

УДК 532.72

ЯВЛЕНИЯ САМОДИФФУЗИИ И ВЗАИМОДИФФУЗИИ
В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

С. С. Волоцкий и В. Л. Вакула

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	205
II. Методы экспериментального исследования самодиффузии и взаимодиффузии в полимерных системах	205
III. Механизм самодиффузии и взаимодиффузии полимеров	209
IV. Влияние на самодиффузию и взаимодиффузию в полимерах времени, температуры и концентрации	211
V. Влияние на самодиффузию и взаимодиффузию в полимерах строения и свойств молекул	213
VI. Значение явлений самодиффузии и взаимодиффузии при переработке и применении полимеров	223

I. ВВЕДЕНИЕ

Диффузия низкомолекулярных веществ в высокополимерах явилась в последние два десятилетия предметом множества исследований советских и иностранных исследователей. Сюда следует отнести работы С. А. Рейтлингера, С. Н. Журкова, Г. Я. Рыскина, Ю. М. Малинского, Р. М. Васенина в Советском Союзе и Беррера, Крэнка, Лонга, Парка, Ауэрбаха, Амеронгена, Мак-Колла, Штамма и многих других авторов за рубежом. В отличие от этого явления самодиффузии в полимерах и диффузии полимера в полимер (взаимодиффузии) остались мало изученными из-за больших экспериментальных трудностей и сложности теоретического истолкования. Между тем эти явления имеют большой научный интерес и огромное практическое значение. Как мы увидим ниже, очень многие свойства полимеров в той или иной степени связаны с диффузионной способностью гибких макромолекул или их сегментов. Не менее важна способность к само- и взаимодиффузии полимеров для процессов их переработки и применения.

Цель настоящего обзора — обобщить данные по само- и взаимодиффузии полимеров с гибкими молекулами (эластомеров), имеющиеся в некоторых работах, и наметить дальнейшие пути исследования этой проблемы.

II. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ САМОДИФФУЗИИ И ВЗАИМОДИФФУЗИИ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Первые экспериментальные исследования самодиффузии были выполнены путем изучения аутогезии полимеров, в основе которой, как было показано рядом исследователей¹⁻⁵, лежат вазимопроникновение и взаимопреплетение гибких макромолекул под влиянием теплового движения. Метод заключался в определении сопротивления расслаиванию двух образцов одного и того же полимера, находившихся в контакте друг с другом в течение определенного времени^{6, 7}. Зная зависимость аутогезии от температуры контакта и принимая, что обусловленная

аутогезией прочность связи является мерилом диффузионной способности полимера, этот метод позволяет вычислить при помощи уравнения, аналогичного уравнению Аррениуса, и кажущуюся энергию активации процесса.

На основании данных, полученных при исследовании аутогезии, уже в самом начале прошлого десятилетия был сделан ряд качественных предположений о механизме само- и взаимодиффузии полимеров, а также о зависимости этих процессов от той или иной особенности полимера — молекулярного веса, содержания в нем пространственных структур, разветвленности макромолекул и наличия в последних полярных групп. Примененный способ позволил также установить экспоненциальную зависимость самодиффузии (аутогезии) полимеров от температуры. Как известно, такая зависимость характерна и для диффузии низкомолекулярных веществ⁸.

В 1952 г. появилась работа Бики, Кашина и Дебая⁹, в которой впервые было проведено измерение самодиффузии полимеров с применением меченых атомов. Для работы был использован пластифицированный полистирол, полученный с применением стирола, меченного изотопом C^{14} во втором атоме боковой цепи, и сополимер, полученный из 99% *n*-бутилакрилата и 1% меченого стирола. Измерения диффузии проводились по методу Рейнера, Томассена и Роуза¹⁰. По этому методу тонкий слой радиоактивного вещества наносят на плоский блок вещества той же природы, но не обладающего радиоактивностью. По мере того, как радиоактивное вещество диффундирует в нерадиоактивное, интенсивность радиации β -частиц, измеряемая счетчиком, помещенным над образцом, уменьшается вследствие поглощения радиации веществом блока. По уменьшению интенсивности радиации можно, таким образом, судить о скорости диффузии.

В цитированной работе было установлено, что найденные коэффициенты самодиффузии, величина которых лежала в пределах 10^{-11} — $10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$, были примерно обратно пропорциональны вязкости полимера. Энергия активации самодиффузии, вычисленная по данным авторов, для сополимера *n*-бутилакрилата и стирола равнялась 13,2 *ккал/моль*, а для вязкого течения этого же сополимера 13,8 *ккал/моль*. Подобные же данные были получены и в других случаях — энергии активации самодиффузии и вязкости оказались одинаковыми в пределах ошибки эксперимента. Поскольку коэффициент самодиффузии, по мнению Бики, Кашина и Дебая, связан с вязкостью сравнительно простым соотношением и так как вязкость измерить гораздо легче, чем константу самодиффузии, то Бики¹¹ считает, что выведенное соотношение открывает более простой путь для оценки молекулярного движения в твердом полимере.

Совсем недавно Бреслер с сотрудниками¹² также исследовал диффузию полимеров при помощи меченых атомов. В этой работе методом, аналогичным методу, описанному в¹⁰, была исследована диффузия макромолекул меченного тритием синтетического полизопрена в натуральный каучук.

Температуру образца при определении диффузии можно было регулировать от 22 до 140°. Было найдено, что при 100° коэффициент диффузии синтетического полизопрена различных молекулярных весов от $8 \cdot 10^3$ до $2,8 \cdot 10^4$ в натуральный каучук лежит в интервале от $6 \cdot 10^{-13}$ до $0,9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}$. Для фракции полизопрена с молекулярным весом $1,1 \cdot 10^4$ был определен коэффициент диффузии в вулканизат натурального каучука при 100°, который оказался равным $\sim 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}$. Полученные значения, как можно видеть, значительно более низки, чем

величины, найденные в работе⁹. Вместе с тем энергия активации макромолекул с молекулярным весом 11 000, по данным Бреслера и сотрудников, была равной 8,7 ккал/моль, т. е. столь же малой, как и в случае низкомолекулярных веществ, диффундирующих в каучук.

Исходя из найденных незначительных энергий активации, никак не вяжущихся с большим молекулярным объемом диффундирующих молекул полимера, Бреслер с сотрудниками пришли к заключению, что в каждом элементарном акте диффузии участвует небольшая часть полимерной цепи, состоящая, по-видимому, из одного или нескольких звеньев.

Установленная сравнительно слабая зависимость коэффициента диффузии от молекулярного веса диффундирующих частиц, по мнению авторов работы¹², свидетельствует о том, что цепи в полимере с молекулярным весом по крайней мере до 30 000, не перепутаны. Это, согласно Бреслеру, говорит в пользу пачечной гипотезы строения полимеров, развивающейся Каргиным, Слонимским и Китайгородским^{13, 14}. Наблюдавшееся уменьшение коэффициента диффузии в вулканизат авторы объяснили образованием в полимере при вулканизации пространственной сетки, представляющей дополнительное сопротивление диффузии.

Исследования взаимодиффузии полимеров различной природы были проведены Кротовой и Морозовой. В первой работе¹⁵ взаимодиффузию изучали при помощи наблюдения под микроскопом срезов двухслойных пленок, полученных из исследуемых полимеров. Было обнаружено, что при контакте двух неполярных полимеров, например полиэтилена и полизобутилена, межфазная граница размыта, из чего авторы сделали заключение, что установление адгезионной связи в этом случае обусловлено процессом взаимодиффузии в зоне контакта.

В более поздней работе Кротовой и Морозовой¹⁶ при помощи микроскопического наблюдения в УФ-лучах была изучена граница между полимерами, обладающими люминесцентными свойствами. Наблюдения показали, что межфазная граница была сильно размыта у систем, состоящих из неполярных полимеров близкого строения. Термообработка двойных пленок приводила к резкому увеличению размывания границы раздела. Системы с компонентами, сильно отличающимися по химическому строению (полярные и неполярные), давали узкую зону размывания (микроны и меньше). Во второй своей работе Кротова и Морозова, в отличие от первой, высказывают мнение, что размывание границ происходит не в результате диффузии макромолекул и их сегментов, а вследствие перехода целых структурных компонентов из одной фазы в другую.

Из всего приведенного выше нетрудно видеть, что исследование само- и взаимодиффузии полимеров только начинается. Полученные данные можно считать лишь грубо ориентировочными и предстоит еще проделать большую работу, прежде чем соответствующие коэффициенты будут определены достаточно точно. Однако сам факт диффузионного перемещения достаточно гибких макромолекул или, по крайней мере, их сегментов в объеме полимера в настоящее время, очевидно, уже не подлежит сомнению.

Из методов изучения диффузионных явлений в полимерах особенно перспективными нам кажутся радиометрические методы. Следует отметить, что радиометрические методы в свое время позволили исследовать самодиффузию в металлах¹⁷, а сейчас широко применяются для изучения диффузии низкомолекулярных веществ в полимеры^{18, 19}. Менее пригодны для этих целей, вследствие своей относительно малой чувствительности, методы, основанные на микроскопическом наблюдении

взаимопроникновения полимеров с использованием обычного и УФ-света. Однако исследование поперечных срезов двухслойных пленок полимеров при помощи электронного микроскопа безусловно может дать чрезвычайно интересную информацию в связи с тем, что разрешающая сила в этом случае может быть доведена до 15—20 Å. Как известно, тончайшие срезы, нужные для наблюдения само- и взаимодиффузии полимеров, в настоящее время легко получить при помощи ультрамикротомов.

Возможно, что для исследования взаимодиффузии полимеров может быть использована и ИК-спектроскопия. При приведении в контакт двух тонких прозрачных пленок высокополимеров, содержащих различные характерные группы, способные вступать в энергетическое взаимодействие, спектр поглощения по мере протекания диффузии должен меняться в результате как появления новых полос, отвечающих взаимодействию групп обоих полимеров, так и за счет ослабления старых. Это может служить доказательством диффузионного проникновения одного полимера в другой.

