

УДК 541.64:532.7

ДИФФУЗИЯ МОЛЕКУЛ МОНОМЕРА В РАСТВОРАХ ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

Королев Б. А., Лачинов М. Б., Авдеев Н. Н.,
Древаль В. Е., Чалых А. Е., Зубов В. П.

Изучены концентрационные зависимости коэффициентов взаимодействия и самодиффузии низкомолекулярного компонента в бинарных системах мономер – полимер ряда *n*-алкилметакрилатов во всем диапазоне составов при разных температурах. Для изученных систем определены значения константы Хаггисса. Получены концентрационные зависимости эффективных энергий активации самодиффузии мономеров. Показано, что в различных концентрационных областях определяющее влияние на величину коэффициента самодиффузии мономера оказывают геометрические размеры молекулы диффузанта, параметр его термодинамического взаимодействия с полимером и степень удаленности системы от температуры стеклования полимера.

Важную роль в кинетике радикальной полимеризации играют процессы взаимодействия и самодиффузии компонентов реакционной системы. Так, снижение трансляционной подвижности макромолекул уже на малых степенях превращения оказывает определяющее значение на величину константы скорости реакции обрыва цепи. С другой стороны, затруднения в трансляционной подвижности молекул мономера при высоких концентрациях полимера могут сказываться на величине константы скорости реакции роста макрорадикалов, что в свою очередь может влиять на скорость полимеризации на стадии автоторможения и на предельные конверсии, достигающиеся в системе. Однако несмотря на большую практическую значимость этой информации, в настоящее время существует лишь ограниченное число работ, посвященных непосредственному изучению диффузионных процессов в системах полимер – мономер [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению процессов диффузии в бинарных системах мономер – полимер ряда *n*-алкилметакрилатов (АМА) в соответствующих гомополимерах с целью выявления взаимосвязи между подвижностью низкомолекулярного диффузанта и физико-химическими характеристиками систем полимер – мономер.

Объектами исследования служили полимеры гомологического ряда поли-*n*-алкилметакрилатов (ПАМА), отличающихся природой алифатического бокового заместителя, число атомов углерода которого изменялось от 1 до 16: ПММА, полибутилметакрилат (ПБМА), полиоктилметакрилат (ПОМА), полилаурилметакрилат (ПЛМА), полицетилметакрилат (ПЦМА). Средневязкостные ММ полимеров составляли $6.5 \cdot 10^5$; $7.8 \cdot 10^5$; $2.4 \cdot 10^6$; $8.4 \cdot 10^5$ и $2.8 \cdot 10^6$ соответственно. Коэффициент полидисперсности образцов $M_w/M_n \approx 2$.

Диффузионные измерения проводили при помощи интерференционного микрометода. Методика проведения экспериментов, обработки интерферограмм и построения кривых распределения концентрации по расстоянию не отличались от описанных ранее [3]. Расчет коэффициентов взаимодиффузии D_V по кривым распределения концентрации проводили методом Матано – Больцмана. Ошибка при определении коэффициентов диффузии в крайних областях составов не превышала 10% и в основном была не выше 7%. Все измерения выполнены в интервале 20–70° и в области концентраций $\varphi_2 = 0,05–0,95$.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости коэффициентов взаимной диффузии D_V для изученного ряда полимер-мономерных бинарных систем. Зависимости $\lg(D_V) - f(\varphi_2)$ представляют собой выпуклые

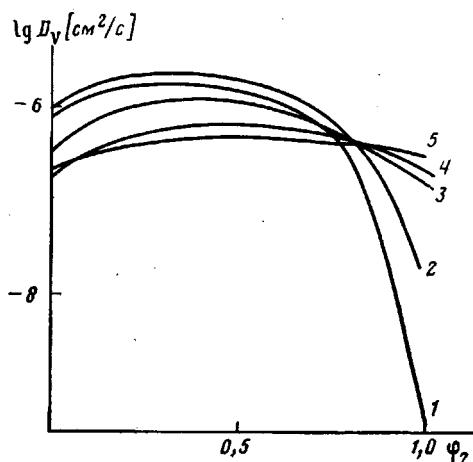


Рис. 1

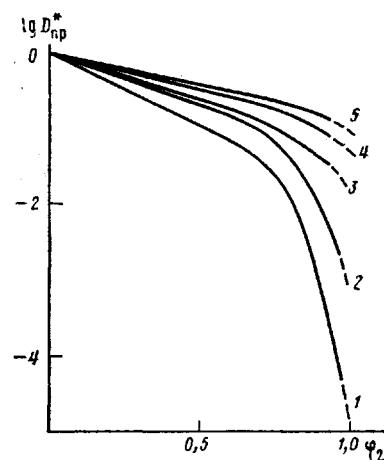


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости коэффициентов взаимной диффузии D_V от объемной доли полимера φ_2 при 60° для различных систем. Здесь и на рис. 2 и 4: 1 – ПММА – ММА, 2 – ПБМА – БМА, 3 – ПОМА – ОМА, 4 – ПЛМА – ЛМА, 5 – ПЦМА – ЦМА

Рис. 2. Концентрационные зависимости приведенных парциальных коэффициентов самодиффузии мономеров D_{np}^* при 60°

кривые с пологим максимумом. Существенное различие в поведении D_V для разных систем наблюдается в области концентраций полимера $\varphi_2 > 0,7$. Если для низших представителей гомологического ряда (ММА и БМА) при $\varphi_2 > 0,7$ коэффициент взаимной диффузии резко уменьшается (на два-три десятичных порядка), то при переходе к высшим n -алкилметакрилатам понижение D_V незначительно. Более того, в случае системы ПЦМА – ЦМА зависимость D_V от φ_2 выражена слабо.

Трансляционную подвижность молекул мономера в растворах с гомополимерами характеризовали относительным $D_{1\varphi_2}$ и парциальными $D_{1\varphi_2}^*$ коэффициентами самодиффузии, которые рассчитывали по уравнениям [4, 5]

$$D_{1\varphi_2} = D_V / (1 - \varphi_1) \quad (1)$$

$$D_{1\varphi_2}^* = D_V / (1 - (1 - 1/\bar{P})\varphi_1 - 2\chi\varphi_1\varphi_2), \quad (2)$$

где φ_i – объемная доля низкомолекулярного ($i=1$) и высокомолекулярного ($i=2$) компонентов; \bar{P} – степень полимеризации; χ – константа Хаггинаса.

Можно видеть, что при $\bar{P} \gg 1$ и $\chi \approx 0$ $D_{1\varphi_2} \approx D_{1\varphi_2}^*$. По методике, описанной в работах [5, 6], используя коэффициенты самодиффузии чистых мономеров, оцененных по их вязкости [7], были рассчитаны значения параметра χ для всего ряда полимер-мономерных пар (таблица). Видно, что все мономеры, за исключением MMA, являются хорошими растворителями для собственных полимеров ($\chi \leq 0,1$). Для MMA–ПММА $\chi = 0,25–0,3$, т. е. эта система заметно отличается по своим термодинамическим свойствам от

Значения параметра Хаггинаса для ряда полимер-мономерных пар АМА при различных температурах

T°	Параметр Хаггинаса χ				
	ПММА – ММА	ПБМА – БМА	ПОМА – ОМА	ПЛМА – ЛМА	ПЦМА – ЦМА
20	0,25±0,05	0,09±0,02	0,08±0,02		
40	0,30±0,05	0,08±0,02	0,12±0,01		
60	0,27±0,04	0,09±0,01	0,09±0,02	0,11±0,02	0,04±0,01
70	0,29±0,03	0,11±0,02	0,11±0,02		

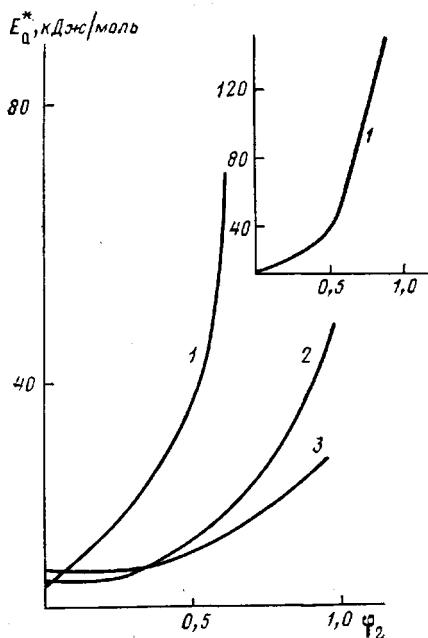


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационные зависимости эффективной энергии активации самодиффузии мономера E_a^* для систем ПММА - ММА (1), ПБМА - БМА (2), ПОМА - ОМА (3)

Рис. 4. Зависимость экстраполированных значений приведенных парциальных коэффициентов самодиффузии мономера при $\varphi_2 \rightarrow 1$ от степени удаленности от температуры стекловидного состояния соответствующего полимера для ряда АМА

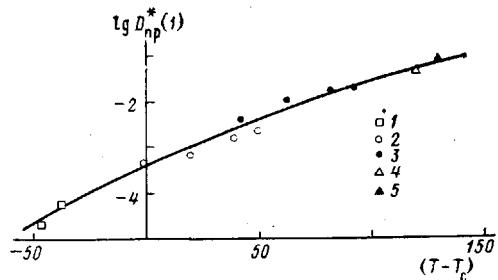


Рис. 4

остальных членов гомологического ряда. Следует отметить, что в исследованном температурном интервале ($\Delta T = 50^\circ$) изменения в численных значениях χ лежат в пределах экспериментальной ошибки, т. е. $\chi \approx \text{const}$ и $\chi \ll \chi_{kp}$. Последнее означает, что изученные системы находятся вдали от критических состояний. Однако в гомологическом ряду АМА - ПАМА при различных температурах общая тенденция к понижению χ сохраняется.

В области невысоких концентраций полимера ($\varphi_2 \approx 0,2$) парциальные коэффициенты самодиффузии мономера, рассчитанные согласно уравнению (2), убывают в рассмотренном ряду АМА с увеличением геометрических размеров молекул диффузанта. Для крайних членов гомологического ряда наблюдаются различия в $D_{1\varphi_2}^*$ при $\varphi_2 \rightarrow 0$ более чем на порядок. Концентрационные зависимости приведенных парциальных коэффициентов самодиффузии мономеров $D_{np}^* = D_{1\varphi_2}^* / D_{10}^*$ (где D_{10}^* - коэффициент самодиффузии чистого мономера) приведены на рис. 2.

Можно видеть, что для всех систем изменения D_{np}^* с концентрацией (составом системы) идентично: по мере увеличения концентрации полимера трансляционная подвижность молекул мономера уменьшается. Наибольших изменений D_{np}^* испытывает в области $\varphi_2 > 0,8$, причем темп убывания D_{np}^* максимальен для системы ММА - ПММА. Общий ход концентрационных зависимостей D_{np}^* можно описать в рамках теории свободного объема, однако параметр B уравнения Фуджиты для изученных систем не сохраняет постоянного значения во всей области составов φ_2 .

При варьировании температуры вид зависимостей $\lg(D_{np}^*) - f(\varphi_2)$ качественно не меняется; изменяются лишь абсолютные значения коэффициентов самодиффузии мономеров. Было найдено, что зависимости $D_{np}^*(\varphi_2)$ от температуры для каждой системы хорошо описываются прямой в координатах уравнения Аррениуса. Из тангенса угла наклона температурных зависимостей коэффициента самодиффузии мономеров были определены эффективные энергии активации E_a^* диффузии для различных составов системы (рис. 3). Характерно, что при $\varphi_2 \rightarrow 0$ E_a^* экстраполируются к значениям, близким к энергиям активации вязкого течения соответствующих мономеров. С повышением φ_2 величина E_a^* возрастает для различных систем по-разному. Особенно резкое изменение E_a^* наблюдается для системы ПММА - ММА. Различие величин E_a^* для изученных систем полимер - мономер может быть объяснено разной степенью удаленности исследуемых полимеров от T_c . Известно, что в области высоких концентра-

ций полимера ($\phi_2 \rightarrow 1$) величина $D_{\text{пп}}^*$ определяется в основном энергией активации β -перехода полимера. В этих областях составов молекула диффузанта является, по существу, «зондом», очень чувствительным к структурно-физическими параметрам высокомолекулярного компонента. Все исследованные ПАМА характеризуются различными температурами стеклования T_c , причем при температуре, например, 60° они находятся на разном удалении от T_c . Так, для ПММА эта температура лежит ниже, а для остальных ПАМА выше их T_c . Поэтому наблюдаемый характер изменения в концентрационном поведении $D_{\text{пп}}^*$ при переходе от одной системы к другой может быть связан с различной интенсивностью температурного движения сегментов полимера.

С этой точки зрения представляло интерес провести температурное приведение диффузионных данных (по $\lg D_{\text{пп}}^*(\phi_2)$ при $\phi_2 \rightarrow 1$) в координатах, описывающих степень удаленности системы от T_c соответствующих полимеров. Результаты подобного приведения в координатах $\lg(D_{\text{пп}}^*(1)) = -f(T - T_c)$ представлены на рис. 4. Видно, что в исследованном температурном интервале, значения $\lg(D_{\text{пп}}^*(1))$, полученные для различных членов гомологического ряда при разных температурах, удовлетворительно описываются единой зависимостью. Более того, величины $\lg(D_{\text{пп}}^*(1))$ для БМА при 60° и для ОМА при 20°, характеризующиеся приблизительно одинаковой степенью удаленности от температуры стеклования соответствующего полимера ($\approx 40-50^\circ$), практически совпадают.

Таким образом, полученный экспериментальный материал позволяет сделать вывод о том, что в ряду АМА диффузия низкомолекулярного компонента бинарной смеси, обусловленная подвижностью молекулы мономера, в разных концентрационных областях определяется влиянием различных факторов. В области разбавленных и умеренно концентрированных растворов доминирующее влияние на величину коэффициента самодиффузии мономера имеют факторы, связанные с геометрическими размерами молекулы диффузанта и с параметром его термодинамического взаимодействия с полимером. В области же концентрированных растворов ($\phi_2 > 0,7$) определяющее влияние на величину $D_{\text{пп}}^*$ оказывает степень удаленности системы от температуры стеклования полимера.

ЛИТЕРАТУРА

- Чалых А. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 1. С. 215.
 - Титова Н. В., Чалых А. Е., Елисеева В. И. // Диффузионные явления в полимерах. Т. 1. Рига, 1977. С. 134.
 - Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров: Методы измерения. М., 1979. С. 201.
 - Васенин Р. М., Чалых А. Е. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. № 5. С. 1146.
 - Арцис А., Чалых А. Е., Халтуринский Н. А., Мусеев Ю. В., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 1. С. 63.
 - Чалых А. Е., Михайлова Ю. М., Авдеев Н. Н., Лотменцев Ю. М. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 247. № 4. С. 2111.
 - Панченков Г. М., Борисенко Н. Н., Ерченков В. В. // Журн. физ. химии. 1970. № 11. С. 2868.
- Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
16.VII.1986

DIFFUSION OF MONOMER MOLECULES IN POLYALKYL METHACRYLATES SOLUTIONS

Korolev B. A., Lachinov M. B., Avdeev N. N., Dreval' V. Ye.,
Chalykh A. Ye., Zubov V. P.

Summary

The concentrational dependences of coefficients of mutual and selfdiffusion of the low-molecular component in some *n*-alkyl methacrylates monomer – polymer binary systems have been studied in all the range of compositions and various temperatures. The Huggins constant values were determined and the concentrational dependences of effective energies of activation of monomers selfdiffusion were obtained. In various concentrational regions the value of the coefficient of selfdiffusion of a monomer was shown to depend on geometrical dimensions of the diffusant molecule, on the parameter of its thermodynamic interaction with a polymer and on the degree of vicinity of a system to T_g of a polymer.