэффициент диффузии подвижных

молекул. Тот же поток можно выразить через полную концентрацию вещества

$$\Phi = -D_n \frac{d[A]_n}{dx}, \quad (7)$$

где  $D_n$  — наблюдаемый коэффициент диффузии вещества A в полимере. Согласно формуле (5), концентрация занятых сорбционных центров  $[AZ] = K[A][Z]/(1+K[A])$  и при достаточно больших значениях  $K[A] \gg 1$  ( $[AZ] \approx [Z]$ ) с учетом равенства (4) концентрация подвижных молекул равна

$$[A] = [A]_n - [AZ] = [A]_n - [Z] = [A]_n (1 - [Z]/[A]_n), \quad (8)$$

где  $[Z]$  — общая концентрация сорбционных центров. Из формул (6) и (7) получаем

$$D_n \frac{d[A]_n}{dx} = D \frac{d[A]}{dx} = D \frac{d}{dx} \{ [A]_n (1 - [Z]/[A]_n) \} \quad (9)$$

Считая, что  $(1 - [Z]/[A]_n) \approx \text{const}$  при  $[A]_n > [Z]$ , находим

$$D_n = D (1 - [Z]/[A]_n) \quad (10)$$

Полученная формула (10) описывает концентрационную зависимость коэффициента диффузии в области высоких концентраций низкомолекулярного вещества ( $[A]_n > [Z]$ ). В области низких концентраций ( $[A]_n < [Z]$ ) при  $K([Z] - [A]_n) > 1$  и  $[AZ] \approx [A]_n$  концентрационная зависимость выражается формулой (2), а в случае  $K[A] \ll 1$  наблюдаемый коэффициент диффузии зависит только от концентрации центров сорбции  $[Z]$  и константы равновесия  $K$

$$D_n = D_0' (1 + K[Z])$$

Экспериментальные результаты изучения диффузии ДФА и ФБ в АПП подтверждаются уравнением (10), если принять, что  $[Z]$  для ФБ  $1,4 \cdot 10^{-3}$  моль/кг, для ДФА  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/кг (рис. 2). Значения  $[Z]$ , определенные из сорбционных данных [6] и концентрационной зависимости коэффициента диффузии существенно различаются, что может быть связано с наличием в АПП центров сорбции, по крайней мере, двух типов:  $Z_1$  — центры, сильно сорбирующие растворенное вещество A,  $Z_2$  — центры, слабо сорбирующие. Формула (10) справедлива и в случае центров сорбции двух типов  $Z_1$  и  $Z_2$ , если разница в константах сорбционного равновесия значительна ( $K_1 \gg K_2$ ). Молекулы, сорбированные центрами  $Z_1$ , можно считать неподвижными, а сорбированные центрами  $Z_2$  — подвижными, т. е. концентрация связанных молекул —  $[AZ_1]$ , а подвижных  $[A] = [AZ_2] \cdot (K_2 [Z_2]_{\text{своб}})^{-1} \approx [AZ_2]$ . В этом случае  $[Z]$  в выражении (10) соответствует  $[Z_1]$ . Центрами  $Z_2$  могут быть нарушения, возникающие вокруг концевых звеньев макромолекул, концентрация которых в полимере с  $M = 2,6 \cdot 10^4 \approx 0,08$  моль/кг, тогда как центры  $Z_1$  возможно связаны с устойчивыми переплетениями макромолекул, концентрация которых значительно меньше  $[Z_2]$ .

Согласно формуле (8), коэффициент диффузии вещества может быть увеличен при уменьшении концентрации центров, способных сорбировать это вещество. Введение второго низкомолекулярного вещества B, сорбируемого теми же центрами, что и вещество A, при  $[Z_1] < [B] < [Z_2]$  сильно изменит коэффициент диффузии вещества A в области малых его концентраций и лишь незначительно в области больших. Действительно, в присутствии ФБ коэффициент диффузии ДФА в АПП возрастает в  $\sim 2$  раза при концентрациях ДФА и ФБ, равных 0,0008 и 0,01 моль/кг, соответственно, тогда как при  $c = 0,01$  моль/кг (ДФА) и 0,03 моль/кг (ФБ) коэффициент диффузии ДФА увеличивается всего на 20% (рис. 2, a).

Вычисленные из температурных зависимостей коэффициентов диффузии значения эффективных энергий активации  $E$  диффузии различных веществ в АПП приведены в таблице. Обращает на себя внимание тот факт, что при  $c = 0,01$  моль/кг  $E$  для диффузии разных веществ имеют близкие значения, тогда как для одного и того же вещества (ДФА) при

## Параметры диффузии низкомолекулярных веществ в АПП

Вещество	с, моль/кг	Е, кДж/моль	$D_0$	$D \cdot 10^9$
			см <sup>2</sup> /с	
ДБС	0,1	80±4	$5,6 \cdot 10^{-4}$	2,6
ПБ	0,01	84±4	$1,3 \cdot 10^{-5}$	2,8
ФБ	0,01	84±4	$2,8 \cdot 10^{-5}$	4,6
ДФА	0,01	84±4	$5,4 \cdot 10^{-5}$	6,4
ДФА	0,0005	168±40	$7,6 \cdot 10^{-18}$	0,8

\* Экспериментальные значения коэффициентов диффузии веществ в АПП при 40°.

разных концентрациях энергии активации различаются больше, чем в 1,5 раза. При этом большей концентрации ДФА соответствует меньшее значение энергии активации диффузии. Такое различие в Е в отсутствие пластификации полимера добавками ДФА хорошо согласуется с представлениями о существовании в полимерной матрице центров, сильно различающихся по сорбционным свойствам. Энергия активации диффузии связана с энергией, необходимой для преодоления взаимодействия молекул диффундирующего вещества с окружающими сегментами макромолекул [1]. Так как при малых концентрациях вещество в основном содержится в наиболее прочно удерживающих центрах (участках полимерной матрицы), то энергия, необходимая для преодоления сорбционных сил, а значит, и энергия активации диффузии будет больше энергии активации при больших концентрациях вещества, содержащегося в слабо сорбирующихся центрах.

Таким образом, причиной наблюдаемой концентрационной зависимости коэффициента диффузии низкомолекулярных веществ в АПП может быть сорбция диффундирующих молекул центрами, различающимися по сорбционным свойствам.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968, с. 229.
2. Fujita H. J. Phys. Soc. Japan, 1953, v. 8, № 2, p. 271.
3. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 825.
4. Heinzen W. J. Polymer Sci., 1959, v. 38, № 134, p. 545.
5. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 17.
6. Колесникова Н. Н., Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2691.
7. Pace R. G., Datwyler A. Polymer Engng and Sci., 1980, v. 20, № 1, p. 51.
8. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1409.
9. Андрианова Г. П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974, с. 66.
10. Марьин А. П., Кирюшкин С. Г., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2685.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1.II.1984

### ON CONCENTRATIONAL DEPENDENCE OF COEFFICIENTS OF DIFFUSION OF LOW-MOLECULAR COMPOUNDS IN ATACTIC POLYPROPYLENE

*Kolesnikova N. N., Kiryushkin S. G., Shlyapnikov Yu. A.*

#### Summary

The concentrational dependence of coefficients of diffusion of diphenylamine, phenylbenzoate, dibenzylsulfide in atactic PP at 313 K has been studied. The observed dependence is described by the expression derived on the basis of concepts about the sorption of significant fraction of solute molecules in zones of stable distortion of the short-range order in disposition of segments of macromolecules and about the inequivalence of these zones towards the sorptional properties. The values of effective activation energies are obtained and the effect of an inert compound on the rate of diffusion is discussed.