Наконец, можно думать, что весьма плодотворным для изучения само- и взаимодиффузии полимеров окажется метод ядерного магнитного резонанса. Как известно, в последние годы появилось множество работ, в которых этот метод был применен к изучению полимеров. Сюда относятся работы Слихтера, Зауэра, Уолла, Вудварда, Мак-Колла и ряда других исследователей. Эти работы дали ценнейшие сведения о движении сегментов макромолекул в полимерах и о влиянии на это движение различных факторов. Результаты некоторых из этих работ будут рассмотрены ниже.

В заключение всего сказанного о само- и взаимодиффузии полимеров, следует остановиться на одной особенности, резко отличающей этот случай от диффузии низкомолекулярных веществ в полимер.

В то время как молекула низкомолекулярного вещества может дифундировать в субстрат совершенно независимо от других молекул того же вещества, в случае диффузии сегментов макромолекул это не так, поскольку макромолекулы могут переплетаться друг с другом, запутываться и образовывать петли. Это может приводить к тому, что диффундирующие сегменты в результате возникших в цепях напряжений, раньше или позже прекратят свое поступательное движение и процесс приостановится. Таким же препятствием дальнейшему протеканию диффузионных явлений может оказаться и наличие в полимере кристаллитов или иных структурных элементов, например пачек. На значение переплетения молекул для вязкого течения полимеров имеется указание в ряде работ²⁰. Однако вязкое течение обусловлено приложением внешнего градиента напряжения, способствующего ориентации, распрямлению, а следовательно, и распутыванию цепей²¹. В случае диффузии этого, конечно, нет.

Таким образом, можно думать, что скорость диффузии, характеризующаяся продвижением фронта концов диффундирующих молекул полимера, должна быть не постоянной, а будет постепенно замедляться во времени, и равновесного состояния, соответствующего максимальной энтропии, система практически никогда не достигнет. Быть может именно с этим обстоятельством связаны малые значения коэффициента само-диффузии, найденные в работах^{9, 12}. Это же обстоятельство делает пригодными для определения коэффициента диффузии сегментов макромолекул только такие методы, которые позволяют определять взаимопроникновение молекул на очень малую глубину (электронномикроскопические наблюдения, радиометрия).

III. МЕХАНИЗМ САМОДИФФУЗИИ И ВЗАИМОДИФФУЗИИ ПОЛИМЕРОВ

Как известно, современные представления о механизме вязкого течения и диффузии в жидкостях покоятся на так называемой «дырочной» теории жидкостей, предложенной Френкелем²²⁻²⁴ и независимо от него Эйрингом²⁵. Взгляды Френкеля и Эйринга на вязкое течение и диффузию в низкомолекулярных жидкостях в настоящее время широко известны^{26, 27} и мы не будем на них останавливаться. Гораздо менее ясен и изучен механизм диффузии макромолекул в низкомолекулярных жидкостях и в особенности механизм само- и взаимодиффузии в аморфных незастеклованных полимерах, гибкие молекулы которых способны совершать тепловое движение. Тем не менее на основании общих соображений, аналогий с диффузией в низкомолекулярных системах и некоторых экспериментальных данных в настоящее время уже можно представить себе приблизительную молекулярную картину, наблюдающуюся при само- и взаимодиффузии полимеров.

В аморфных полимерах с гибкими молекулами, так же как и в случае низкомолекулярных жидкостей, существует ближний и отсутствует дальний порядок. Как и в обычных жидкостях, в таких системах имеются дырки или микрополости. Однако эти микрополости не настолько велики, чтобы вместить всю молекулу целиком. Кроме того, в высокополимере положение каждого звена обусловлено не только взаимодействием со звеньями соседних молекул; на него влияют соседние и более удаленные звенья той же цепи. Поэтому одновременное перемещение всей макромолекулы в новое положение невозможно. Оно потребовало бы слишком большой энергии активации.

Однако у достаточно гибких макромолекул могут перемещаться отдельные сегменты, являющиеся в этом случае кинетическими единицами. Вследствие этого каждый сегмент молекулярной цепи, оказавшийся вблизи микрополости, может перемещаться, не вызывая изменения в расположении остальных частей макромолекулы. Такое перемещение, очевидно, не потребует слишком большой энергии для преодоления активационного барьера. Таким образом, элементарным процессом при само- или взаимодиффузии эластомеров является скачкообразный переход в новое равновесное положение не всей макромолекулы, а лишь ее сегмента, состоящего из сравнительно небольшого числа атомов углерода. Известно, что энергия активации перемещения молекулы асимптотически приближается к определенной величине, когда число атомов углерода в линейной молекуле увеличивается до 25—30. Кроме того, методом экстраполяции было показано, что энергия активации вязкого течения в высокомолекулярных линейных углеводородах равняется энергии активации, необходимой для вязкого течения сегментов, состоящих примерно из 20 атомов углерода^{28, 29}. На основании этого Эйринг считает, что для достаточно длинных цепей средняя величина сегмента, способного передвигаться описанным выше способом, равна примерно отрезку цепи, состоящему из 20—30 атомов. К аналогичным заключениям пришел и Флори³⁰.

Конечно, величина сегмента, представляющего кинетическую единицу, не является постоянной и определяется прежде всего гибкостью молекулярной цепи, интенсивностью молекулярных взаимодействий и температурой. Также вполне очевидно, что в самодиффузии и взаимодиффузии могут принимать участие сегменты различных размеров.

Перемещение сегментов макромолекулы всегда вызывает некоторое изменение конформации цепной молекулы. В результате этого большое число последовательных перемещений сегментов будет приводить

не только к изменению формы макромолекулы (микроброуновское движение по Куну), но и к смещению ее центра тяжести, т. е. к «блужданию» макромолекулы в массе полимера (макроброуновское движение). Конечно, перемещение всей молекулы в объеме полимера, благодаря огромной вязкости системы, будет происходить чрезвычайно медленно, а в некоторых случаях, при образовании достаточно прочных межмолекулярных связей, может и полностью отсутствовать.

Микроброуновское и макроброуновское движение цепной молекулы полимера при отсутствии действия внешних сил, протекает совершенно произвольно в любом направлении. Действие внешних сил, например напряжение сдвига, влияет как на микроброуновское, так и на макроброуновское движение. Макроброуновское движение в результате приложения внешних сил будет происходить необратимо, вследствие чего возникнет процесс течения. Микроброуновское движение, если оно не сопровождается взаимным перемещением молекул в целом, будет обусловливать ориентацию молекул в направлении действия силы. Однако после прекращения действия силы молекулы вновь примут термодинамически наиболее вероятные конформации вследствие действия конформационной (энтропийной) упругости, обусловленной микроброуновским движением.

Температура влияет на самодиффузию и взаимодиффузию полимеров аналогично тому, как она действует на диффузию низкомолекулярных жидкостей. С повышением температуры благодаря термическому расширению полимера в нем появляется добавочное количество микрополостей и увеличивается вероятность активации сегментов, находящихся вблизи дырок. Вследствие этого сегменты будут легче преодолевать энергетический барьер при перемещении в микрополость и диффузия будет идти быстрее³¹.

В недавно опубликованной работе Брандт³² высказывает предположение, что элементарный акт в случае диффузии в полимерах осуществляется таким образом, что две активированных полимерных цепи расходятся, пропуская малую молекулу (или сегмент макромолекулы). Брандт считает, что энергия активации диффузии в полимерах складывается из межмолекулярной компоненты E_i , обусловленной соответственно отталкиванием молекул их соседями (то есть внутренним давлением), и внутримолекулярной компоненты E_b , определяемой силами, тормозящими внутреннее вращение в макромолекулах.

Очевидно, по мере увеличения температуры, в явлениях диффузии будет принимать участие все большее и большее число сегментов отдельной макромолекулы со все возрастающими значениями кинетической энергии. Наконец, при определенной температуре наступит такой момент, когда сумма значений энергии активации отдельных сегментов превысит энергетический барьер всей макромолекулы, что сделает ее способной к участию в процессе диффузии в целом. Очевидно, что это может происходить только в том случае, если соответствующая температура меньше температуры разложения полимера.

Совсем недавно Васенин³³ сделал попытку количественного подхода к явлению самодиффузии полимеров. Приняв, что к диффузии способны только концевые части молекул и что короткие разветвления затрудняют диффузию, а достаточно длинные разветвления сами могут играть роль свободных концов, он вывел уравнение, связывающее прочность аутогезионного соединения с такими величинами, как скорость разрушения соединения, время контакта, молекулярный вес полимера и т. д. Проверка этого уравнения дала в первом приближении удовлетворительные результаты: графики, характеризующие аутогезионную проч-

ность от времени контакта и величины молекулярного веса полимера по своему виду оказались вполне сходными с соответствующими экспериментальными кривыми, приведенными в работах^{4, 6, 7}, хотя рассчитанные абсолютные значения адгезионной прочности были выше опытных. Теория также хорошо объясняет увеличение аутогезионной прочности с увеличением числа достаточно длинных разветвлений, с повышением температуры контакта и с возрастанием степени полидисперсности полимера.

Теория Васенина еще далека от совершенства. В частности, сомнительно, чтобы молекулы могли диффундировать только за счет своих концов. Как указывает и сам автор, в определенных условиях, вероятно, возможна диффузия срединных участков цепей. Далее, нам кажется, что теорией не учтено влияние на диффузию запутывания цепей, о чем мы уже говорили выше. Возможно, именно в этом кроется причина того, что расчетные значения аутогезионной прочности оказались больше опытных. Наконец, не вполне ясен физический смысл некоторых коэффициентов, входящих в уравнение, выведенное Васениным. Тем не менее цитированная работа представляет безусловный интерес как первая работа, в которой аутогезия, а следовательно и самодиффузия трактуются с количественной стороны.

