

© 1990 г. Т. Л. Бухбиндер, В. И. Косяков, А. Ш. Тухватулин

АНОМАЛЬНАЯ СОРБЦИЯ ПРИ ДИФФУЗИОННОМ
МОЛЕКУЛЯРНОМ ОБМЕНЕ МОНОМЕРОВ
В ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Обнаружена аномальная сорбция при молекулярном диффузационном обмене мономеров диаллилизофталата и метилметакрилата в частично заполимеризованной матрице диаллилизофталата, представляющей собой гель-полимер (сетчатый форполимер, пропитанный собственным мономером). Аномалия заключается в экстремальном характере кинетической кривой сорбции. Кривые сорбции приближаются к нормальному виду при набухании в смеси диаллилизофталата и метилметакрилата по мере увеличения содержания первого. Образцы геля, пропитанные метилметакрилатом до равновесного состояния, при погружении в диаллилизофталат вначале уменьшают свой вес, а затем восстанавливают до исходного.

В последние годы опубликован ряд работ, посвященных исследованию процесса молекулярного диффузационного обмена мономеров в сетчатой форполимерной матрице [1–5]. Этот процесс используется для создания полимерных линз с градиентом показателя преломления (граданов), которые могут найти применение в устройствах волоконно-оптической связи, в системах для формирования и передачи изображения.

В указанных работах основное внимание уделено решению задачи получения распределения показателя преломления, обеспечивающего наилучшую фокусировку светового потока, проходящего через градан. При этом теоретический анализ диффузационного процесса проводится в рамках фиксовского приближения [4, 5]. Однако часто эксперимент свидетельствует о неправомерности такого описания.

В настоящем сообщении описана одна из диффузационных аномалий, наблюдавшихся в системе: матрица — форсополимер диаллилизофталата (ДАИФ) с малеиновым ангидридом (МА); пенетрант — метилметакрилат (ММА).

Матрица представляет собой гель-полимер — частично заполимеризованную смесь сомономеров ДАИФ и МА (степень конверсии ~30%), содержащую остаточный ДАИФ (так как исходное количество МА ~15 вес. % практически полностью расходуется к моменту достижения указанной конверсии). Образец форполимера имеет форму цилиндра диаметром 5–6 мм длиной 20–25 мм. Гравиметрический фракционный анализ типичного образца дает следующие результаты: нерастворимый полимер (сетка) ~25%, растворимый полимер (линейный) ~5%, остаточный мономер ~70%.

На рис. 1 приведены кривые приращения веса образцов при набухании их, в MMA (кривая 1), в смеси MMA и ДАИФ (кривые 2–5), в ДАИФ (кривая 6). Контроль за изменением веса при набухании сопровождался измерением объема образца. В первом приближении кривые изменения веса и объема симбатны, что указывает на приблизительное сохранение плотности образца при набухании и отбухании (десвellingе).

Экстремальный характер сорбционной кривой 1 мог бы получить тривиальное объяснение в случае сильного различия индивидуальных коэффициентов диффузии MMA, входящего в образец, и ДАИФ, выходящего из образца. Участок кривой до максимума, по-видимому, характеризует быстрое проникновение MMA в матрицу, которое продолжается 100 мин для данных размеров и формы образца, температуры опыта и степени конверсии. Спадающий участок кривой мог бы характеризовать медленный выход ДАИФ за время ~25 ч при тех же условиях. Однако данные рефрактометрического анализа состава диффузационной ванны с MMA, в которую выходят молекулы ДАИФ из образца (рис. 2), свидетельствуют о том, что

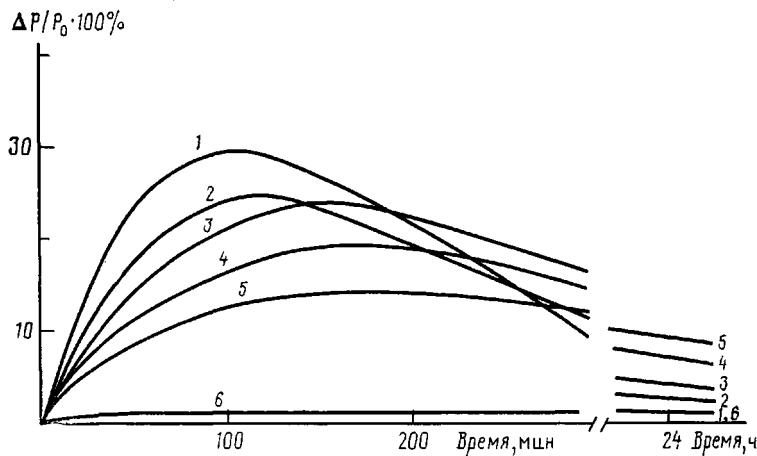


Рис. 1. Кинетические кривые набухания образцов гель-полимера ДАИФ. Состав ванны (об. %): MMA : ДАИФ = 100 : 0 (1); 87,5 : 12,5 (2); 75 : 25 (3); 62,5 : 37,5 (4); 37,5 : 62,5 (5); 0 : 100 (6). Температура 20°

