

А. Е. Чалых, А. С. Бобков

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПЛАСТИФИКАТОРОВ В ПОЛИИЗОПРЕНЕ

При исследовании диффузии пластификаторов в полиизопрене обнаружен высокотемпературный переход при 125–130°. Предположительно это явление связано с достижением температуры, выше которой образование микропористости вблизи пенетранта не лимитирует процесс диффузии, а энергия активации образования дырки близка к нулю.

Изучение температурной зависимости коэффициентов диффузии в широком диапазоне температур имеет принципиальное значение для интерпретации как структурных особенностей диффузионной среды, так и механизма трансляционной подвижности пенетрантов. Однако авторы большинства работ, посвященных этим вопросам, ограничивали исследования достаточно узким температурным диапазоном. Известно лишь несколько работ [1–3], где изучен широкий температурный интервал изменения коэффициента диффузии D , причем в работах [2, 3] анализ температурной зависимости позволил выделить несколько релаксационных переходов в эластомерах. При исследовании диффузии пластификаторов в полибутидиене нами обнаружен новый высокотемпературный переход [4] при значительно более высоких температурах, чем те, о которых сообщалось в работе [3]. По нашему мнению, он связан с тем, что образование микропористости, необходимой для осуществления элементарного акта, при T выше температуры этого перехода (T^*) не лимитирует трансляционной подвижности диффундирующих молекул. Представляло интерес оценить общность обнаруженного явления.

С этой целью нами предпринято исследование диффузии некоторых пластификаторов, а также линейных и ароматических углеводородов в полиизопрене в широком диапазоне температур (от 20 до 200°).

В качестве объектов исследования использовали ПИ ($M_w=16\,800$, $M_w/M_n=1,23$), пластификаторы – дигидрилфталат (ДБФ), динонилфталат (ДНФ), дигалкилфталат (C_8-C_{10} , ДАФ), дидецилфталат (ДДФ) и триоктилтримеллитат (ТОТМ), линейные углеводороды – октадекан (ОКД) и тетракозан (TK), а также α -бромнафталин (БН). Выбор этих соединений обусловлен тем, что они находятся в одном фазовом состоянии во всем интересующем нас температурном диапазоне (от 20 до 200°). В качестве метода исследования использовали микроинтерференцию. Методика проведения эксперимента и обработки результатов не отличалась от описанной в работе [5]. Анализировали температурную зависимость коэффициента диффузии, экстраполированную на нулевое содержание низкомолекулярного компонента – D_{12}^* . Зависимость показателя преломления от состава для всех изученных систем линейна. Погрешность определения D_{12}^* не превышала 7%.

На рис. 1 представлены температурные зависимости D_{12}^* исследованных пластификаторов и углеводородов в полиизопрене (для диффузии в полибутидиене они носят аналогичный характер). Ниже 125° и выше 135° температурная зависимость линейна. В области 125–130° имеется резкий излом. Энергия активации ниже температуры перехода T^* колеблется в пределах 30–50 кДж/моль, при $T>135^\circ$ она составляет 10–20 кДж/моль. Обращают на себя внимание достаточно высокие значения E_D при больших температурах по сравнению с величинами энергии активации в полибутидиене, которые изменялись в пределах 3–6 кДж/моль (таблица). Разница между E_D выше и ниже T^* , связанныя с энергией образования микропористости, для полибутидиена и полиизопрена приблизительно одинаковая и совпадает с теплотой кипения соответствующего мономера (для изопрена $\Delta H_{кип}=28,3$ кДж/моль). В рамках нашего подхода, значительная разница в E_D выше T^* для диффузии в полиизопрене и полибутидиене связана с

Параметры высокотемпературного перехода в ПИ

| Диффузант | T^* , °C | $\ln D_{12}^*$ при T^* | E_D , | $\ln D_0$ | E_D , | $\ln D_0$ | ΔE , |
|-----------|------------|-----------------------------|----------|-----------|----------|-----------|--------------|
| | | | кДж/моль | | кДж/моль | | кДж/моль |
| ДДФ | 129 | -13,61 | 44,0 | -0,38 | 17,3 | -8,52 | 26,7 |
| ДАФ | 124 | -13,70 | 43,8 | -0,40 | 17,0 | -8,55 | 26,8 |
| ДНФ | 124 | -13,71 | 41,4 | -1,13 | 17,0 | -8,55 | 24,4 |
| ТОТМ | 129 | -13,70 | 46,6 | 0,31 | 17,4 | -8,50 | 29,2 |
| ДБФ | 125 | -12,92 | 36,5 | -1,92 | 8,0 | -10,25 | 28,5 |
| ТК | 136 | -12,54 | 39,1 | -1,02 | 13,9 | -8,47 | 25,2 |
| ОКД | 134 | -12,34 | 31,7 | -3,13 | 11,8 | -9,15 | 19,9 |

дополнительными затратами на трение, обусловленными сопротивлением боковых CH_3 -групп.

Следует отметить отличие наших данных от результатов работы [2], где был обнаружен переход в области $50-55^\circ$.