В заключение следует оговориться, что приведенная выше молекулярная картина само- и взаимодиффузии является лишь грубым приближением к тому процессу, который наблюдается в действительности. В настоящее время все большее распространение получают представления о пачечном строении полимеров^{13, 14}. Безусловно наличие в реальных полимерах пачек и других структурных элементов более высокого порядка (ленты, лепестки, глобулы) должно сильно сказываться на самодиффузии и взаимодиффузии, усложняя элементарный акт и принося в эти процессы свои особенности. Очевидно, и количественные теории само- и взаимодиффузии должны быть скорректированы с учетом существования надмолекулярных структур в высокополимерах.

IV. ВЛИЯНИЕ НА САМОДИФФУЗИЮ И ВЗАИМОДИФФУЗИЮ В ПОЛИМЕРАХ ВРЕМЕНИ, ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ

Как уже указывалось, в настоящее время имеется еще очень мало работ, посвященных непосредственному исследованию диффузии и взаимодиффузии в полимерных системах. Поэтому при написании настоящего и следующего разделов мы широко использовали известную связь между самодиффузией (взаимодиффузией) высокополимеров и аутогезией (адгезией) этих полимеров. Кроме того, при рассмотрении влияния на диффузионные явления в эластомерах различных факторов, из-за недостатка экспериментальных данных нам пришлось в значительной мере обращаться к аналогиям между диффузией и взаимодиффузией полимеров, с одной стороны, и диффузией в полимеры низкомолекулярных веществ,— с другой.

Влияние времени. О временной зависимости самодиффузии полимеров можно судить по данным работ^{6, 7}, в которых была исследована методом расслаивания зависимость аутогезии полизобутиленов различного молекулярного веса от продолжительности контакта. Аутогезионная прочность, обусловленная взаимопроникновением молекулярных цепей в результате диффузии, во всех случаях увеличивалась во времени сначала быстро, затем все более и более медленно, стремясь к определенному пределу. При этом увеличение аутогезионной прочности во времени, а, следовательно, и возрастание скорости диффузии, было

тем больше, чем меньше была длина молекулы. Эти результаты указывают на то, что диффузия в случае полимеров происходит главным образом за счет концов молекулярных цепей. Подобную точку зрения высказывали и другие исследователи³⁴⁻³⁸, причем большинство этих авторов считает, что при диффузии линейная макромолекула ориентируется вдоль направления диффузии.

Форбс и Мак-Леод⁴, исследуя аутогезию высокополимеров, определяли аутогезионную прочность по сопротивлению разрыву приведенных в контакт образцов высокополимера одной и той же природы. Эти авторы нашли, что время контакта, необходимое для того, чтобы аутогезионная прочность стала равной когезионной, в случае различных полимеров колеблется в очень широких пределах. Так, для бутилкаучука это время составляло всего лишь 3—5 мин., для натурального каучука 4—5 часов и для бутадиенстирольного сополимера 14—17 часов. Существенно, что в опытах Форбса и Мак-Леода предельное значение аутогезии, равное когезионной прочности, было достигнуто для всех исследовавшихся полимеров, находившихся при обычной температуре в высокоэластическом состоянии. В случае жестких термопластиков, проявляющих аутогезию лишь при повышенной температуре, как мы увидим ниже, дело обстоит иначе.

Для того, чтобы судить о том, подчиняется или не подчиняется самодиффузия и взаимодиффузия полимеров закону Фика, у нас не хватает экспериментальных данных. Из литературы известно³⁹⁻⁴¹, что зависимость коэффициента диффузии от времени наблюдается обычно для систем низкомолекулярное вещество — полимер при температурах, лежащих ниже температуры стеклования полимера. Такая зависимость связана либо с изменением свойств полимера, сопровождающим диффузию, либо с протекающими во времени изменениями конформаций молекул полимера или растворением кристаллических областей. Однако к случаю самодиффузии или взаимодиффузии эти соображения не применимы, так как оба эти явления наблюдаются лишь у полимеров, не находящихся в высокоэластическом состоянии. Другой причиной изменения коэффициента самодиффузии и взаимодиффузии во времени может оказаться возникновение в диффундирующих цепях напряжений в результате запутывания или взаимного зацепления цепей. Однако этот вопрос требует специального исследования.

Влияние температуры. Температурная зависимость самодиффузии и взаимодиффузии полимеров ясна из работ, в которых определялось влияние температуры контакта на аутогезию и адгезию полимеров^{6, 7, 42}. Непосредственно зависимость коэффициента самодиффузии от температуры изучалась в работе¹². Опыты показали, что самодиффузия и взаимодиффузия с повышением температуры возрастают по кривой, имеющей экспоненциальный характер. Подобная же зависимость была найдена и для диффузии молекул органических веществ в полимеры^{19, 38, 43, 44}.

В ряде работ^{19, 38, 43} было установлено, что при диффузии сравнительно низкомолекулярных органических веществ в полимеры энергия активации процесса возрастает с повышением молекулярного веса. Это объясняется тем, что для перескока диффундирующих малых молекул из одного положения равновесия в другое требуется тем большая затрата энергии, чем больше молекула. Однако изучение температурной зависимости самодиффузии и взаимодиффузии полимеров достаточно высокого молекулярного веса показало, что энергия активации практически не зависит от размеров макромолекулы. Это подтверждает, что

при диффузии цепных молекул кинетической единицей оказывается не вся молекула в целом, а лишь ее сегмент.

Установленное возрастание аутогезии высокополимеров с температурой^{6, 7, 42}, конечно, происходит лишь в известном интервале температур, ограниченном, с одной стороны, температурой стеклования, а с другой,— температурой перехода в вязко-текущее состояние. При температурах ниже температуры стеклования самодиффузия невозможна, что обуславливает и отсутствие аутогезии. При температурах, отвечающих вязко-текущему состоянию полимера, аутогезионная прочность при заданном времени контакта практически не зависит от температуры, так как в таких условиях полная коалесценция поверхностей полимера происходит почти мгновенно и в зоне контакта весьма быстро устанавливается структура полимера, характерная для любого участка в объеме. Подобная картина и была обнаружена при сваривании жестких термопластиков^{45–47}.

Аналогичные рассуждения можно развить и для случая адгезии двух полимеров.

Влияние концентрации. О влиянии концентрации полимеров на их взаимодиффузию не имеется никаких опытных данных, и при рассмотрении этого вопроса приходится использовать только соображения общего характера и аналогии с влиянием концентрации на диффузию низкомолекулярных веществ⁴⁸.

Как известно, в идеальном случае коэффициент диффузии не зависит от концентрации диффундирующего вещества. Однако, когда молекулы диффундирующего вещества могут взаимодействовать друг с другом, это взаимодействие будет сказываться на коэффициенте диффузии. Примером влияния взаимодействия молекул диффундирующего вещества на скорость процесса может служить случай диффузии воды в полиэтилене, рассмотренный Роузом⁴⁹. Молекулы воды, проникающие в полиэтилен, при достижении определенной концентрации начинают образовывать ассоциаты за счет водородных связей, что, конечно, приводит к уменьшению их подвижности и к уменьшению коэффициента диффузии.

С другой стороны, как отмечено в литературе^{50, 51}, молекулы низкомолекулярных веществ диффундирующие в полимер, могут разрушать связи между макромолекулами, что будет приводить к изменению (разрыхлению) структуры системы, в которую идет диффузия. Ясно, что чем больше концентрация продиффундированного вещества, тем больше будет это изменение и тем сильнее будет возрастать коэффициент диффузии.

Очевидно, в случае взаимодиффузии полимеров могут происходить оба процесса. Результирующий эффект должен определяться, в конечном счете, соотношением энергии взаимодействия молекул диффундирующего вещества друг с другом и с молекулами полимера, в который идет диффузия. Конечно, в этом случае явление может значительно осложняться чисто стерическими факторами, которые при диффузии полимера в полимер могут иметь особенно большое значение.

V. ВЛИЯНИЕ НА САМОДИФФУЗИЮ И ВЗАИМОДИФФУЗИЮ В ПОЛИМЕРАХ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ

Влияние размера молекул. Зависимость между коэффициентом диффузии перемещающихся в полимере молекул низкомолекулярного вещества и их молекулярным весом была изучена рядом исследователей^{19, 38, 45, 52}. При этом, согласно Ауэрбаху с сотрудниками¹⁹, связь между коэффициентом диффузии D и молекулярным весом M может

быть выражена в виде степенной зависимости:

$$D = KM^{-\gamma} \quad (1)$$

где K и γ — постоянные.

Однако оказалось, что существует гораздо более четкая зависимость между коэффициентом диффузии и молекулярным объемом диффундирующего вещества^{43, 53-55}. Было установлено, что коэффициент диффузии D уменьшается с увеличением молекулярного объема v , но не в степенной зависимости, как это можно было ожидать, исходя из приблизительной пропорциональности объема молекулы ее молекулярному весу, а в экспоненциальной:

$$D = A \cdot e^{-\rho v} \quad (2)$$

В этом уравнении A и ρ — также постоянные. Экспоненциальная зависимость D от v заставила признать, что объем молекулы оказывает большее влияние на скорость диффузии в полимерах, чем ее вес.

Для случая само- и взаимодиффузии полимеров особый интерес представляет связь коэффициента диффузии с длиной молекулы. Эту зависимость экспериментально исследовали на примере диффузии парафинов в полимеры Прагер с сотрудниками^{56, 57}, Айткен и Бэррер⁵⁷ и Мак-Колл с сотрудниками⁵⁸. Как и следовало ожидать, было найдено, что с увеличением длины молекулы коэффициент диффузии уменьшается, при чем это уменьшение особенно заметно в начале гомологического ряда.

