

УДК 541.64:72

ДИФФУЗИЯ МЕТИЛ- И ЛАУРИЛМЕТАКРИЛАТОВ В ИХ СОПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА¹

© 1997 г. Б. А. Королев, А. А. Антипов, Д. В. Траченко, М. Б. Лачинов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 28.10.96 г.

Принята в печать 04.06.97 г.

Исследованы закономерности процессов взаимо- и самодиффузии метилметакрилата и лаурилметакрилата в матрицы их бинарных статистических сополимеров различного состава. Установлено, что метилметакрилат совместим и диффундирует в сополимеры всех составов; напротив, лаурилметакрилат ограничено совместим с теми же сополимерами и не диффундирует в сополимеры с высоким содержанием звеньев метилметакрилата. Определены и обсуждены концентрационные зависимости коэффициентов взаимо- и самодиффузии изученных алкилметакрилатов в матрицы их бинарных сополимеров. Показано, что поведение алкилметакрилатов как диффузантов в области высоких концентраций полимера определяется содержанием в сополимерной матрице звеньев метилметакрилата, т.е. эффектами свободного объема. В области низких концентраций сополимеров скорость диффузии алкилметакрилатов в сополимеры определяется химическим средством компонентов системы.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы диффузии в полимерных системах, содержащих низкомолекулярный и высокомолекулярный компоненты, играют важную роль в различных областях физики и химии высокомолекулярных соединений [1, 2]. Среди этих задач особый интерес представляет определение скоростей транспорта мономеров в полимерные матрицы их собственных гомо- и сополимеров [3, 4]. Молекулы мономеров имеют размер составного звена полимерной цепи, поэтому результаты подобных диффузионных экспериментов позволяют определить микровязкость полимеризационной среды и мономерный коэффициент трения образующихся макромолекул [5]. Последние характеристики весьма важны для адекватного построения математических моделей полимеризационных процессов, а также для понимания реологических свойств растворов и расплавов полимеров.

В то же время сопоставление коэффициентов взаимо- и самодиффузии низкомолекулярного диффузанта в растворах полимеров позволяет определить характеристики термодинамического взаимодействия исследуемых систем, которое оказывает влияние как на кинетику реакций син-

теза полимеров, так и на свойства образующихся продуктов.

В этой связи в настоящей работе была поставлена задача исследования закономерностей взаимо- и самодиффузии двух мономеров алкилметакрилового ряда: метил- и лаурилметакрилатов в матрицы их бинарных сополимеров различных составов с целью определения концентрационных зависимостей диффузионных параметров мономеров и термодинамического средства для обеих пар в системе сомономер–бинарные сополимеры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования в работе использовали полимеры MMA и лаурилметакрилата (ЛМА) и их статистические сополимеры с содержанием звеньев 20 : 80 (А), 50 : 50 (В) и 80 : 20 мол. % (С). Используемые мономеры очищали по общепринятой методике и перед проведением полимеризационного эксперимента дважды перегоняли под вакуумом. Образцы получали путем радикальной сополимеризации в массе смеси мономеров необходимого состава до 100%-ной глубины превращения в присутствии пероксида бензоила при 60° С с последующей дополнительной полимеризацией при повышенных температурах. Такая методика позволяла получать сополимеры, средний состав которых равен составу исходной мономерной

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-860a).

смеси [6]. Перед проведением диффузионного эксперимента образцы сополимеров трехкратно переосаждали из ацетона в метанол.

Диффузионные измерения проводили интерференционным микрометодом при 20°C по методике [7]. Источником монохроматического света служил Не–Не-лазер с длиной волны $\lambda = 633$ нм. Оптический клин составлял угол $\approx 2^\circ$. Использовали пленки сополимера размера 5×10 мм при толщине 100–120 мкм. Расчет концентрационных зависимостей коэффициентов взаимодиффузии D_v и относительных коэффициентов самодиффузии мономеров $D_{1\Phi}$ осуществляли в рамках теории Флори–Хаггинса методом Матано–Больцмана [1, 7].

Из полученных интерферограмм рассчитывали профили распределения концентраций взаимодиффундирующих компонентов системы полимер/сополимер–мономер по направлению диффузионного потока при фиксированном времени. Степень детализации концентрационного профиля определяется инкрементом показателя преломления пары полимер/сополимер–мономер и геометрией оптического клина измерительной ячейки.

