

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ¹

© 1999 г. Ю. М. Михайлов*, Л. В. Ганина*, Н. В. Шапаева*, А. Е. Чалых**

* Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

** Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 02.06.98 г.
Принята в печать 07.07.98 г.

Исследованы температурные зависимости коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах различной химической природы. Полученные данные использованы при анализе параметров массопереноса в области стеклования полимеров. Результаты интерпретированы в рамках активационной теории диффузии и теории свободного объема. Показано, что для конкретного низкомолекулярного вещества коэффициенты диффузии в области стеклования различных полимеров принимают примерно одинаковые значения.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в области диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах выполнен огромный объем экспериментальных и теоретических исследований [1–3]. Подробно изучена диффузия низкомолекулярных веществ в эластомерах, аморфно-кристаллических, пространственно-сшитых, наполненных полимерах и т.п. Интенсивно, особенно в последние годы, развиваются исследования закономерностей массопереноса в полимерных стеклах [4–7]. Анализу диффузии низкомолекулярных веществ в области релаксационного α -перехода уделялось меньшее внимание. Наиболее изучена диффузия газов [2, 8], имеющих относительно простую форму молекул. В отдельных работах [9–12], посвященных диффузии низкомолекулярных жидкостей, было показано, что при переходе диффузионной матрицы в стеклообразное состояние скорость массопереноса низкомолекулярного вещества имеет близкие значения в пределах одной системы полимер–диффузант.

Схожие выводы были сделаны также в работе [13] при анализе подвижности низкомолекулярных компонентов в бинарных растворах ПС. В ней показано, что коэффициенты самодиффузии растворителей – бензола, толуола и циклогексана, – имеющих близкие геометрические размеры

и форму молекул, в области релаксационного α -перехода растворов полимера, принимают практически одинаковые значения. В то же время данные о влиянии на параметры массопереноса низкомолекулярных веществ со сложной формой молекул в области стеклования полимеров различной природы, по нашим сведениям, за исключением работы [12], отсутствуют.

В этой связи в настоящей работе был выполнен подробный анализ диффузионных параметров в системах на основе нескольких полимеров различной химической природы и низкомолекулярных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве высокомолекулярных объектов использовали стеклообразные полимеры – ПВА, эпоксидиановую смолу ЭД-40, НЦ с содержанием азота 12 мас.%, а также эластомеры – статистические сополимеры бутадиена с содержанием акрилонитрила – 18 (СКН-18), 26 (СКН-26), 40 (СКН-40) и 10 мас.% стирола (СКДС).

Сведения о ММР полимеров, определенных методом ГПХ [14], а также их температуры стеклования T_c , заимствованные из литературы [15] и найденные методом объемной дилатометрии [16], приведены в таблице.

Диффузантами служили тринитрат глицерина (НГ) и дибутилфталат (ДБФ), которые являются

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32487а).

Молекулярно-массовые характеристики и значения температур стеклования изученных полимеров

Полимер	$M_n \times 10^{-4}$	M_n/M_w	$T_c, ^\circ\text{C}$
НЦ	20.0	5.0	30
ЭД-40	0.1	—	60
ПВА	20.0	4.0	28
СКН-18	11.7	4.6	-50 [15]
СКН-26	65.0	2.3	-30 [15]
СКН-40	20.5	2.3	-20 [15]
СКДС	1.4	2.8	-70 [15]

по функциональному назначению пластификаторами и имеют достаточно сложное и отличающееся друг от друга строение. Содержание основного вещества в них составляло не менее 99.0%.

Процесс массопереноса исследовали при помощи интерференционного микрометода. Методика диффузионного эксперимента и расчет коэффициентов взаимодиффузии D_v не отличались от описанных ранее [17].