Васенин⁵⁹ принимая, что диффундирующие в полимер молекулы ориентируются по направлению движения, и исходя из того, что расчет силы сопротивления в этом случае подобен расчету сил сопротивления, возникающему при движении двух слоев жидкости²⁷, следующим образом объясняет зависимость, существующую между коэффициентом диффузии и размером молекул парафинов, диффундирующих в полимер. Пусть неразветвленная молекула парафина состоит из n одинаковых групп CH_2 или CH_3 . Если масса каждой группы равна m , а скорость движения молекулы v , тогда количество движения отдельной группы будет равно mv . В результате взаимодействия с относительно неподвижными макромолекулами каждая группа вызывает движение аналогичной группы макромолекулы полимера со скоростью v' . По закону сохранения количества движения $mv = 2mv'$, откуда $v' = 1/2v$. Таким образом, в единицу времени каждая группа передает количество движения, равное $1/2mvv$, где v — частота соударений каждой группы с окружающими группами макромолекул. Количество движения, передаваемое в единицу времени всеми группами, равно

$$F = \frac{mv}{2} \cdot nv \quad (3)$$

Если подставить значение F , представляющего собою коэффициент сопротивления, в известное уравнение Эйнштейна, приняв $v = 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, $T = 300^\circ\text{K}$ и $m = 16$, то коэффициент диффузии окажется равным $3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$. Это на порядок выше коэффициента диффузии обычных жидкостей. Такое расхождение Васенин объясняет тем, что при проведенном расчете было учтено только сопротивление, обусловленное трением «боковой» поверхности движущейся молекулы — «боковое» или вязкое сопротивление. Однако для того, чтобы молекула могла двигаться в полимере, необходимо затрачивать усилия и на непрерывное раздвижение цепей макромолекул. Величина такого усилия зависит от размеров микрощели, которая, в свою очередь, определяется размерами

диффундирующей молекулы. Таким образом, согласно Васенину, кроме вязкого сопротивления при диффузии необходимо учитывать и «лобовое» сопротивление движению молекулы.

Васенин считает, что в первом приближении сила сопротивления движению молекулы в полимере равна

$$F = A \frac{mv}{2} v S^\alpha n \quad (4)$$

где S — площадь сечения головной группы диффундирующей молекулы, а A и α — постоянные. Подставляя найденные значения для F в уравнение Эйнштейна, можно найти связь между коэффициентом диффузии, S и n :

$$D = \frac{2kT}{AmvS^\alpha n} \quad (5)$$

Во многих работах, посвященных исследованию диффузии низкомолекулярных веществ в полимеры, исследовалась также зависимость коэффициента диффузии от молекулярного веса полимера^{19, 39, 60–64}. В этих работах было показано, что скорость диффузии газов и низкомолекулярных веществ в полимер, а также соответствующая энергия активации процесса не зависят практически от величины молекулярного веса последнего. Подобную независимость коэффициента и энергии активации диффузии сравнительно малых молекул от молекулярного веса полимера, можно объяснить тем, что микропоры в полимере, в которые проникают диффундирующие молекулы, образуются за счет тепловых флюктуаций сегментов макромолекул полимера, размер которых одинаков для выбранного диапазона молекулярных весов.

Зависимость между коэффициентом самодиффузии полимеров и их молекулярными весами впервые была исследована Бики, Кашином и Дебаем⁹, изучавшими самодиффузию полимеров радиометрическим методом. В последующей работе Бики обосновал найденную зависимость теоретически. Поскольку Флори⁶⁵ показал, что вязкость полимера должна падать с уменьшением молекулярного веса, на основании полученных данных можно заключить, что скорость диффузии должна быть выше в случае полимеров, обладающих меньшим молекулярным весом. Как мы видели выше, Бреслер с сотрудниками¹² также пришел к подобным выводам в случае диффузии синтетического полизопрена в натуральный каучук при 100°. Связь между коэффициентом диффузии D и молекулярным весом M диффундирующих частиц для взятой пары полимеров можно было выразить следующим эмпирическим уравнением: $D = 6,6 \cdot 10^{-8} M^{-1,31}$.

Зависимость скорости само- и взаимодиффузии от размеров макромолекул косвенно исследовали также Воюцкий с сотрудниками^{7, 66, 67} в опытах по изучению аутогезии и адгезии полимеров. В работе⁷, проведенной с полизобутиленами различного молекулярного веса, было показано, что увеличение аутогезионной прочности во времени, обусловленное взаимопроникновением молекул в результате диффузии, тем больше, чем меньше молекулярный вес. В работах^{66, 67} таким же образом было показано, что скорость и глубина диффузии сегментов макромолекул бутадиенакрилонитрильных каучуков в полиамид тем больше, чем меньше молекулярный вес диффундирующих молекул. Аналогичная зависимость между самодиффузией и молекулярным весом была обнаружена Форбсом и Мак-Леодом, исследовавшими аутогезию полизопренов различного молекулярного веса⁴.

Говоря о влиянии размера макромолекул на процессы диффузии, следует также учесть, что, согласно Бики¹¹, наличие свободных концов

приводит к разрыхлению полимера, способствуя, таким образом, протеканию в них диффузионных процессов.

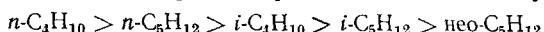
На зависимости коэффициента диффузии высокополимеров от их молекулярных весов, несомненно, также сказывается тот факт, что перемещение макромолекулярной цепи в массе полимера тормозится не только трением со стороны соседних макромолекул, но и тем, что за диффундирующую макромолекулу могут зацепляться сегменты соседних макромолекул. Число узлов таких зацеплений будет тем больше, чем больше молекулярный вес. Подробно роль таких зацеплений для перемещения молекул в полимерах рассмотрена Бики в ²⁰.

Рассмотрим теперь кратко имеющиеся данные о зависимости энергии активации диффузии в полимерах от размера диффундирующих молекул. Исходя из того, что энергия активации диффузии E пропорциональна энергии, потребной для образования микрополости, в которую перемещается диффундирующая молекула или ее сегмент, она должна быть тем больше, чем больше размеры кинетической единицы. Это и было показано в случае диффузии молекул газов в полимерах Амеронгеном ⁶⁸ и Мирсом ⁶⁹, причем последний нашел линейную зависимость E от квадрата диаметра молекул газов.

Однако для случая диффузии в полимеры молекул парафинов было установлено, что с возрастанием длины цепи значение E увеличивается не бесконечно, а асимптотически приближается к постоянному пределу ^{55, 70}. Это заставило Коукса и Лонга считать, что при диффузии парафинов в полимерах той же природы, каждый элементарный акт приводит к перемещению молекулы на одну и ту же величину, независимо от ее длины.

Зависимость кажущейся энергии активации самодиффузии полимеров от их молекулярного веса была впервые исследована Воюцким с сотрудниками ^{6, 7} в опытах по определению температурной зависимости аутогезии полизобутиленов различного молекулярного веса. Эксперимент показал, что в этом случае энергия активации не является функцией молекулярного веса полимера. Это было объяснено авторами тем, что кинетические единицы, принимающие участие в самодиффузии, имеют одну и ту же величину, не зависящую от длины молекулярной цепи в выбранном диапазоне молекулярных весов. Позднее к таким же выводам о независимости энергии активации диффузии от молекулярного веса полимера пришел Бреслер с сотрудниками ¹².

Влияние формы молекулы. На скорость движения макромолекул в полимере весьма сильно влияет не только длина диффундирующих молекул, но и их разветвленность. Айткен и Беррер ³⁷ отмечают, что введение боковых метильных групп в молекулу уменьшает коэффициент диффузии намного больше, чем введение той же группы в основную цепь. Согласно тем же авторам, коэффициент диффузии в каучук для бутанов и пентанов различного строения уменьшается в следующем порядке:



Айткен и Беррер нашли линейную зависимость коэффициента диффузии от произведения минимальных размеров диффундирующющей молекулы. К близким выводам пришел Парк ⁵⁴, искавший связь между коэффициентом диффузии и размером минимального отверстия, через которое способна двигаться молекула.

Уменьшение коэффициента диффузии при наличии в молекуле боковых групп Васенин ⁵⁹ объясняет тем, что в этом случае, естественно, необходимо затрачивать усилие на увеличение размера микрополости, в которую перемещается диффундирующая молекула. Это усилие, оче-

видно, должно быть пропорционально увеличению площади поперечного сечения молекулы в результате наличия у нее боковой группы. Пользуясь приведенными выше зависимостями коэффициента диффузии от площади сечения молекулы S и числа групп звеньев n , Васенин получил следующее уравнение, связывающее коэффициент диффузии D данной молекулы с коэффициентом диффузии первого члена гомологического ряда D_1

$$D = \frac{D_1}{\sigma^\alpha n} \quad (6)$$

В этом уравнении $\sigma = S/S_1$ — относительное увеличение площади поперечного сечения молекулы в результате наличия у нее боковой группы.

Приближенное значение относительной площади поперечного сечения молекулы углеводородов можно найти, определив линейные размеры n - и i -парафинов³⁷. Перемножив минимальные размеры молекул i -парафинов и молекулы метана и разделив первое произведение на второе, нетрудно найти, что для неопентана $\sigma = 2,1$, а для i -парафинов $\sigma = 1,75$. В своей работе Васенин сопоставил опытные значения коэффициентов диффузии в различные полимеры, определенные другими авторами, со значениями коэффициентов диффузии, вычисленными при помощи приведенной выше формулы. Несмотря на то, что различие вычисленных и опытных величин в некоторых случаях достигает 30%, результаты проверки применимости уравнения, предложенного Васениным, следует считать удовлетворительными. Наблюдавшееся расхождение вычисленных и опытных значений коэффициентов диффузии объясняется тем, что в качестве последних были использованы значения, взятые из разных работ и определенные при помощи различных методик. Кроме того, ошибка в определении коэффициента диффузии составляет в лучшем случае величину порядка 10—15%.

На коэффициент диффузии влияет наличие боковых групп не только у диффундирующих молекул, но и у цепей полимера, в который эти молекулы диффундируют. Однако в этом случае действие боковых групп на диффузию обычно прямо противоположно, так как наличие боковых групп приводит к ослаблению взаимодействия молекулярных цепей и к уменьшению компактности укладки макромолекул в полимере. Так же должно влиять на диффузию и наличие в макромолекуле длинных разветвлений.

Очень много данных о влиянии боковых групп и разветвлений молекулярных цепей на само- и взаимодиффузию полимеров имеется в работах, посвященных исследованию зависимости аутогезии и адгезии полимеров от их строения.

