

ДИФФУЗИЯ МОЛЕКУЛ ЗАМЕЩЕННОГО АНТРАЦЕНА
В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ.
ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМА КИНЕТИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА
И ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Вениаминов А. В., Бурункова Ю. Э., Казанникова А. В.

На основе данных по диффузии в стеклообразных полимерах малых молекул (газов, некоторых растворителей) сформировалось представление об экспоненциальной зависимости коэффициента диффузии D от объема диффузанта V : $D=c_1 \exp(-c_2 V)$ [1]. С началом применения к исследованию диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах голограммической методики [2–4] появилась возможность измерения гораздо меньших, чем раньше, коэффициентов диффузии до $10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$ [3, 4], соответствующих движению молекул объемом в сотни кубических ангстрем.

На примере ПММА было показано, что при объеме диффузанта, превышающем некий критический объем V^* , близкий к объему кинетического элемента полимера V_k [5], зависимость $D(V)$ существенно отлична от экспоненциальной [6]. Для диффузии достаточно больших молекул, видимо, выполняется закон Стокса – Эйнштейна (соответственно $D(V)=\frac{3}{8}\pi r^2 c \overline{v} = \text{const}/V^{1/2}$). Этот закон выведен для случая диффузии в непрерывной среде (иначе говоря, в среде с бесконечно малым кинетическим элементом) и выполняется тем точнее, чем больше отношение объемов диффузанта и кинетического элемента среды. Естественно предположить, что близость V^* и V_k не случайна, а отражает роль кинетического элемента полимера в закономерностях диффузии.

Представляет интерес выяснение общности для различных полимеров наблюдаемого на ПММА вида зависимости $D(V)$. Для этого требуется измерение D молекул различного объема в полимерах как с близкими, так и с существенно различными V_k . Для настоящей работы были выбраны ПММА, ПВА, ПВХ, ПС и ацетобутират целлюлозы (АБЦ).

Из-за отсутствия достаточных данных по V_k в стеклообразных полимерах (кроме ПММА и ПВХ [5]) приходится ориентироваться по размежрам сегмента Куна [7], характеризующего подвижность полимера в растворе, и учитывать уменьшение кинетического элемента при переходе к аморфному полимеру. Объемы кинетических элементов приведены в таблице.

Данные по диффузии молекул малого объема $V < 200 \text{ \AA}^3$ в достаточной мере представлены в литературе [1, 8–14]. Работы [15, 16] содержат данные по диффузии камфорхинона¹ ($V=150 \text{ \AA}^3$) в ПММА и ПС, полученные голограммическим методом. Было проведено измерение D молекул производных антрацена ($V=230–360 \text{ \AA}^3$) также при помощи голограммической методики [4].

Процедура измерения состоит в следующем. Создается периодическое распределение диффузанта в полимере (ему соответствует такое же распределение показателя преломления). В нашем случае это осуществляется посредством сенсибилизированного фотоокисления молекул антрацена в интерференционном поле двух плоских световых волн. Изменение угла между интерферирующими пучками обеспечивает вариацию пространственной частоты периодической структуры (дифракционной решетки). Из измеренной эффективности дифракции света на этой решетке вычисляется амплитуда модуляции показателя преломления n_1 (она изменяется во времени вследствие как диффузационного перемешивания молекул антрацена, так и темновых реакций). Коэффициент диффузии определяется из зависимости скорости изменения n_1 от пространственной частоты дифракционной решетки.

¹ Объемы молекул и сегментов Куна вычислены с использованием приведенных в работе [17] инкрементов объема и объемов мономерных звеньев.

**Характеристики диффузии производных антрацена в полимерах
в сопоставлении с параметрами этих полимеров**

| Полимер | $V_K, \text{ \AA}^3$ | | $V, \text{ \AA}^3$ | T_c° (2 град./мин) | $D(V=290 \text{ \AA}^3) \cdot 10^{17},$ $\text{см}^2/\text{с}$ | $D^* \cdot 10^{17},$ $\text{см}^2/\text{с}$ |
|---------|--|-----|--------------------|--|---|--|
| | сегмент Куна [7] | [5] | | | | |
| ПММА | 585 | 122 | 160 ± 10 | 92 ± 3 (блок) 80 ± 4 (пленка) | 15 ± 5 (3%) $0,03 \pm 0,01$ (97%) 100 (9%) $0,5 \pm 0,1$ (91%) | $0,03 \pm 0,01$ |
| ПС | 880 | — | 300 ± 50 | 85 ± 2 | 30 ± 20 (9%) $0,04 \pm 0,01$ (91%) | $0,01 \pm 0,005$ |
| ПВХ | 540 | 138 | 110 ± 20 | 57 ± 3 | 800 ± 100 (>80%) — | 600 ± 300 |
| ПВА | 560 | — | 110 ± 20 | 17 ± 2 | $70\ 000 \pm 10\ 000$ (100%) — | $60\ 000 \pm 20\ 000$ |
| АБЦ | На порядок больше, чем у ПММА и ПС [18] | — | — | 148 ± 8 | 2600 ± 200 (16%) 50 ± 20 (84%) | — |

Примечание. Значения коэффициента диффузии D представлены для двух диффузионных процессов: в числителе — D_1 , в знаменателе — D_2 .