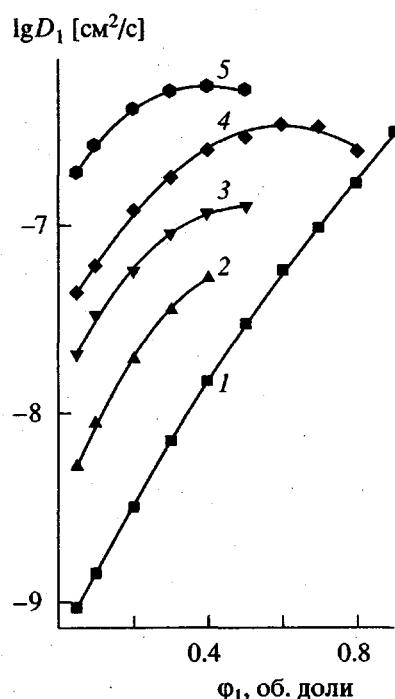


Рис. 1. Зависимости D_1 от состава системы ПВА-НГ при 35°C (1), ЭД-4-НГ при 90°C (2), СКН-26-НГ при 50°C (3), СКН-40-НГ при 65°C (4), СКН-18-НГ при 80°C (5).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера на рис. 1 для нескольких изученных систем приведены концентрационные зависимости относительного коэффициента диффузии D_1 , связанного с D_v соотношением [3]

$$D_1 = D_v / (1 - \Phi_1),$$

где Φ_1 – объемная доля низкомолекулярного вещества. Для дальнейшего анализа использовали значения D_1 в области предельно малого содержания низкомолекулярного вещества, т.е. $D_{1,\Phi_1 \rightarrow 0}$, которые определяли экстраполяцией линейного участка зависимостей $\lg D_1 - \Phi_1$ на нулевое содержание диффузанта. Как известно [1–3], в этих условиях D_1 , как и D_v , не испытывает на себе влияния термодинамических свойств растворов и практически совпадает с коэффициентом самодиффузии. Исключение составляла лишь система на основе НЦ-НГ, для которой диффузию изучали в пленках полимера с $\Phi_{\text{НГ}} = 0.3$, поскольку T_c НЦ лежит выше температуры ее разложения.

Зависимости коэффициентов диффузии от температуры в координатах уравнения

$$D = D_0 \exp(-E/RT)$$

(E – энергия активации диффузии, D_0 – предэкспоненциальный множитель) для различных систем полимер-НГ приведены на рис. 2. Здесь же представлены данные для поли-2-метил-5-винилтетразола (ПМВТ), поли-2-пропил-5-винилтетразола (ППВТ), поли-2-бутил-5-винилтетразола (ПБВТ), заимствованные из работы [18]. На зависимостях рис. 2 экспериментальные значения коэффициентов диффузии при T_c соответствующих полимеров D_c обведены кружками. Для эластомеров значения D_c определяли экстраполяцией температурной зависимости $D_{1,\Phi_1 \rightarrow 0}$ на $1/T_c$, принимая полученные величины как условные. Это связано с тем, что в большом интервале температур эти зависимости могут быть нелинейными [2, 3, 11]. Для изученных полимерных матриц D_c НГ принимают примерно одинаковые значения, несмотря на существенные отличия в значениях E . При этом наблюдается линейная корреляция между E и T_c полимеров (рис. 3). Прямо пропорциональная зависимость между E и T_c отмечалась ранее в работах [8, 19].

Известно, что в соответствии с представлениями различных активационных теорий диффузии [1–3, 11], E включает в себя составляющие E_d и E_h , характеризующие соответственно энергию

образования "дырки" необходимых размеров и энергию отрыва молекулы от соседей. В области предельно малого содержания диффузанта $E_d \gg E_h$ и $E \approx E_d$. С учетом того, что работа образования дырки и T_c зависят от одних и тех же параметров – энергии когезии полимера и жесткости его цепей, становится понятной зависимость, представленная на рис. 2.