Воюцкий и Вакула⁷¹ на очень большом экспериментальном материале показали, что адгезия полимеров, обусловленная взаимодиффузией молекул, всегда падает при увеличении в молекулярных цепях числа боковых групп. Кроме того адгезия всегда снижается с увеличением объема боковых групп. Так, например, при наличии в звеньях молекулы полимера боковой группы типа $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ или $-\text{C}_6\text{H}_5$ — адгезия выше всего у полимера, содержащего боковые метильные группы и ниже всего у полимера с боковыми фенильными группами.

Интересно, что длинные разветвления не только не снижают адгезию, но способствуют ее повышению^{71, 72}. Это следует объяснить тем, что каждое достаточно длинное ответвление линейной макромолекулы может играть роль отдельной цепи, способной диффундировать самостоятельно.

Снижение способности полимеров к само- и взаимодиффузии при возрастании числа и объема достаточно коротких боковых групп в их молекулах хорошо согласуется с тем, что наличие этих групп обуславливает уменьшение интенсивности микроброуновского движения. Этот факт был особенно наглядно показан за последние годы в результате исследования сегментарного движения цепей полимеров методом ядерного магнитного резонанса⁷³⁻⁷⁸.

Влияние полярных групп. Чем больше дипольный момент диффундирующей молекулы и полярных групп полимера, тем меньше коэффициент диффузии, так как отрыв перемещающейся молекулы от взаимодействующей с ней группы полимера происходит с большим трудом. Именно этим объясняется, например, тот известный факт, что одинаковые по массе и составу молекулы, CH_3CHCl_2 и $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ диффундируют в полистироле неодинаково — полярная молекула перемещается более медленно, чем неполярная. Кроме того, увеличение дипольного момента и числа полярных групп в полимере способствует увеличению плотности последнего, что также неблагоприятно сказывается на диффузии.

Уменьшение коэффициента диффузии при возрастании полярности полимера, в который происходит диффузия, отмечалось неоднократно. Еще Амеронген⁶⁸ показал, что диффузия газов в бутадиенакрилонитрильных полимерах понижается с увеличением в молекулах последних числа нитрильных групп. Амеронген также установил, что энергия активации диффузии прямо пропорциональна когезионным силам, действующим между макромолекулами полимера. Лорант и Павлов⁷⁹ констатировали сильное снижение коэффициента диффузии воды в поливинилацетате при постепенном его омылении до поливинилового спирта. Опытами Малинского с сотрудниками⁸⁰ по диффузии одноатомных газов через пленки полимеров различного строения также было показано, что увеличение энергии взаимодействия между макромолекулами приводит к последовательному уменьшению значений коэффициента диффузии.

Снижение диффузионной способности макромолекул при повышении содержания в них полярных групп было отмечено Воюцким с сотрудниками⁶⁶ также и для случая взаимодиффузии полимеров при исследовании адгезии бутадиенакрилонитрильных сополимеров к полиамиду.

Что касается влияния полярных групп на энергию активации процесса диффузии в полимерах, то оно было изучено Воюцким и Штарх⁷ путем определения температурной зависимости аутогезии бутадиенакрилонитрильных сополимеров, содержащих различное количество нитрила в молекуле. Величины кажущейся энергии активации E оказались следующими:

Содержание в сополимере нитрила, %	E , кал
19,6	4760
28,0	8670
36,9	16 590

Как можно видеть, энергия активации тем выше, чем больше содержание нитрила в полимере. Такую зависимость можно объяснить тем, что с увеличением полярности полимера возрастает количество энергии, необходимое для того, чтобы обеспечить проникновение диффундирующего сегмента в микрополость между молекулами.

Влияние непредельности молекул. В литературе существуют указания^{53, 81}, что молекулы, содержащие двойные связи, при передвиже-

ний в полимере испытывают меньшее сопротивление, чем молекулы соответствующих предельных соединений. Бент⁸¹ пытается объяснить это тем, что с увеличением ненасыщенности молекула становится более жесткой, а с возрастанием жесткости увеличивается вероятность одновременного поступательного движения всех частей молекулы. Последнее должно способствовать более быстрому передвижению молекулы. Васенин⁵⁹, подробно рассмотревший связь между ненасыщенностью и способностью молекулы к диффузии, считает, что уменьшение сопротивления движению непредельной молекулы по сравнению с предельной связано с уменьшением числа индивидуальных кинетических единиц, ответственных за передачу количества движения макромолекулам среды. Это можно видеть, например, из рассмотрения движения молекул CH_4 и C_2H_4 . В молекуле C_2H_4 два атома углерода, но они связаны двойной связью и представляют собой одну кинетическую единицу. Силы сопротивления передвижению молекул метана и этилена можно выразить следующим образом.

$$F_{\text{CH}_4} = \frac{1}{2} m v v \quad (7)$$

$$F_{\text{C}_2\text{H}_4} = M m (M + m) v v \quad (8)$$

В этих уравнениях M — масса молекулы C_2H_4 , а m — масса одного звена молекулы полимера; в данном случае это масса CH_2 -группы и, следовательно, $M = 2m$. Отношение коэффициента диффузии этилена $D_{\text{C}_2\text{H}_4}$ к коэффициенту диффузии метана D_1 приводит к уравнению:

$$D_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{3}{4} D_1 \quad (9)$$

Вычисленные при помощи аналогичных уравнений значения коэффициентов диффузии совпадают с опытными с точностью до 10 %. Отсюда возникшее предположение об уменьшении числа кинетических единиц, способных к передаче количества движения при замене одной одинарной связи на двойную, Васенин считает вполне разумным.

Используя приведенные представления о механизме сопротивления среды при движении молекул, содержащих n атомов углерода, Васенин вывел следующее общее соотношение между коэффициентом диффузии D и числом кратных связей q :

$$D = \frac{D_1 (2n - q)}{\sigma^\alpha n (2n - 2q)} \quad (10)$$

Это уравнение является более общим, чем уравнение (6), так как в нем отражено влияние на коэффициент диффузии не только размера и формы диффундирующей молекулы, но и степени ее ненасыщенности.

Уравнения (6) и (10) являются, конечно, приближенными как вследствие упрощенной схемы, принятой для определения сил сопротивления движущейся молекулы, так и вследствие того, что при выводе этих уравнений считалось, что энергия активации диффузии не зависит от величины и формы молекулы, что неверно. Тем не менее уравнение (10) может быть использовано для вычисления приближенных значений коэффициентов диффузии отрезков цепей полимеров различной длины в полимерах той же природы. В таблице (на стр. 220) приведены подобные значения, вычисленные для случая диффузии в натуральном каучуке.

Нетрудно видеть, что вычисленные значения сравнимы со значениями коэффициента диффузии полизопрена в натуральный каучук, экспериментально найденными Бреслером с сотрудниками.

Что касается полимера, в который происходит диффузия, то эксперимент показал, что ненасыщенность молекул среды также способствует увеличению коэффициента диффузии. Ауэрбахом с сотрудниками¹⁹, подробно исследовавшими этот вопрос, было показано, что коэффициент диффузии октадекана в непредельные полимеры после их насыщения в результате гидрирования уменьшался на 47—61 %. Ими было найдено, что значение энергии активации диффузии в ненасыщенные полимеры составляет 8—9 ккал/моль, а в насыщенные — 10—11 ккал/моль.

ТАБЛИЦА

Приближенные значения коэффициентов диффузии линейных цепей и отрезков натурального каучука

<i>M</i>	<i>D</i> (40°), см ² ·сек ⁻¹	<i>D</i> (60°), см ² ·сек ⁻¹
68	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$
138	$0,7 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
1360	$0,7 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
13 600	$0,7 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
13 6000	$0,7 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-13}$

диффузионной способности не ограничивается только созданием более благоприятных условий для более плотной укладки макромолекул. Тот факт, что коэффициент диффузии октадекана в полностью гидрированные полибутадиен, полизопрен и сополимер бутадиена и стирола был все еще намного больше коэффициента диффузии в полизобутилен, говорит о большом значении особенностей углеродного скелета макромолекулы для процессов диффузии в полимерах.

Влияние взаимоупорядоченности молекул и фазового состояния полимера. Все сказанное выше о диффузии относилось в основном к типичным каучукам — полимерам с наименее ярко выраженной упорядоченностью цепей. Однако в настоящее время все большее признание получает точка зрения, согласно которой даже большое число эластомеров наряду с отдельными молекулами содержат надмолекулярные структуры — пачки, ленты, лепестки и другие образования, состоящие из отдельных упорядоченных молекулярных цепей. Понятно, что для таких полимеров в вышеприведенные представления необходимо ввести соответствующие корректизы.

Образование таких структур должно происходить в результате ориентации молекул. Ориентация же молекул может осуществляться лишь вследствие перемещения молекулярных цепей или их сегментов в объеме полимера. В обоих случаях процесс, конечно, является ничем иным как диффузией. Разрушение надмолекулярных структур, обладающих обычно значительной лабильностью, конечно также является диффузионным процессом. Можно думать, что в известных условиях в полимере может происходить диффузионное перемещение целых пачек и даже более высокоорганизованных структурных элементов. На возможность подобных явлений при аутогезии и адгезии полимеров имеются указания в литературе^{16, 71}. Кроме того, поскольку каждая пачка является флюктуационным образованием с большим, но все же конечным временем существования, вполне возможен полный или частичный переход молекул, расположенных на поверхности пачек от одной пачки к другой. Понятно, что такой переход молекул также должен являться диффузионным процессом. На возможность такого явления при образовании аутогезионной связи между двумя приведенными в контакт

Присутствие двойных связей в макромолекуле существенным образом увеличивает вероятность образования микрополостей в объеме полимера вследствие местной жесткости связей и вытекающих отсюда стерических препятствий созданию более плотной упаковки.