Как видно из рис. 1, пластификаторы и углеводороды образуют две группы кривых, имеющих перелом при практически одинаковой температуре. Значение D_{12}^* в точке перегиба для углеводородов несколько выше,

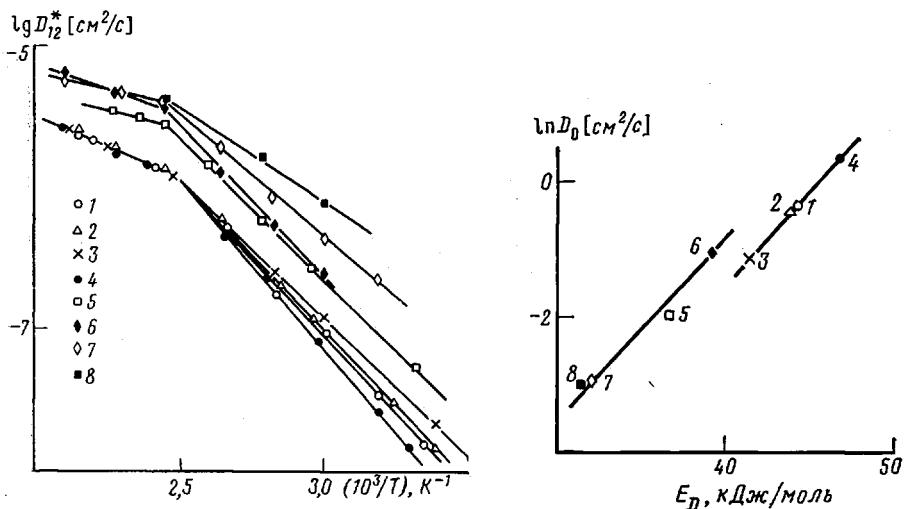


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость коэффициентов диффузии в ПИ. Здесь и на рис. 2: 1 — ДДФ, 2 — ДАФ, 3 — ДНФ, 4 — ТОТМ, 5 — ДБФ; 6 — ТК, 7 — ОКД, 8 — БН

Рис. 2

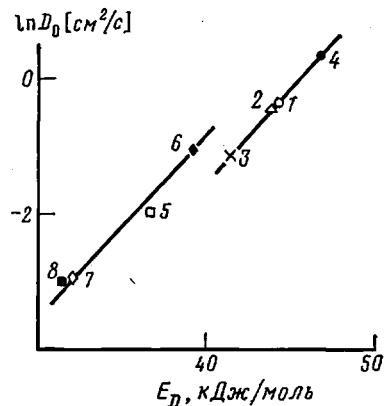


Рис. 2. Компенсационный эффект для изученных систем при $T < T^*$

чем для пластификаторов. Для каждой группы диффузантов при $T < T^*$ наблюдается компенсационный эффект, который отсутствует при $T > T^*$. Зависимость $\ln D_0$ от E_D представлена на рис. 2. Видно, что экспериментальные данные образуют две прямые с одинаковым углом наклона. Прямая, лежащая несколько выше, соответствует компенсационному эффекту для углеводородов, уравнение которого

$$\ln D_0 = -12,55 + 0,3E_D$$

Уравнение для пластификаторов имеет вид

$$\lg D_0 = -13,56 + 0,3E_D$$

Рассчитанная из этих уравнений $T^* = 130^\circ$, что соответствует полученной экспериментально, а значение свободного члена соответствует $\ln D_{12}^*$ в точке перехода. Компенсационный эффект был также обнаружен при изучении диффузии газов в полизопрене [6].

В области низких температур D_{12}^* зависит от молекулярных параметров диффузантов обычным образом, тогда как при $T > T^*$ D_{12}^* практически одинаков для всех диффузантов, образующих одну группу.

Температура перехода в полизопрене несколько ниже, чем в полибутидиене. И в том, и в другом случае T^* удалена от T_c на 200–220°. Поскольку T_c полибутидиена и полизопрена приблизительно одинаковы, вопрос об удаленности T^* от T_c является предметом дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маклаков А. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1625.
2. Юровская И. С., Гришин Б. С., Тугорский И. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1728.
3. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 25.
4. Чалых А. Е., Бобков А. С. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 865.
5. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. 303 с.
6. Van Amerongen G. J. // Ruber. Chem. and Technol. 1964. V. 37. № 5. Р. 1065.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
10.01.89

УДК 541.64:542.952:546.26

З. И. Кечахмадзе, А. М. Овсепян, Т. М. Карапутадзе,
Г. Р. Папунидзе, Л. А. Лазишвили, В. П. Панов,
Ю. Э. Кирш

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

В работе методом ИК-спектроскопии водных сред исследовано влияние концентрации, соотношения винилпирролидона и метакриловой кислоты в реакционной среде на состав сополимеров. Показано, что путем изменения соотношения мономеров, а также их суммарной концентрации в растворе удается регулировать состав сополимеров и, следовательно, их физико-химические и биологические свойства.

Влияние реакционной среды (концентрация мономеров, их соотношение) на процесс радикальной сополимеризации продемонстрировано в ряде работ на примере винильных мономеров: акриловых кислот [1], акриламида [1, 2], винилацетата [3], N-винилпирролидона [4, 5] и т. д. В случае процесса радикальной полимеризации N-винилпирролидона (ВП) с метакриловой кислотой (МАК) роль этих факторов не выяснена.

Исследование факторов среды, определение констант сополимеризации представляет определенный интерес для выяснения особенностей радикальной сополимеризации ВП с МАК с целью разработки новых способов синтеза сополимеров заданного состава для использования в качестве флокулянтов, стабилизаторов биосистем (цитрусовые соки и купажи, сиропы и т. д.).

Ранее [4, 5] при изучении кинетики радикальной полимеризации N-винилпирролидона обнаружено увеличение скорости реакции в протонных растворителях по сравнению с аprotонными. Можно предполагать возрастание активности молекул ВП в протонных растворителях и в процессе сополимеризации с МАК.

Цель настоящей работы — исследование влияния концентрации, соотношения ВП и МАК в реакционной среде на состав сополимеров.

Используемые в синтезе мономеры ВП и МАК очищали перегонкой соответственно при 86° и 1,06 кПа ($n_D^{20}=1,5120$) и при 60° и 1,6 кПа ($n_D^{20}=1,4314$). Готовили смеси мономеров в интервале концентраций ВП 10–90 мол.%, суммарную концентрацию мономеров в воде варьировали от 5 до 50%.