При анализе температурных зависимостей $D_{1,\phi_1 \rightarrow 0}$ использовали также подход, основанный на представлениях о свободном объеме в конденсированных телах [20]. В этом случае близкие значения D_c для различных полимеров можно объяснить, исходя из определяющего влияния доли свободного объема [1–3] на скорость массопереноса и ее примерного постоянства в области стеклования [20, 21]. Для удобства обработки результатов известное уравнение Фуджиты [22]

$$\lg \frac{D}{D_c} = \frac{B}{2.3f_c} \cdot \frac{\Delta\alpha(T - T_c)}{f_c + \Delta\alpha(T - T_c)}$$

($\Delta\alpha$ – разность коэффициентов объемного расширения выше и ниже T_c ; f_c – доля свободного объема при T_c ; B – постоянная, характеризующая минимальный размер дырки, необходимый для перемещения молекулы, с учетом того, что при незначительном удалении от T_c ($\Delta T \sim 10$ – 20 К) $f_c > \Delta\alpha(T - T_c)$, можно представить в более простом виде

$$\lg D = \lg D_c + A(T - T_c), \quad (1)$$

где константа $A = \frac{B\Delta\alpha}{2.3f_c^2}$.

В соответствии с выражением (1), величина коэффициентов диффузии при $T > T_c$ зависит от степени удаленности температуры процесса от релаксационного α -перехода полимерной матрицы. На рис. 4, 5 данные о $D_{1,\phi_1 \rightarrow 0}$ для НГ и ДБФ в полимерах различной природы представлены в координатах уравнения (1). Отметим, что ранее аналогичный подход уже был использован в работах [9, 11, 12]. Все зависимости, приведенные на рис. 4 и 5, имеют коэффициент корреляции 0.9. В случае НГ они пересекают ось ординат при $T = T_c$ в интервале значений $\lg D_c \approx -9.6 \dots -9.8$ [см²/с]. Причем как для группы каучуков СКН-18, СКН-26, СКН-40, так и для систем на основе полиалкилвинилтетразолов [18] данные образуют единые прямые независимо от содержания акрилонитрила и природы алкильного заместителя соответственно.

Аналогичные наблюдения удалось также сделать в случае диффузии ДБФ и НГ, ЭД-40, СКН-26, СКДС. Значения $\lg D_c$ для ДБФ в этих

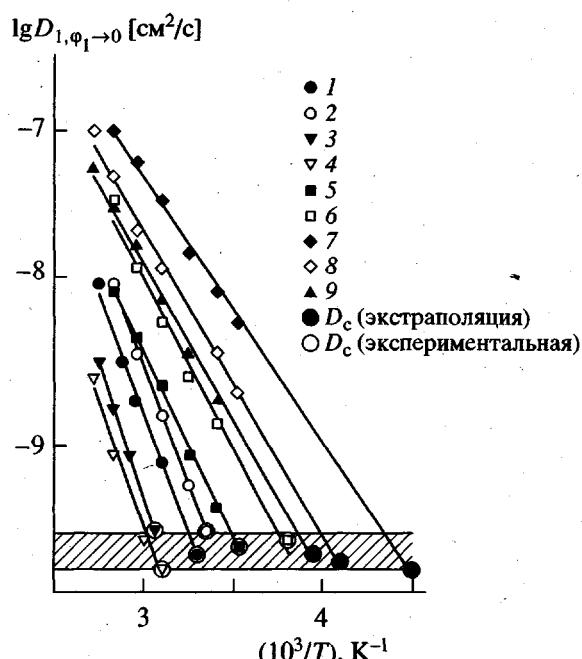


Рис. 2. Зависимости D_1 при $\phi_1 \rightarrow 0$ от обратной температуры в системах НЦ-НГ (1), ПВА-НГ (2), ЭД-40-НГ (3), ПМВТ-НГ (4), ППВТ-НГ (5), ПБВТ-НГ (6), СКН-18-НГ (7), СКН-26-НГ (8), СКН-40-НГ (9). Пояснения в тексте.