Сравнительно небольшие изменения плотности ненасыщенных полимеров после их гидрирования показывают, однако, что уменьшение

объемами полимера, содержащего надмолекулярные структуры, впервые указали Штаркман, Воюцкий и Каргин⁸². Можно высказать также предположение, что аналогичный процесс должен протекать и при адгезии, то есть слипании разнородных по своей природе полимеров. При этом должна наблюдаться одна принципиальная особенность: помимо основного условия, обуславливающего возможность адгезии — способности полимеров к термодинамической совместимости, в этом случае нужна еще структурная или конформационная совместимость.

К сожалению, в настоящее время еще слишком мало данных для того, чтобы процессы диффузии в полимерах, содержащих надмолекулярные структуры, можно было рассмотреть более подробно.

Гораздо больше экспериментального материала имеется по вопросу о влиянии на диффузию в полимерах таких связанных с взаимоупорядоченностью макромолекул факторов, как компактность укладки макромолекул в полимере (плотность полимера), степень ориентации молекулярных цепей, фазовое состояние полимера и т. д.

Плотность полимера можно рассматривать как критерий, характеризующий объем микрополостей, существующих в полимере. Движение диффундирующих молекул низкомолекулярного вещества или сегментов макромолекул в полимере, очевидно, должно быть связано со способностью микрополостей образовываться в полимере, с объемом таких микрополостей, а также с переходом диффундирующих кинетических единиц из одной микрополости в другую.

Зависимость между коэффициентом диффузии октадекана в различные полимеры и их плотностью была исследована Ауэрбахом с сотрудниками¹⁹. Данные их опытов показывают, что в общем скорость диффузии понижается с увеличением плотности полимеров, причем это падение более резко для насыщенных полимеров, чем для ненасыщенных.

Уменьшение коэффициента диффузии с увеличением плотности полимера наблюдал также Брандт⁶⁴ при исследовании диффузии этана в полиэтилен. Брандт полагает, что диффузия этана в полиэтилен идет только в аморфных областях, причем коэффициент диффузии в этом случае равен примерно $3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Тихомирова, Малинский и Карпов⁸⁰ показали, что увеличение коэффициента упаковки, т. е. увеличение степени заполнения пространства веществом полимера, приводит к уменьшению коэффициента диффузии газа.

Влияние содержания кристаллической фазы в полимере на скорость диффузии газов через него детально изучал Амеронген⁶⁸. Он показал, что кристаллизация приводит к уменьшению коэффициента диффузии.

В опытах Ауэрбаха с сотрудниками¹⁹ была установлена большая величина энергии активации диффузии органических веществ в кристаллические полиэтилен и балату — 12,2 и 16,3 ккал/моль, соответственно. Клюте⁸³ также нашел, что энергия активации диффузии повышается с увеличением содержания кристаллической фазы в полимере. Низкие коэффициенты диффузии и высокие энергии активации процесса в случае кристаллических полимеров объясняются, очевидно, более плотной укладкой макромолекул в таких полимерах. Впрочем, Журковым и Рыскиным⁴³, а также Ешке и Стюартом⁸⁴ было обнаружено возрастание энергии активации при переходе полимеров из кристаллического и застеклованного в высокоэластическое состояние в результате повышения температуры. Подобную зависимость, не укладывающуюся в рамки обычных представлений о диффузии в полимерах, Журков и Рыскин объясняют температурной зависимостью энергии активации. Ешке и

Стюарт склонны объяснить это же явление тем, что диффузия идет главным образом в областях кристаллической фазы, имеющей нарушенную структуру или на границе раздела аморфной и кристаллической фаз.

Молекулярное движение в кристаллических и кристаллизующихся полимерах исследовали многие авторы методом ядерного магнитного резонанса, определением диэлектрической релаксации и т. д.

Слихтер^{76, 77} полагает, что движение сегментов макромолекул в полимерах состоит из комбинации различных типов движений. Движение в кристаллических областях полимеров отличается по своему характеру от движения в аморфных областях. В кристаллических областях, очевидно, возможны только колебательные движения атомов углерода около связей С—С. В аморфных же областях может происходить вращение сегментов и их поступательное движение, причем интенсивность этого движения определяется степенью кристалличности полимера: Клайн, Зауэр и Вудвард показали⁷⁴, что увеличение размеров кристаллических областей создает дополнительные напряжения, ограничивающие подвижность полимерных цепей в аморфных областях.

Увеличение температуры вызывает плавление кристаллитов, повышая подвижность молекулярных цепей. Вудвард, Зауэр и Уолл⁷⁴, исследуя движение сегментов макромолекул полибутилена-1, установили, что в определенных температурных интервалах происходит кооперативное движение больших участков макромолекул между кристаллитами. Этому движению макромолекул, естественно, препятствует высокая степень упорядоченности макромолекул и их более плотная укладка. Именно по этой причине подвижность сегментов в изотактическом полипропилене меньше, чем в атактическом полимере^{73, 76}.

Движение сегментов макромолекул ограничивается также различным взаимодействием между соседними макромолекулами. Так, для полиамидов это будут связи между группами —CONH— соседних цепей; для бутадиенакрилонитрильных полимеров — связи между группами —CN и т. д.

Любое ослабление каким-либо образом (повышением температуры, введением в молекулу неполярных групп и т. п.) межмолекулярного взаимодействия увеличивает интенсивность движения сегментов макромолекул в этих полимерах⁸⁵.

Влияние наличия пространственных структур в полимере. Влияние степени поперечного сшивания молекул полимеров на их газопроницаемость было детально изучено Беррером и Скирроу⁵⁸, показавшими, что коэффициент диффузии уменьшается с увеличением количества связанной серы. Аналогичные результаты были получены Айткеном и Беррером³⁷ для образцов каучуков, у которых молекулы были сшиты при помощи перекисей. В этих работах было найдено, что коэффициент диффузии уменьшается с увеличением степени сшивания молекул полимера, изменяясь прямо пропорционально длине отрезка цепи, заключенного между двумя соседними поперечными связями.

Влияние структурирующего действия радиации (гамма-излучения Со⁶⁰) на диффузию газов в различных полимерах было исследовано Малинским с сотрудниками⁸⁰. В их работе было показано, что скорость диффузии газов в облученных полиэтилене, полиамидах и каучуке СКС-30 снижается, вероятно, из-за образования поперечных связей между макромолекулами исследуемых полимеров.

Сравнительно недавно Ауэрбах с сотрудниками¹⁹ исследовали диффузию октадекана в вулканизованный перекисью дикумила натуральный каучук. Вместо ожидаемого падения коэффициента диффузии при увеличении степени поперечного сшивания было установлено повышение

диффузионной способности при малых степенях поперечного сшивания. По-видимому, при малых степенях поперечного сшивания особенно велика роль дефектов сетки (свободных концов и узлов переплетений), нарушающих компактность структуры полимера и способствующих образованию в условиях вулканизации микрополостей больших размеров, чем в сыром каучуке.

Интересно, что подобная зависимость была найдена ранее Воюцким и Штарх⁷ при исследовании аутогезии натуральных каучуков с различными степенями поперечного сшивания молекул. Увеличение аутогезии в начальный момент вулканизации Воюцкий и Штарх объяснили возрастанием интенсивности диффузии в результате разрушения межмолекулярных связей или даже самих макромолекул вследствие окислительной деструкции. Дальнейшая вулканизация приводит к созданию трехмерной структуры и резкому снижению диффузионной способности сшитых полимеров.

Снижение адгезии в результате поперечного сшивания молекул полимеров было изучено Воюцким и Раевским⁸⁶.

Брэслер с сотрудниками¹², используя описанную выше радиометрическую методику, изучали влияние структурирующего действия вулканизации непосредственно на взаимодиффузию полимеров на примере диффузии полизопрена с молекулярным весом, равным 11 000, в сырой и вулканизованный натуральный каучук. При использовании вулканизата коэффициент диффузии оказался значительно меньшим, чем в случае сырого полимера. Брэслер объясняет это тем, что в процессе вулканизации каучука его макромолекулы сшиваются в пространственную сетку, ячейки которой создают дополнительное сопротивление диффузии.

О том, что при вулканизации полимера резкое падение диффузионной способности связано с невозможностью перемещения сравнительно больших участков молекулярной цепи, свидетельствует то обстоятельство, что вулканизация очень мало влияет на способность цепочек и отдельных групп участвовать в обычном молекулярном движении, обнаруживаемом методом ядерного магнитного резонанса⁷⁷.

VI. ЗНАЧЕНИЕ ЯВЛЕНИЙ САМОДИФФУЗИИ И ВЗАИМОДИФФУЗИИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ И ПРИМЕНЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

Значение самодиффузии для вязкоэластических свойств полимеров. Поскольку в основе вязкости лежат явления диффузии^{22–30}, то роль самодиффузии для течения полимеров очевидна. Этот вопрос детально изучен в ряде работ как отечественных^{87–89}, так и зарубежных^{29, 90, 91} исследователей, хорошо освещен во многих современных монографиях и учебниках^{92–95}, и рассматривать его здесь мы считаем излишним. Однако большое значение имеет самодиффузия сегментов и для эластических свойств полимеров. Это вытекает из энтропийной природы высоковысокой эластичности.

Диффузионный характер высоковысокой эластичности следует из работ Я. И. Френкеля, а также В. А. Каргина и Г. Л. Слонимского, опубликованных в 1938–1949 гг. За рубежом диффузионную теорию вязкоэластичности полимеров развивали Кирквуд⁹⁶, Роуз⁹⁷, Зимм⁹⁸. В самое последнее время Муни⁹⁹ дал детальное аналитическое рассмотрение этой теории и предложил соответствующий математический аппарат.

Диффузионная теория высоковысокой эластичности позволяет предсказать распределение скоростей релаксации, находящееся в достаточно хорошем согласии с экспериментом. Согласно предложенному механизму

при нарушении статистического распределения конформаций цепных молекул под действием внешней нагрузки, новые конформации вначале не находятся в статистическом равновесии, отвечающем этой нагрузке. В результате этого конформации постепенно изменяются в направлении установления нового равновесия. Эти изменения конформаций являются следствием кинетического теплового движения отдельных сегментов цепных молекул, то есть вынужденной диффузии. После снятия приложенной нагрузки сокращение образца полимера происходит за счет обратной диффузии сегментов, обусловленной их тепловым движением и стремлением молекулы принять наиболее вероятную конформацию.