Чтобы найти коэффициент взаимодиффузии, необходимо решить второе уравнение Фика, которое в общем виде можно записать как

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_v(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right],$$

где C – концентрация, об. доли; t – время, с; x – координата точки диффузионной области, см; $D_v(C)$ – коэффициент взаимодиффузии компонентов, $\text{см}^2/\text{с}$, являющийся сложной функцией целого ряда параметров, и в первую очередь концентрации. Общего решения данного уравнения не существует. Как правило, для этого применяют подход, известный под названием метода Матано–Больцмана [1, 7]. Он заключается во введении новой переменной $y = x/\sqrt{t}$ (так называемая подстановка Больцмана). В таком случае уравнение Фика принимает вид

$$-\frac{y \frac{\partial C}{\partial y}}{2} = \frac{\partial}{\partial y} \left[D_v(C) \frac{\partial C}{\partial y} \right]$$

Интегрируя его, с учетом требования конечности значений коэффициента диффузии по всей области концентраций $0 \leq C \leq 1$, ($-\infty < y < +\infty$) и гра-

нического условия $dC/dy = 0$ при $y = \pm\infty$, можно получить уравнение

$$D_v(C) = -\frac{1}{2} \frac{\partial y}{\partial C} \int_C^C y dC,$$

справедливое при условии $\int_C^C y dC = 0$. Последнее выражение накладывает ограничение на выбор координатной системы для y , начало отсчета в которой получило название плоскости Матано, являющейся границей, относительно которой потоки компонентов равны друг другу. С помощью такого подхода можно по экспериментальной кривой $C = f(y)$ найти значения D_v при всех концентрациях $0 \leq C \leq 1$, т.е. найти искомую концентрационную зависимость коэффициента взаимодиффузии $D_v = f(C)$, представляющего собой некоторую интегральную величину, характеризующую взаимный массоперенос компонентов при наличии в системе градиента концентраций.

Как следует из теории Флори–Хаггинса [7], коэффициент D_v связан с парциальным коэффициентом самодиффузии низкомолекулярного компонента $D_{1\Phi}^*$ таким образом:

$$D_v = D_{1\Phi}^* \left[1 - \left(1 - \frac{1}{\bar{P}_n} \right) \Phi_1 - 2\chi\Phi_1\Phi_2 \right],$$

где \bar{P}_n , Φ_1 , Φ_2 , χ – степень полимеризации, объемная доля низко- и высокомолекулярного компонента, параметр термодинамического взаимодействия Хаггинса соответственно. При $\bar{P}_n \gg 1$ и при некоторых других допущениях можно получить взаимосвязь D_v с так называемым относительным коэффициентом самодиффузии $D_{1\Phi}$, характеризующим тепловую подвижность низкомолекулярного диффузанта в отсутствие градиента концентрации

$$D_v = D_{1\Phi}^* (1 - \Phi_1 - 2\chi\Phi_1\Phi_2) \equiv D_{1\Phi}\Phi_2$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При контакте бинарных сополимеров с каждым из сомономеров, образующих их макромолекулы, естественно ожидать взаимную диффузию низкомолекулярного компонента в полимерную матрицу. Количественно этот процесс характеризуется коэффициентом взаимной диффузии D_v , представляющим собой некоторую интегральную величину, которая характеризует взаимный массоперенос компонентов при наличии в системе градиента концентраций. Коэффициент D_v ,