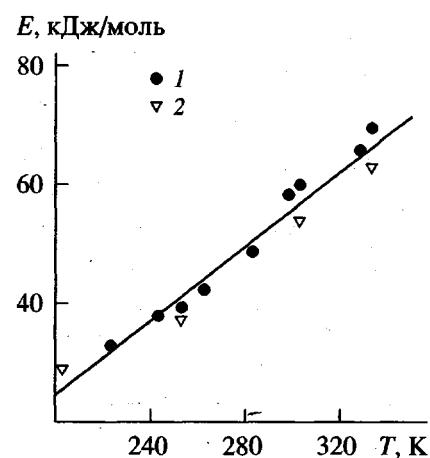


Рис. 3. Зависимость E от T_c в полимерных системах НЦ-НГ, ПВА-НГ, ЭД-40-НГ, ПМВТ-НГ, ППВТ-НГ, ПБВТ-НГ, СКН-18-НГ, СКН-26-НГ, СКН-40-НГ (1) и НЦ-ДБФ, СКДС-ДБФ, ЭД-40-ДБФ, СКН-26-ДБФ (2).

полимерах оказались также примерно одинаковыми и колеблются в интервале $-9.7 \dots -9.8$ [см²/с] (рис. 5). В эту область попадают также значения $\lg D_c$ ДБФ в ПВХ, ПВА и их сополимерах, полученные в работе [12]. Следует особо отметить, что совпадение значений D_c для НГ и ДБФ не означает

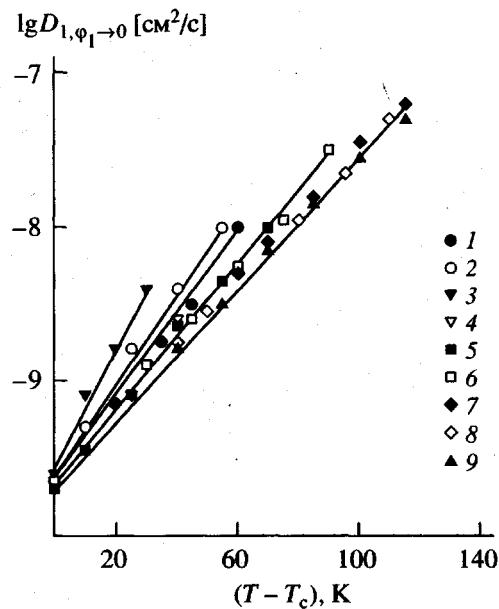


Рис. 4. Зависимости D_1 при $\varphi_1 \rightarrow 0$ от $(T - T_c)$ в системах НЦ-НГ (1), ПВА-НГ (2), ЭД-40-НГ (3), МВТ-НГ (4), ППВТ-НГ (5), ПБВТ-НГ (6), СКН-18-НГ (7), СКН-26-НГ (8), СКН-40-НГ (9).

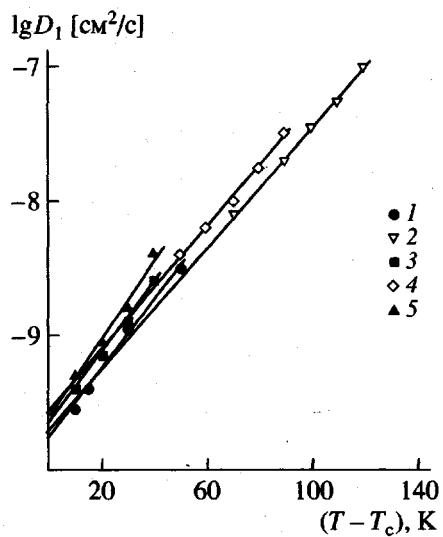


Рис. 5. Зависимости D_1 при $\varphi_1 \rightarrow 0$ от $(T - T_c)$ в системах НЦ-ДБФ (1), СКДС-ДБФ (2), ЭД-40-ДБФ (3), СКН-26-ДБФ (4) и ПВХ-ДБФ (5) [12].

независимость коэффициента диффузии от природы низкомолекулярного вещества, а, по-видимому, обусловлено близкими размерами наиболее крупных фрагментов молекул. Для других диффузантов скорость массопереноса в области стеклования имеет другое значение. Например, для нитрометана значение $\lg D_c$ в поливинилтетразолах составило примерно -8.0 [$\text{см}^2/\text{s}$] [18].

Обсуждая зависимости на рис. 2, 4, 5, отметим, что температурная область анализируемых значений D_1 находится в интервале $T \leq T_c + 100$ К. В то же время линейность хода температурных зависимостей коэффициентов диффузии обычно наиболее заметна при температурах выше $T_c + 100$ К [3, 11]. В этой связи, по-видимому, они незначительно отличаются от линейных. Необходимо отметить, что в большинстве случаев температурные зависимости D_1 достигают области стеклования, либо незначительно отдалены от T_c . Исключение составляют нитрильные каучуки, для которых экстраполяция осуществлялась на 30–40 К.

В целом представленные данные свидетельствуют о том, что в области стеклования проявляется тенденция к постоянству транспортных свойств диффузационных матриц для конкретной молекулы. Это, по-видимому, связано с тем, что большинство полимеров в этих условиях имеет близкие значения доли свободного объема [20, 21], в связи с чем вероятность появления "дырки" с размером, достаточным для перемещения молекулы низкомолекулярного вещества, примерно одинакова и мало зависит от природы диффузационной среды. Полученные результаты позволяют предположить возможность использования значения D_c низкомолекулярного вещества в качестве опорной точки при выполнении тех или иных расчетов по подвижности в растворах различных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crank J., Park G.S. Diffusion in Polymers. New York: Acad. Press, 1968.
2. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229.
3. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
4. Wu J.C., Pepas N.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 8. P. 1503.
5. Sanapoulou M., Roussis P., Petropoulos J.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 7. P. 993.
6. Sarti G., Gostoli C., Ricioli G., Carboneli R.G. // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 2. P. 3627.
7. Hopfenberg H.B., Stewarts M.E., Koros W.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1989. V. 38. № 6. P. 1111.
8. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
9. Михайлов Ю.М., Лотменцев Ю.М. // Тез. докл. II Всесоюз. Науч.-техн. конф. "Пластификация полимеров". Казань, 1980.
10. Вениаминов А.В., Седунов Ю.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 1. С. 71.
11. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987.

12. Чалых А.Е., Коробко В.И., Васенин Р.М., Кронман А.Г., Федосеев Б.И., Чекушина М.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 3. С. 629.
13. Серебрянникова Т.А., Маклаков А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 4. С. 266.
14. Энтилис С.Г., Евреинов В.В., Кузав А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
15. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1977.
16. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
17. Malkin A., Askadsky A., Chalych A., Kovriga V. Experimental Methods of Polymer Physics. New York: Prentice-Hall Inc., 1983.
18. Михайлов Ю.М., Ганина Л.В., Шапаева Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 1014.
19. Amerongen G. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 307.
20. Tager A.A. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
21. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
22. Fujita H., Koshimoto A. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 393.

Diffusion of Low-Molecular-Mass Substances in the Region of Polymer Glass Transition

Yu. M. Mikhailov*, L. V. Ganina*, N. V. Shapaeva*, and A. E. Chalykh**

*Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia

Abstract—The temperature dependences of the diffusion coefficients of low-molecular-mass substances in polymers of various chemical natures were studied. The data obtained were used to analyze the parameters of mass transfer in the region of polymer glass transition. The results were interpreted in terms of the theories of activated diffusion and free volume. It was shown that the diffusion coefficients of the specific low-molecular-mass substances in the glass transition regions of different polymers were almost equal.