Теория игнорирует чисто вязкостное, типичное для жидкости, сопротивление деформации, возникающее в результате одновременного относительного движения сегментов цепи. Однако это сопротивление обычно весьма мало по сравнению с вязко-эластическими силами, обусловленными изменениями энтропии. Там, где им нельзя пренебречь, оно может быть легко учтено современной теорией.

Значение самодиффузии полимеров для их аутогезии и для процессов переработки, связанных с аутогезией. Самодиффузия представляет собой сущность явления аутогезии, лежащей в основе ряда технически важных процессов переработки и применения полимеров. Впервые на аутогезию обратили внимание Жуков и Талмуд¹⁰⁰. Затем ее изучал ряд советских и зарубежных ученых^{1, 2, 4-7}. Всестороннее описание явления и обширная библиография даны в монографии⁸.

Аутогезия, как мы уже видели в первом разделе настоящей статьи, осуществляется вследствие самодиффузии макромолекул или их сегментов между приведенными в контакт двумя слоями одного и того же полимера, что приводит к созданию прочной аутогезионной связи.

Правильность взгляда на аутогезию как на диффузионный процесс подтверждается зависимостью аутогезии от времени и температуры контакта²⁻⁷, значениями энергии активации аутогезии, близкими к энергиям активации диффузионных процессов и характерным влиянием на аутогезию размера, формы и строения молекул полимера, о чем уже говорилось выше.

Конечно представление об аутогезии, как об обусловленном диффузии взаимопреплетении отдельных цепных молекул полимера является в достаточной мере упрощенным. Оно более или менее приложимо только к тем высокополимерам, строение которых отвечает «войлочной» модели полимера. При наличии в полимере пачек или структур более высокого порядка, явление аутогезии значительно сложнее, хотя первопричиной его по-прежнему останется самодиффузия. Можно думать⁸², что аутогезия в этом случае будет сводиться в основном к частичному диффузионному переходу макромолекул от пачечных образований, расположенных в одном слое полимера, к пачечным образованиям, находящимся в другом слое полимера.

На аутогезии, а следовательно, и на самодиффузии, основана возможность проведения таких важных для переработки полимеров процессов, как вальцевание, пластикация и вообще обработка полимеров на смесительном оборудовании. Прежде всего течение полимера между валками вальцев или роторами смесителя, как и всякое течение полимеров, обусловлено в конечном счете диффузионным перемещением как сегментов молекул, так и молекул в целом. Далее, если бы не существовало самодиффузии, то при обработке полимера на смесительном оборудовании, например, при вальцевании каучука или резиновой смеси, вместо связной и прочной массы получалась бы крошка или лист из

непрочно связанных друг с другом слоев смеси. Только в результате самодиффузии макромолекул тонкие слои каучука, выходящие из зазора вальцов, прочно слипаются друг с другом и образуют монолитный толстый лист. К сожалению, роль аутогезии при обработке смесей в смесительном оборудовании, насколько нам известно, никем не изучалась.

Большое значение имеют явления самодиффузии и при каландрировании. В частности диффузионным перемещением макромолекул и их сегментов во время нахождения смеси между валками каландра объясняется анизотропия механических свойств смеси — так называемый каландровый эффект. Диффузия также объясняется и уменьшение каландрового эффекта при хранении смеси или его полное исчезновение при прогреве каландрированной смеси¹⁰¹.

На аутогезии и, следовательно, на диффузии основана также конфекция изделий в резиновой промышленности, а также совулканизация заготовок. В последнем случае диффузия макромолекул протекает в первый период вулканизации, когда температура еще достаточно высока, но сшивания молекул в результате образования между ними серных мостиков еще не происходит¹⁰². Иногда для повышения аутогезии в полимеры вводят специальные вещества, способствующие самослипанию^{103, 104}.

Процессы диффузии макромолекул обусловливают и образование прочной связи между элементами многослойных резиновых или резинотканевых изделий, получаемых как с применением каучуковых kleев, так и без них. В обоих случаях изделие после сборки вулканизуется, что приводит к дальнейшему упрочнению аутогезионной связи.

Не меньшее значение имеет диффузия при сваривании термопластиков¹⁰⁵. Как было показано⁴⁵⁻⁴⁷ на примере органического стекла (полиметилметакрилата) и некоторых других термопластиков, при сваривании обнаруживаются все зависимости, характерные для аутогезии. Именно при сваривании полиметилметакрилата было обнаружено, что при температурах, отвечающих высокоэластичному состоянию полимера, когда возможна только диффузия сегментов цепи, прочность сварного шва практически никогда не достигает когезионной прочности материала. В противоположность этому при температурах, лежащих выше температуры перехода в вязкотекущее состояние, когда возможна диффузия макромолекул в целом, прочность сварного шва обычно равна прочности цельного материала.

Опыты с образцами полиметилметакрилата, в которых молекулярные цепи были подвергнуты предварительной ориентации, позволили установить, что при температурах, отвечающих высокоэластическому состоянию, сваривание образцов, у которых направление ориентации макромолекул лежит в плоскости сварного шва, обусловливает гораздо более высокую прочность, нежели сваривание образцов, у которых молекулы ориентированы перпендикулярно к плоскости сварки. Это следует объяснить тем, что в первом случае взаимодиффузия и переплетение сегментов макромолекул происходит легко, в то время как во втором случае диффузия сегментов в направлении ориентации весьма затруднена.

Диффузия лежит также в основе процессов формирования изделий из пресс-порошков или гранулированных термопластиков^{106, 107}. Было установлено, что спекание пресс-порошков ухудшается с повышением содержания полярных групп в полимере, с увеличением молекулярного веса последнего и уменьшением содержания пластификатора. Это полностью согласуется с влиянием указанных факторов на аутогезию. Было показано также, что порошки из «сшитых» полимеров неспособны к полному необратимому спеканию. Это явление авторы работ^{106, 107} объ-

ясняют тем, что наличие поперечных связей повышает температуру течения полимера в пределе до величины, превышающей температуру разложения. С нашей точки зрения, это связано с наличием поперечных связей между молекулами, что мешает их взаимодиффузии.

При получении изделий из пресс-порошков был обнаружен интересный факт: оказалось, что повышение давления выше определенного высокого значения ухудшает монолитность образца и понижает его прочность. Это явление авторы исследования объяснили возрастанием с давлением жесткости макромолекул термопластика, что, естественно, ухудшает их способность к самодиффузии.

В заключение отметим, что самодиффузией и аутогезией объясняется получение пленок из дисперсий эластомеров натуральных и синтетических латексов. Все попытки объяснить пленкообразование в случае таких систем простой коалесценцией частиц¹⁰⁸⁻¹¹⁰, как было показано одним из нас¹¹¹, не привели к положительным результатам. Получение простым высушиванием сплошных, прочных и водостойких пленок из водных дисперсий эластомеров возможно только в результате взаимодиффузии макромолекул, принадлежащих соседним частицам в пленке. Дисперсии, полимерная фаза которых находится в стеклообразном состоянии, образуют при высыхании не сплошную пленку, а порошок. Однако эти дисперсии могут образовывать сплошные пленки, если пленкообразование проводить при повышенной температуре, когда полимер переходит в высокоэластическое или вязкотекущее состояние и когда взаимодиффузия становится возможной.

Механизм образования сплошной пленки из дисперсии эластомера отличается от обычной аутогезии лишь тем, что на поверхности частиц дисперсии обычно находится слой стабилизатора, осложняющий диффузию. Такой стабилизатор либо остается в пленке в виде отдельных включений или сетки, придавая пленке гетерогенность, либо растворяется в полимере. В последнем случае, вследствие набухания и размягчения поверхностных слоев глобул полимера под действием стабилизатора, последний может даже способствовать диффузии и образованию гомогенной пленки. Именно присутствием стабилизаторов на поверхности частиц дисперсии и различным их поведением при пленкообразовании объясняется то многообразие микроструктур, которым обладают дисперсионные пленки. Подробно механизм образования пленок из дисперсий полимеров рассмотрен в работах¹¹²⁻¹¹⁵, а также в специальной монографии¹¹⁶.

Конечно, самодиффузия играет существенную роль не только при получении пленок путем высушивания, но и при изготовлении пленок из латексов методом желатинирования¹¹⁷.

Значение взаимодиффузии полимеров для адгезии, усиливающего действия наполнителей и совместимости полимеров. Согласно диффузионной теории адгезии полимеров друг другу, развиваемой Воюцким с сотрудниками^{42, 66, 71, 118-121}, отличие адгезии от аутогезии состоит только в том, что при аутогезии происходит самодиффузия, то есть диффундируют одинаковые молекулы, в то время как при адгезии происходит взаимодиффузия макромолекул двух различных типов. Конечно, когда один из полимеров представляет собой эластомер, а другой является жесткоцепным полимером, диффузия обычно ограничивается только проникновением макромолекул первого полимера во второй. Однако и в этом случае происходит взаимопреплетание цепей. Понятно, что такое объяснение адгезии пригодно только тогда, когда оба полимера способны к известному совмещению друг с другом, так как лишь при этом условии возможна взаимодиффузия. Впрочем хорошо

известно, что несовмещающиеся полимеры обладают плохой адгезией друг к другу и этот случай представляет сравнительно малый практический интерес. На значение взаимной растворимости высокополимеров для их адгезии указал Воюцкий¹²², предложивший использовать адгезию высокополимеров друг к другу как критерий их совместимости. Позднее Дерягин¹²³, также подчеркивавший связь между совместимостью и адгезией, предлагал по совместимости судить об адгезии.