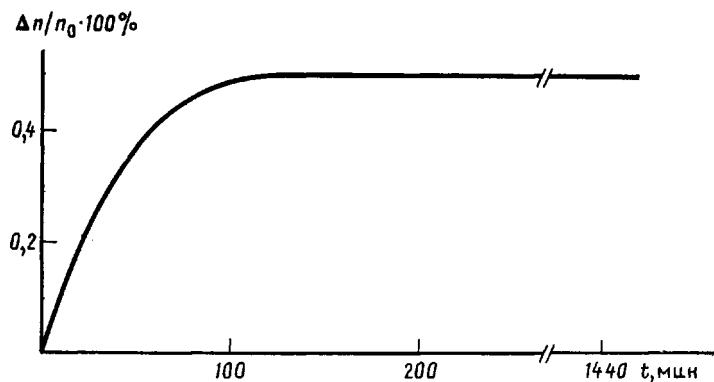


Рис. 2. Кинетическая кривая относительного изменения показателя преломления ванны MMA, в которую помещен гель-полимер ДАИФ

через ~ 100 мин показатель преломления вещества ванны становится неизменным, причем достигает такого значения, которое должно реализовываться при выходе практически всего свободного мономера ДАИФ из образца. Это означает, что коэффициент диффузии ДАИФ в сетке собственного гель-полимера соизмерим с коэффициентом диффузии MMA, входящего в этот гель. Поэтому приходится принять, что спадающий участок кинетической кривой 1 (рис. 1) обусловлен обратным выходом MMA, избыточно вошедшего в матрицу.

Аномалии сорбции (в том числе экстремальный характер кинетических кривых) в литературе объясняют разными причинами. В работах [6, 7] обсуждается коллапс полимерных сеток в смешанном растворителе при ухудшении качества растворителя. При этом коллапс полимерной сетки (резкое уменьшение ее объема) интерпретируется как проявление перехода клубок — глобула в составляющих сетку субцепях.

В связи с возможностью такого объяснения эффекта, наблюдавшегося в опытах по набуханию геля ДАИФ в MMA (рис. 1, кривая 1), провели опыты с изменением состава диффузионной ванны от 100% MMA до 100% ДАИФ (рис. 1, кривые 1—5). Наблюдается постепенное уменьшение максимума кривой набухания и его сдвиг в область больших времен. Уже при составе ванны 30% MMA — 70% ДАИФ кривая сорбции имеет почти нормальный вид. В ванне из чистого ДАИФ набухание практически отсутствует.

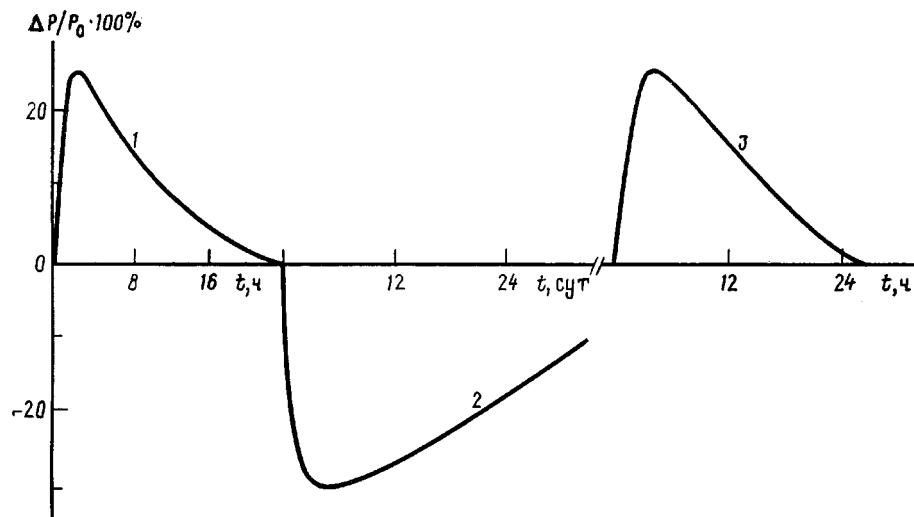


Рис. 3. Кинетические кривые набухания (десвельлинга): 1 – образец гель-полимера ДАИФ в ванне с MMA; 2 – тот же образец после стадии 1 в ванне с ДАИФ; 3 – тот же образец после стадий 1 и 2 (продолжавшейся 50 сут) в ванне с MMA

Следуя работе [7], можно было бы допустить, что в нашем случае MMA – хороший растворитель. Тогда матрица в ванне с MMA должна была бы разбухать по мере увеличения количества MMA, вошедшего в образец. Но необъяснимым оставался бы последующий процесс вытеснения избыточного MMA. Точно так же, если посчитать хорошим растворителем ДАИФ, то трудно объяснить, почему в плохом растворителе MMA происходит первоначальное набухание.