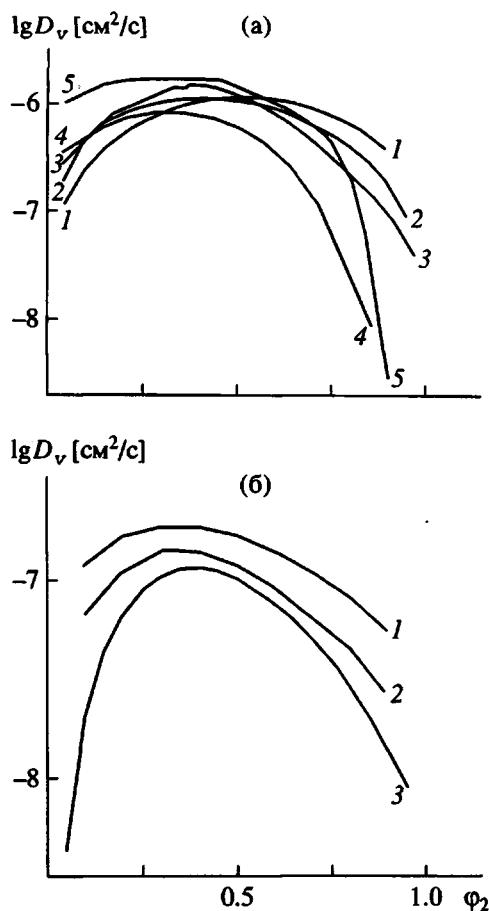


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии D_v для систем с MMA (а) и с LMA (б). а: MMA-ПЛМА (1), MMA-А (2), MMA-В (3), MMA-С (4), MMA-ПММА (5). б: LMA-ПЛМА (1), LMA-А (2) и LMA-В (3).

определенный интерферометрическим микрометодом, зависит от природы диффундирующих веществ и в рассматриваемом случае от природы высоко- и низкомолекулярного компонентов, а также от термодинамического параметра их взаимодействия.

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости D_v для обеих изученных систем: MMA-сополимеры различного состава и LMA – те же сополимеры. Эти зависимости представляют собой куполообразные кривые с пологими максимумами. Однако если в первом случае MMA диффундирует в собственные сополимеры всех изученных составов, то во втором случае низкомолекулярный компонент – LMA диффундирует только в собственный гомополимер и в сополимеры с высоким содержанием звеньев LMA. Диффузия LMA в сополимеры ПММА-ПЛМА, содержащие более 50% звеньев MMA, практически не происходит, и данные сополимеры не набу-

хают во втором сополимере. Так, сополимер с 80% звеньев MMA не набухал в LMA по крайней мере в течение 5–6 месяцев наблюдения при комнатной температуре.

Из полученных зависимостей $D_v = D_v(\phi_2)$ были рассчитаны концентрационные зависимости относительного коэффициента самодиффузии низкомолекулярного компонента $D_{1\phi}$, характеризующего тепловую подвижность диффузанта в растворе в отсутствие градиента концентраций.

Соответствующие концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии обоих алкилметакрилатов в собственные сополимеры даны на рис. 2. В отличие от кривых взаимной диффузии (рис. 1) величины $D_{1\phi}$ плавно уменьшаются по мере повышения концентрации сополимера в системе. Однако в случае MMA-сополимеры темп убывания $D_{1\phi}$ зависит от состава сополимера, увеличиваясь с ростом содержания звеньев MMA в сополимере. В результате соответствующие кривые пересекаются между собой в области промежуточных концентраций сополимера. В этой связи рассмотрим поведение исследуемых систем в двух крайних областях концентрационных режимов – в области высоких концентраций сополимеров при $\phi_2 \rightarrow 1$ и в области разбавленных растворов при $\phi_2 \rightarrow 0$.

В первом случае (при $\phi_2 \rightarrow 1$) процесс взаимной диффузии в основном определяется подвижностью низкомолекулярного компонента. В данной области концентраций молекула диффузанта по существу является неким “зондом”, очень чувствительным к структурно-физическим характеристикам полимерной матрицы. Экстраполированные значения $D_{1\phi}$ при $\phi_2 \rightarrow 1$ ($D_{1\phi}$ при $\phi_2 \rightarrow 1 \equiv D_{12}$) описывают подвижность изолированных молекул мономера в очень концентрированной, практически чистой полимерной матрице, и характеризуют ее свойства как диффузионной среды.

Указанные предельные значения $D_{1\phi}$ как для системы MMA-сополимеры (рис. 2а), так и для системы LMA-сополимеры (рис. 2б) качественно ведут себя одинаково. Величины D_{12} уменьшаются по мере увеличения содержания звеньев MMA в сополимере. Этот факт находит свое количественное выражение в данных таблицы, в которой представлены зависимости $\lg D_{12}$ от состава сополимера. Видно, что величины $\lg D_{12}$ для обеих систем уменьшаются с увеличением доли звеньев MMA в сополимере, что находится в соответствии с представлениями теории свободного объема [7]. Действительно, состав статистических сополимеров однозначно определяет температуру их стеклования, а следовательно, связан со свободным объемом полимерной матрицы. Для гомополимеров ПММА и ПЛМА эти величины