Блочные образцы ПММА получены радикальной полимеризацией так же, как в работах [4, 6]. Образцы ПС получены полимеризацией смеси стирола, антрацена (1–6 вес. %), красителя (0,05 вес. %) и ДАН (0,5 вес. %) по следующему режиму: 60° – 32 ч, затем в атмосфере азота (5 атм) 70° – 24 ч, 110° – 24 ч. Образцы пленок ПВА, ПВХ, АБЦ и ПММА получены сушкой в парах растворителя раствора полимера, антрацена и красителя – сенсибилизатора. Растворители – соответственно толуол, ТГФ, ДХ, ДХ. Толщина блоков 0,5–1,5 мм, пленок 0,1–0,3 мм.

Сравнение свойств образцов, приготовленных как полимеризацией в массе, так и сушкой в парах растворителя, при различных режимах, вообще говоря, некорректно. Разница D антрацена в блоке и пленке ПММА составляет более порядка. Однако это не влияет на обсуждаемые закономерности, так как разница D в различных полимерах существенно больше – 7 порядков между ПММА и ПВА. Мало различие D в паре ПММА – ПС, однако здесь речь идет о блоках в обоих случаях.

Диффузия антрацена в стеклообразном полимере не описывается одним D , удовлетворительное согласие с экспериментом достигается при рассмотрении двух диффузионных процессов [3, 4]. В таблице приведены значения D_1 и D_2 с оценкой вклада каждого из них (для ПВХ только D_1). В дальнейшем речь идет о D того диффузионного процесса, вклад которого существенно преобладает над другим. Для ПВА температура эксперимента несколько выше температуры стеклования, поэтому диффузия замещенного антрацена в нем полностью описывается одним D .

На рис. 1 показаны зависимости $D(V)$, построенные по литературным данным (экспоненциальный участок) и по результатам наших измерений. Кривая для ПММА приведена согласно работе [6].

Для ПММА, ПВХ и ПВА точки, соответствующие производным антрацена ($V > 200 \text{ \AA}^3$), а также точка для $V = 360 \text{ \AA}^3$ в случае ПС не ложатся на экспоненциальную зависимость $D(V)$, соответственно график разделяется на два участка – экспоненциальный для малых диффузантов ($V < V^*$) и участок слабой зависимости $D(V)$ (в доступном нам диапазоне V и при учете экспериментальной точности $D(V) = \text{const} = D^*$). Координаты «критической» точки (V^*, D^*) показаны на рис. 1 и в таблице.

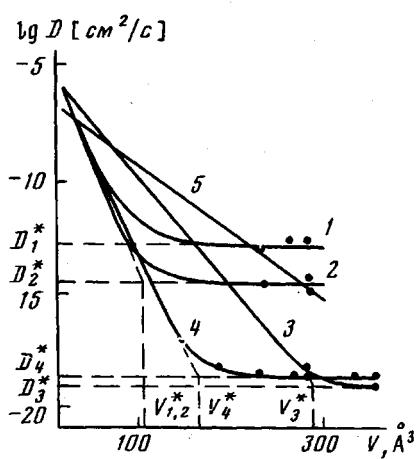


Рис. 1

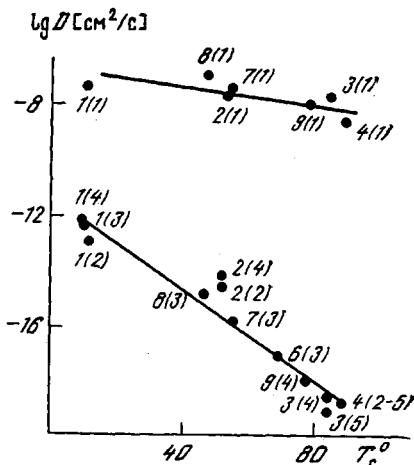


FIG. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии при $20 \pm 2^\circ$ от объема диффузанта в ПВА (1), ПВХ (2), ПС (3), ПММА (блок) (4) и в ацетобутирате целлULOЗЫ (5)

Рис. 2. Связь коэффициентов диффузии с температурой стеклования полимеров ПВА (1), ПВХ (2), ПС (3), ПММА (блок) (4), ацетобутират целлюлозы (5), ПММА+5% ДБФ (6), ПММА+10% ДБФ (7), ПММА+15% ДБФ (8), ПММА (пленка) (9). ДБФ – дигидрофталат. Диффузанты (цифры в скобках): 1 – кислород; 2–5 – производные антрацена с различными объемами: $V=230$ (2), 270 (3), 290 (4), 360 Å³ (5). Данные для кривых по работам [4] (4(3), 6(3), 7(3), 8(3)), [6] (4(2), 4(4), 4(5)) и [10] (1(1), 2(1)).