Неожиданный результат дали опыты по «обратной» замене мономера MMA в матрице на ДАИФ (рис. 3). В этом случае образец, уже набухший в MMA, помещается в ДАИФ. Процесс начинается с отбухания сетки и заканчивается возвращением образца к исходному весу, однако характеристические времена отбухания и восстановления веса иные, чем при прямом процессе. Впрочем, время выхода избыточного MMA при прямом процессе и время отбухания образца при обратном процессе в ДАИФ по порядку величины совпадают, что может, конечно, быть случайностью. Но зато время восстановления веса после отбухания в обратном процессе оказывается сравнительно большим (~50 сут). Следует отметить, что опыты проводили при комнатной температуре, чтобы исключить эффекты, связанные с возможной спонтанной дополнимеризацией образца. С этой же целью в мономер – диффузант во всех случаях добавляли ингибитор.

В работе [8] обсуждаются возможные причины экстремального характера кинетических кривых сорбции низкомолекулярных веществ полимерами. В частности, указывается, что к экстремальности кривых приращения веса могут приводить: во-первых, несоответствие временной шкалы релаксационных изменений структуры, происходящих в матрице под влиянием сорбата и шкалы времен конкурирующей диффузии; во-вторых, неравновесность структурно-морфологической организации матрицы; в-третьих, изменения фазового состояния многокомпонентных систем в процессе сорбции. Однако, поскольку перечисленные выше соображения носят слишком общий характер, трудно объяснить с этих позиций резкие различия характеристических времен прямого и обратного процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohtsuka Y., Sugano T. // Appl. Optics. 1983. V. 22, № 3. С. 413.
2. Галимов Н. Б., Косяков В. И., Минкова Р. М., Мосевич И. К., Рамазанов А. Н., Тихонова Л. Ю., Тухватуллин А. Ш., Шевченко М. Л. // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54, № 7. С. 1551.

3. Будовская Л. Д., Иванова В. Н., Косляков В. И., Оскар Л. Н., Тихонова Л. Ю., Шаманин В. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 23. № 7. С. 1528.
4. Галимов Н. Б., Косляков В. И., Тухватулин А. Ш. // Журн. техн. физики. 1980. Т. 50. № 3. С. 1347.
5. Кенунен Е. О., Кичаев А. В., Косляков В. И., Садиков С. Н., Тухватулин А. Ш. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 63. № 2. С. 452.
6. Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р., Павлова Н. Р., Василевская В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1885. Т. 27. № 7. С. 500.
7. Василевская В. В., Рябина В. А., Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 713.
8. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М., 1979. 394 с.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
08.01.90

УДК 541.64:532.72:546.212.027

© 1990 г. Э. К. Кондрашов

ВСТРЕЧНАЯ ДИФФУЗИЯ ПАРОВ H_2O И D_2O ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ

Определяли встречные потоки паров H_2O и D_2O через пленки ПЭ и ПЭТФ. Концентрацию H_2O и D_2O в жидкой фазе оценивали с помощью масс-спектрометра. Поток паров H_2O не менее чем в 10 раз превысил встречный поток D_2O . Полученный результат объясnen влиянием магнитного изотопного эффекта.

Магнитный изотопный эффект оказывает, как это видно из табл. 1, заметное влияние на диффузию паров воды через полимерные пленки [1].

Представляло интерес оценить взаимное влияние магнитных моментов ядер дейтерия и водорода, когда в зоне взаимодействия одновременно оказываются атомы дейтерия тяжелой воды и атомы водорода полимера и воды. Очевидно, что наиболее заметно это влияние должно проявиться при встречной диффузии паров H_2O и D_2O через полимерные пленки.

Для проведения этого эксперимента были изготовлены кварцевые ячейки, конструкций которых показана на рисунке. В одну половину ячейки через вертикальную трубку заливали воду, а в другую (отделенную от первой пленкой) — тяжелую воду. После заполнения ячейки водой вертикальные трубы заглушали. Через 90 сут с помощью масс-спектрометра «Bendix MX-1302» в кюветах с учетом потерь и протекания реакции $H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO$ было определено содержание H_2O , HDO и D_2O . Константа равновесия обменной реакции имела значения от 3 до 3,9. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 1

Проницаемость пленок ПЭ и дейтеро-ПЭ при $20 \pm 2^\circ$

Пленка	Толщина, мкм	Степень кристалличности, %	Пар	Парциальное давление, мм рт. ст.	Поток *, см ³ /м ² ·сут
ПЭНП	50	54±5	H_2O	17,5	1,703
	50	54±5		15,1	1,503
Дейтеро-ПЭ	100	54±5	H_2O D_2O	17,5	0,611
	100	52±5		17,5	0,269
		52±5		15,2	0,234

* В работе [1] в таблице ошибочно указана размерность см³/см²·сут.