имеют следующие значения T_c (ПММА) = 105°C, T_c (ПЛМА) = -65°C [8]. Температура проведения диффузионного эксперимента (20°C) находится на разном удалении от T_c гомополимеров. Так, для ПММА эта температура лежит ниже, а в случае ПЛМА выше их T_c . Таким образом, изменение состава сополимера (первая колонка в таблице) характеризует степень удаленности от температуры стеклования сополимера ($T - T_c$). С этой точки зрения понятно, что по мере увеличения доли звеньев MMA в сополимере система приближается к T_c , следовательно, экспоненциально уменьшается ее свободный объем. Действительно, проведенные расчеты по данным таблицы показывают, что зависимости $\lg D_{12} = f(F_{\text{MMA}})$ (F_{MMA} – мольная доля MMA в сополимере) имеют линейный характер для обеих систем. Причем значения $\lg D_{12}$ для системы ЛМА–сополимеры лежат ниже аналогичных значений для системы MMA–сополимеры. Последний факт, вероятно, связан с различием размеров молекул "зонда".

Рассмотрим второй предельный случай – область разбавленных растворов сополимеров в мономерах. В этом концентрационном режиме значение коэффициента взаимодиффузии D_v будет определяться в основном вкладом подвижности высокомолекулярного компонента $D_{1\phi}^*$ [9]

$$D_{1\phi}^* = D_v / (1 - (1 - 1/\bar{P}_n)\phi_1 - 2\chi\phi_1\phi_2), \quad (1)$$

где \bar{P}_n – средняя степень полимеризации полимера.

В таком случае экспериментально определяемые по взаимной диффузии значения $D_{1\phi}$, экстраполированные на $\phi_2 \rightarrow 0$, близки к коэффициентам самодиффузии чистого диффузанта–мономера (D_{11}). Но для большинства систем эти значения различаются, а их отношение тем больше, чем выше константа Хаггинса для данной пары мономер–сополимер, т.е. чем хуже по термодинамическому средству данный растворитель по отношению к данному сополимеру. Количественно эта связь выражается соотношением

$$D_{11} \equiv D_{1\phi}(\phi_2 \rightarrow 0) = D_{11}^*(1 - 2\chi) \quad (2)$$

Необходимые для расчетов параметра χ значения D_{11}^* можно получить из вязкости исходного мономера по формуле

$$D_{11}^* = (1/6)(RT/\eta)(\rho^{1/3}/M^{1/3}N_A^{2/3}) \quad (3)$$

(η , M , ρ и N_A – вязкость, молекулярная масса, плотность мономера и число Авогадро соответственно).

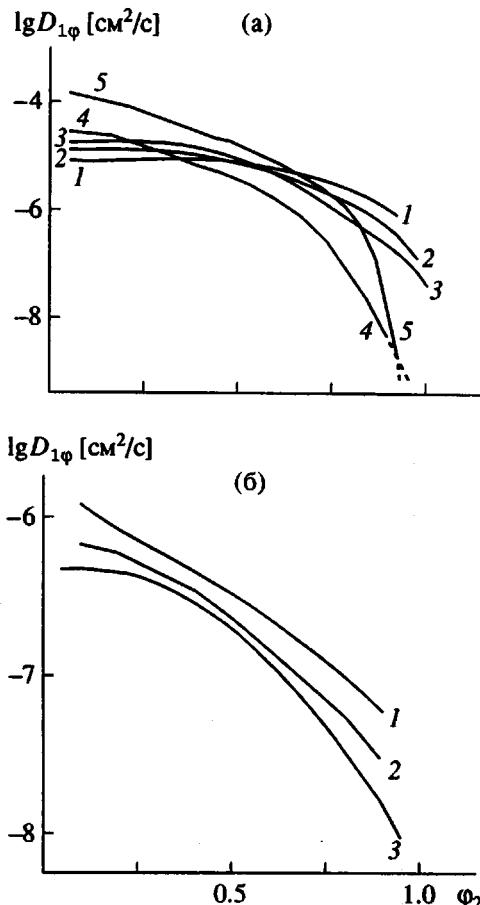


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии $D_{1\phi}$ для систем с MMA (а) и с ЛМА (б). а: MMA–ПЛМА (1), MMA–А (2), MMA–В (3), MMA–С (4), MMA–ПММА (5). б: ЛМА–ПЛМА (1), ЛМА–А (2) и ЛМА–В (3).