Значение для адгезии взаиморастворимости компонентов, которая в основном определяется соотношением полярностей высокополимеров¹²⁴, вполне согласуется с известным эмпирическим правилом Дебройна, согласно которому высокая адгезия возможна только тогда, когда оба высокополимера либо полярны, либо неполярны, и затруднена в том случае, когда один полимер полярен, а другой — неполярен.

Принципиальное отличие диффузионной теории адгезии от других теорий адгезии заключается в том, что она рассматривает образование адгезионного шва не как поверхностное, а как объемное явление. В результате диффузии граница между адгезивом и субстратом исчезает и образуется своеобразная спайка, представляющая постепенный переход от одного полимера к другому.

Доказательством правильности диффузионной теории адгезии могут служить зависимости прочности адгезионной связи между двумя полимерами от времени и температуры. Так, например, при адгезии, так же как и при аутогезии, прочность связи возрастает со временем контакта, стремясь к определенному пределу. Однако это возрастание идет гораздо медленнее, вероятно, в связи с тем, что диффузия в обычно застеклованный или даже кристаллический субстрат идет с большим трудом. Очень хорошее подтверждение находит диффузионная теория в зависимости адгезии от величины, формы и полярности молекул высокополимера^{66, 71, 119, 125–127}.

Большое количество фактов, свидетельствующих в пользу диффузионной теории адгезии полимеров друг к другу приведено в обзоре¹²⁸ и монографии³.

В последнее время против диффузионной теории был выдвинут довод, что в плотные полимерные субстраты, например в целлофан, диффузионное проникновение молекул эластомера невозможно¹²⁹. На это следует возразить, что, как мы уже указывали, адгезия полимеров сводится к их взаиморастворению. Понятно, что в этом случае концы или срединные участки молекулы эластомера, несущие полярные группы, могут проникать в целлофан точно таким же образом, как в него проникает вода при его набухании. Следует учесть, что достаточно проникновения в субстрат молекул эластомера на очень малую глубину (порядка десятка ангстрем), чтобы адгезионная прочность возросла во много раз¹³⁰. Кроме того, если даже эластомер в целом несовместим с субстратом, то в последний могут проникать (диффундировать на ограниченную глубину) определенные группы или отрезки цепей молекул эластомера, по своей природе близкие к тому или иному участку по поверхности субстрата, то есть может протекать процесс, который можно назвать «локальной» диффузией.

Диффузионная теория была предложена в первую очередь для объяснения адгезии полимера к полимеру. Однако весьма вероятно, что диффузия играет существенную роль и при адгезии высокополимеров к стеклу, металлам и другим поверхностям. Эксперимент показал¹³¹, например, что адгезия эластомеров к стеклу зависит от времени и температуры контакта, а также от строения молекул эластомера точно таким же образом, как и аутогезия или адгезия эластомеров друг к другу.

Это можно объяснить тем, что молекулы эластомера диффундируют либо в поверхностный слой стекла, либо в тонкую, сравнительно рыхлую пленку продуктов выветривания, образующуюся на стекле в результате действия атмосферических агентов. На вероятность диффузии участков цепных молекул полимера в поверхностный слой стекла первым указал Королев¹³². Конечно, если в поверхностном слое стекла имеются мельчайшие трещины и поры, то в эти субмикроскопические полости возможно проникновение одновременно уже нескольких молекул; тогда следует говорить не о диффузии, а о течении полимера.

Аналогичные результаты были получены в нашей лаборатории и для адгезии эластомеров к поверхностям различных металлов. В этом случае диффузия молекул эластомера может происходить, например, в сравнительно рыхлый слой окисной пленки, практически всегда имеющейся на металлической поверхности. В литературе имеются указания¹³³, что адгезия полимеров к пластинкам алюминия значительно возрастает после образования на поверхности последних достаточно толстой окисной пленки.

Было бы неправильным делать из этого вывод, что причина адгезии всегда заключается только в проникновении молекул адгезива в поверхностный слой субстрата, т. е. в их диффузии через межфазную границу. Даже в случае адгезии полимера к полимеру это не всегда так. Воюцкий¹²⁰, а также Морозова и Кротова¹³⁴ детально рассмотрели, для каких систем и условий приложим диффузионный механизм адгезии, и для каких адгезия должна быть объяснена другими причинами, например адсорбцией или образованием двойного электрического слоя. Однако, даже в случае адсорбционного механизма адгезии, диффузионные явления могут играть огромную роль в образовании прочной адгезионной связи. Известны, например, взгляды^{135, 136}, согласно которым наибольшая адгезия наблюдается тогда, когда на межфазной поверхности раздела совпадает максимальное количество активных (полярных) групп адгезива и субстрата. Такое совпадение, в особенности, если адгезив и субстрат приводятся в контакт в отсутствие растворителя, конечно, достигается не сразу, а осуществляется за счет протекающей во времени диффузии гибких молекул адгезива по поверхности субстрата. Аналогичные рассуждения можно разить и тогда, когда адгезия определяется электрическими силами. В этом случае необходимо соответствие электронодонорных и электроноакцепторных групп, что также осуществляется в результате диффузии макромолекулы адгезива по поверхности субстрата.

Наряду с «поверхностной» диффузией при адсорбционном или электрическом механизме адгезии может играть существенную роль и диффузия несущих активные группы участков макромолекул из объема адгезива к поверхности субстрата. Такая диффузия с последующим взаимодействием продиффундировавших групп с активными группами субстрата также может способствовать значительному упрочнению адгезионной связи при возрастании времени контакта.

Весьма близко к адгезии стоят явления, имеющие место при введении в полимер наполнителя. Механические свойства наполненной смеси в известной степени должны быть сходны с механическими свойствами адгезионного соединения, причем полимер в наполненной смеси, очевидно, играет роль адгезива, а наполнитель — роль субстрата. Иначе говоря, наполненная смесь является по существу весьма сложным адгезионным соединением, состоящим из множества чередующихся слоев твердого субстрата (наполнителя) и слоев (пленок) полимера. Если эта точка зрения правильна, то для усиливающего действия, так же, как и

для обеспечения хорошей адгезии, должны иметь большое значение явления диффузии у межфазной границы полимер — наполнитель, приводящие к повышению взаимодействия между обоими компонентами смеси. Нам кажется, что исследования в этом направлении могли бы дать очень много ценного для понимания механизма усиления.

В заключение укажем, что диффузия имеет большое значение при получении смесей двух или нескольких полимеров. Как известно, смеси полимеров находят широкое применение в промышленности^{101, 137-139}.

Простым перемешиванием на вальцах и иных смесительных приспособлениях трудно добиться молекулярного распределения одного полимера в другом, если даже эти полимеры термодинамически совместимы. Есть все основания считать, что образование гомогенной системы в случае взаиморастворимости полимерных компонентов достигается только в результате диффузии, а механическое перемешивание в смесительных машинах лишь способствует этому. Скорейшему образованию гомогенной системы, естественно, способствуют все факторы, ускоряющие диффузию — повышение температуры, понижение вязкости путем введения в систему растворителя и т. д.

Диффузия не только способствует образованию гомогенных систем в случае совместимых полимеров, но и обусловливает возникновение микронеоднородностей в принудительно полученных смесях термодинамически несовместимых полимеров. Как правило, такая диффузия заканчивается не полным разделением смеси на две макрофазы, а вследствие большой вязкости системы приводит к разделению смеси лишь в микрообъемах, в которых группируются сходные по своим свойствам звенья макромолекул. Подобная микрогетерогенная система остается обычно одним целым, поскольку отдельные микрообласти продолжают быть связанными друг с другом при помощи длинных молекулярных цепей¹⁴⁰.

К сожалению, о роли диффузии при смешивании полимеров или расслоении их смесей можно высказать только самые общие соображения. Количественные исследования по этому вопросу, насколько нам известно, никем еще не производились.

Значение явлений самодиффузии и взаимодиффузии для изучения свойств полимеров. В заключение нашего обзора укажем, что исследование явлений аутогезии и адгезии полимеров и связанных с ними явлений само- и взаимодиффузии может быть использовано для получения новых сведений о строении и свойствах макромолекул и о структуре высокополимеров, так как между строением и свойствами макромолекул, с одной стороны, и самодиффузией или взаимодиффузией полимеров, с другой, существует самая тесная и непосредственная связь. Поэтому изучая самодиффузию или взаимодиффузию полимеров при помощи любого из методов, о которых мы говорили в начале статьи, можно получить ценную информацию по тому или иному вопросу, связанному со свойствами макромолекул или полимера.

Методы определения самодиффузии могут быть использованы и для исследования внутреннего трения в полимерах. Преимущество этих методов по сравнению с обычными методами определения вязкости заключается в том, что при диффузии на макромолекулы не воздействует внешняя сила и они не находятся в напряженном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Josephowitz, H. Mark, Ind. Rubber World, **106**, 33 (1942).
2. С. С. Вуюцкий, Ю. Л. Марголина, Усп. химии, **18**, 449 (1949); См. также Rub. Chem. Technol., **30**, 531 (1957).

3. С. С. Воюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, М., 1960.
4. W. G. Forbes, L. A. McLeod, IRI Transactions, 34/5, 154 (1954) (перевод в сб. Химия и технология полимеров, 1959, № 4, стр. 129).
5. P. Thirion, Rev. Gen. Caout., 35, 441 (1958); перевод в сб. Химия и технология полимеров, 1959 г., № 8, стр. 113.
6. С. С. Воюцкий, В. М. Замазий, ДАН, 81, 63 (1951); Колл. журн., 15, 407 (1953); см. также Rub. Chem. Techn., 30, 544 (1957).
7. С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, ДАН, 90, 573 (1953); Колл. журн., 16, 3 (1954); См. также Rub. Chem. Techn., 30, 548 (1957).
8. Р. Беррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, 1948, стр. 148.
9. F. Bueche, W. M. Cashin, R. Debye, J. Chem. Phys., 20, 1956 (1952).
10. C. L. Raupel, L. Thomassen, L. I. Rouse, Trans. Am. Soc. Metals, 30, 313 (1942).
11. F. Bueche, J. Chem. Phys., 20, 1959 (1952).
12. С. Е. