

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ПЛАСТИФИКАТОРОВ В ПОЛИБУТАДИЕНЕ

Чалых А. Е., Бобков А. С.

Принципиальное значение для развития представлений о механизме поступательной диффузии молекул со сложным строением в полимерной матрице имеет изучение температурной зависимости коэффициентов диффузии  $D$  в широком диапазоне температур как выше, так и ниже  $T_c$ . Исследования подобного рода немногочисленны. Известна лишь одна работа [1], где проведено изучение самодиффузии низкомолекулярных растворителей в ПС в широком диапазоне температур (от  $T_c$  до  $T_c + 200^\circ$ ). В большинстве имеющихся работ исследования выполнены в интервале 50–80°.

Цель настоящей работы – изучение температурной зависимости  $D$  пластификаторов в ПБ в широком диапазоне температур, охватывающем высокоявляющимся состояния.

Диффузантами служили диоктилфталат (ДОФ), динопилфталат (ДНФ), триоктилтримеллитат (ТОТМ), диоктиладипинат (ДОА) и диоктилсебацинат (ДОС). Выбор этих соединений был обусловлен тем, что они являются жидкостями в интересующем нас температурном интервале (от 10 до 200°). В качестве метода исследования использовали микроИнтерференцию. Методика проведения эксперимента и обработки данных не отличалась от описанной в работе [2]. Анализировали температурные зависимости  $D$ , экстраполированных на нулевое содержание пластификатора  $D_{12}^*$ . Погрешность в определении  $D_{12}^*$  не превышала 15%. Информация о  $D$  и энергии активации  $E_D$  сведена в таблицу и представлена на рис. 1.

Как показано на рис. 1, температурная зависимость коэффициентов диффузии имеет два четко выраженных линейных участка в диапазонах от 10 до 140° и от 150 до 200°. При 140–150° кривые претерпевают резкий излом. Энергия активации на низкотемпературном участке отличается от  $E_D$  на высокотемпературном на ~1 порядок. Между  $E_D$  и предэкспоненциальным множителем в низкотемпературном интервале наблюдался компенсационный эффект, который отсутствовал при  $T > 150^\circ$  (рис. 2).

Необходимо отметить несоответствие наших данных данным, полученным в работе [3], авторы которой, исследуя температурную зависимость  $D$  дифенилгуанидина в цис-ПБ, обнаружили переход в области 55°. Однако, как видно из рис. 1, этот эффект не подтверждается – температурная зависимость линейна.

В соответствии с общим формальным подходом к описанию процессов диффузии предполагается, что  $E_D$  можно представить в виде

$$E_D = E_h + E_e + E_f,$$

где  $E_h$  определяет размер микропористости вблизи диффундирующей молекулы и является функцией размеров и формы диффузанта;  $E_e$  определя-

**Коэффициенты диффузии и энергии активации в различных диапазонах температур**

Диффузант	$\lg D_{12}^*$ при 25°	$E_D$ (кДж/моль) при $T < 140^\circ$	$\lg D_{12}^*$ при 150°	$E_D$ (кДж/моль) при $T > 150^\circ$
ТОТМ	-7,37	33	-5,58	5,3
ДОФ	-7,07	30	-5,50	3,0
ДНФ	—	—	-5,50	3,0
ДОС	-6,80	29	-5,50	4,6
ДОА	-6,56	23	-5,46	3,0

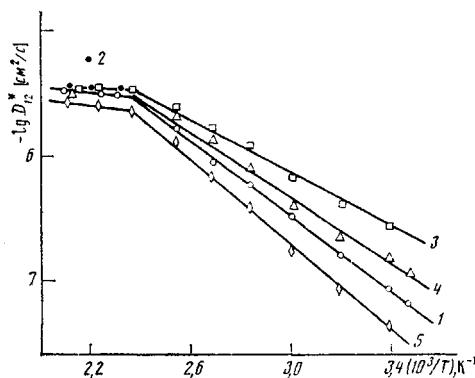


Рис. 1

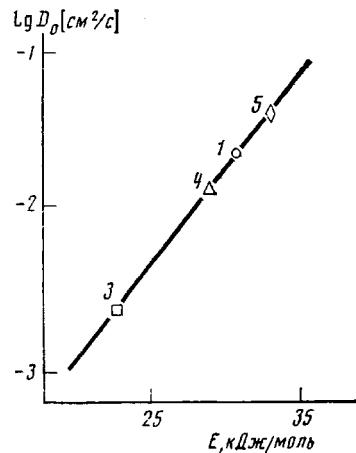


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов диффузии для различных систем. Здесь и на рис. 2 системы ПБ с ДОФ (1), ДНФ (2), ДОА (3), ДОС (4) и ТОТМ (5)

Рис. 2. Компенсационный эффект в области низких температур ( $T < 140^\circ$ )

ется природой функциональных групп макромолекулы и диффузанта;  $E_f$  — трением, которое испытывает диффундирующую молекулу.

Полученные результаты показывают, что при  $T < 140^\circ$   $E_D$  и  $D$  связаны с размером диффундирующей молекулы, хотя и сложным образом, т. е.  $E_D$  является функцией  $E_h$  и  $E_e$ . При  $T > 150^\circ$  зависимость  $E_D$  и  $D$  от размеров существенно меньше. Это позволяет предположить, что обнаруженный переход связан с тем, что образование микрополости и отрыв молекулы от соседей не лимитирует процесса диффузии при  $T > 150^\circ$ . Об этом же свидетельствует постоянство коэффициента трения в области высоких температур, хотя в области низких последний экспоненциально зависит от обратной температуры.

Возникает вопрос о природе обнаруженного перехода. Обратим внимание на то, что температуру перехода можно определить из уравнения, связывающего  $E_D$  и  $\lg D_0$ ,

$$\lg D_0 = A + BE_D,$$

где принимается, что  $B = 1/RT^*$ . Обнаруженная таким образом температура перехода ( $T = 145^\circ$ ) соответствует экспериментально определенной и равной  $140 - 150^\circ$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань, 1987. 224 с.
2. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. 303 с.
3. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 1. С. 25.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23.III.1988