Из таблицы и рис. 1 видна взаимосвязь между V^* и V_k и между D^* и T_c : V_k ПММА, ПВА и ПВХ близки, соответственно мало отличаются их V^* , для ПВА и ПВХ получены совпадающие значения; D^* убывают в ряду ПВА > ПВХ > ПММА соответственно росту T_c ; V_k ПС больше V_k ПММА, а T_c этих полимеров близки, V^* ПС также больше V^* ПММА, достигаемые же при больших объемах диффузанта D^* почти не различаются. Для АБЦ, характеризуемого весьма высокими V_k и T_c , не наблюдается отклонений от экспоненциальной зависимости $D(V)$ во всей доступной области V . Это, а также наименьший из всех использованных нами полимеров наклон зависимости $\lg D(V)$ заставляет ожидать для АБЦ очень большого V^* и низкого D^* .

Сходный вид кривых $D(V)$ и наблюдаемая корреляция V^* и V_k указывают общий характер отмеченного для ПММА [6] различия закономерностей диффузии в полимерах молекул малого и большого объемов.

Представление о влиянии V_k на зависимость $D(V)$ позволяет объяснить описанную в работе [19] ситуацию, при которой D камфорхинона в ПММА ниже на порядок, чем в поли(трет-бутилметакрилате); для обоих полимеров $T_c=110^\circ$. Объем мономерного звена ПТБМА в 1,5 раза больше, чем ПММА; вероятно, во столько же раз больше и кинетический элемент (согласно работе [20], сегмент Куна полиметакрилатов состоит из 6–8 звеньев). В таком случае $V_{\text{ПММА}}^{\text{ПММА}} \approx V_{\text{ПТБМА}}^{\text{ПТБМА}}$. Соответственно $D_{\text{ПММА}}^{\text{ПММА}} \approx D^* < D_{\text{ПТБМА}}^{\text{ПТБМА}}$. Авторы работы [19] объясняют различие D для ПММА и ПТБМА ростом свободного объема при увеличении размера заместителей.

Понятно, что объем диффузанта не является единственным фактором, регулирующим диффузию; наше рассмотрение приближено. Более точный подход к закономерностям диффузии в полимерах требует учета межмолекулярных взаимодействий [21].

Своеобразие диффузии молекул большого объема проявляется и в взаимосвязи D^* и T_c . Ее иллюстрирует рис. 2, где кроме результатов настоящей работы приведены данные по диффузии соединения с $V=270 \text{ \AA}^3$ в пластифицированном ПММА [4]. Для сравнения показаны полученные

весовым методом D кислорода в тех же полимерных системах. В отличие от D молекул большого объема D кислорода не проявляют отчетливой связи с T_c . Заметим, что в работе [10] отмечается наличие корреляции D газов и T_c полимеров, однако в использованном нами наборе полимеров указанной там закономерности — роста D с увеличением T_c — не прослеживается.

Полученные экспериментальные результаты охватывают довольно узкий диапазон объемов диффузантов и малый набор полимеров, однако свидетельствуют о существенном различии закономерностей диффузии молекул малого и большого объемов и о связи последних с такими характеристиками полимеров, как размер кинетического элемента и температура стеклования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.
2. Coutandin J., Ehlich D., Sillescu H., Wang C. H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 3. Р. 587.
3. Вениаминов А. В., Лашков Г. И., Ратнер О. Б., Шелехов Н. С., Бандюк О. В. // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 60. № 1. С. 142.
4. Лашков Г. И., Вениаминов А. В., Ратнер О. Б. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 435.
5. Коварский А. Л., Мансимов С. А., Бучаченко А. Л. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 5. С. 1142.
6. Вениаминов А. В., Казаникова А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 4. С. 254.
7. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
8. Журков С. Н., Рыскин Г. Я. // Журн. техн. физики. 1954. Т. 24. № 5. С. 797.
9. Волков В. В., Гольданский А. В., Дургарьян С. Г., Онищук В. А., Шакторович В. П., Ямпольский Ю. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 192.
10. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 536.
11. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. 266 с.
12. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М., 1980. 232 с.
13. Муравьева Н. Л., Черняковский Ф. П., Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1894.
14. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. 246 с.
15. Zhang J., Yu B. K., Wang C. H. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 7. Р. 1299.
16. Zhang J., Wang C. H. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 11. Р. 2296.
17. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 494.
18. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М., 1977. С. 394.
19. Zhang J., Wang C. H., Ehlich D. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 5. Р. 1390.
20. Берштейн В. А., Егоров В. М., Рыжов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 268.
21. Гуль В. Е., Балавинцева Е. К. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 716.

Государственный оптический
институт им. С. И. Вавилова

Поступила в редакцию
3.V.1988