Значения параметров χ для всех изученных систем, рассчитанные согласно формуле (2), приведены на рис. 3. Видно, что MMA имеет хорошее средство к сополимерам всех составов. Он остается "хорошим" растворителем даже для чистого ПЛМА. Естественно, что по мере увеличения доли звеньев MMA в сополимере его термодинамическое качество лишь улучшается.

Зависимости относительных коэффициентов самодиффузии MMA и ЛМА от среднего содержания звеньев MMA в сополимерах

F_{MMA} , мол. %	$\lg D_{12} [\text{см}^2/\text{с}]$	
	MMA	LMA
0	-6.9	-7.45
20	-7.35	-7.77
50	-7.44	-8.18

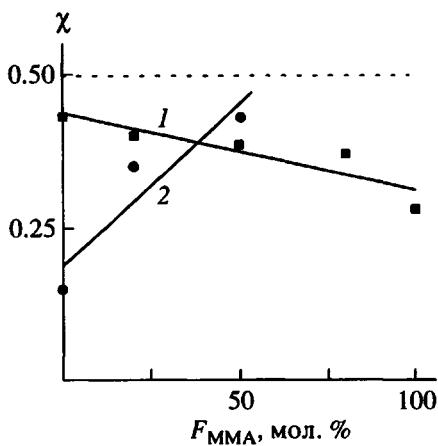


Рис. 3. Зависимости параметров Хаггинаса χ для систем ММА-сополимеры (1) и ЛМА-сополимеры (2) от среднего содержания звеньев MMA в сополимерах.

Обратная закономерность наблюдается в случае диффузии ЛМА в матрицу сополимера. ЛМА является достаточно хорошим растворителем для собственного гомополимера. В то же время его качество как растворителя катастрофически ухудшается по отношению к сополимеру с увеличением в последнем доли звеньев MMA. Это приводит к быстрому росту параметра χ для сополимеров ПММА-ПЛМА с повышением содержания первого компонента от 0 до 50% (рис. 3). Данные по коэффициентам взаимо- и самодиффузии ЛМА для сополимеров, более чем на 50% обогащенных звеньями MMA, как отмечено выше, не были получены, потому что диффузия в этих системах просто не происходит. Иными словами, ЛМА становится для сополимеров такого состава осадителем.

Следовательно, экспериментально наблюдаемая инверсия величин D_{11} для системы сополимер-ММА с ростом содержания звеньев MMA в сополимере (рис. 2а, область $\Phi_2 \rightarrow 0$) связана с химическим средством диффузанта к матрице сополимера.

Таким образом, проведенное исследование диффузии мономеров MMA и ЛМА в матрицы их бинарных статистических сополимеров показало, что в области разбавленных растворов сополимеров в процессе диффузии решающую роль играет химическое средство компонентов системы. В области концентрированных систем этот процесс определяется в первую очередь свойствами полимерной матрицы и ее свободным объемом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерений. М.: Химия, 1979.
- Будтов В.П., Консетов В.В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л.: Химия, 1983.
- Королев Б.А., Лачинов М.Б., Авдеев Н.Н., Древаль В.Е., Чалых А.Е., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 60.
- Будовская Л.Д., Иванова В.Н., Косяков В.И., Оскар Л.Н., Тихонова Л.Ю., Шаманин В.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1528.
- Королев Б.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989.
- Траченко Д.В., Лачинов М.Б. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1093.
- Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
- Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
- Панченков Г.М., Борисенко Н.Н., Ерченков В.В. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 11. С. 2868.

Diffusion of Methyl and Lauryl Methacrylates into the Matrices of Their Copolymers of Variable Composition

B. A. Korolev, A. A. Antipov, D. V. Trachenko, and M. B. Lachinov

Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—The regularities of inter- and self-diffusion of methyl and lauryl methacrylates into the matrices of their binary random copolymers of different compositions were studied. Methyl methacrylate is compatible with copolymers of any composition and diffuses into them. In contrast, lauryl methacrylate exhibits limited compatibility with these copolymers and does not diffuse into the copolymers rich in methyl methacrylate units. The concentration dependences of the coefficients of inter- and self-diffusion of these alkyl methacrylates into the matrices of their binary copolymers are presented and discussed. At high polymer concentrations, the behavior of alkyl methacrylates as diffusants is determined by the content of methyl methacrylate units in the copolymer matrix (i. e., by the effects of free volume). At low copolymer concentrations, the rate of the alkyl methacrylate diffusion into copolymers is determined by the chemical affinity of the components of the system.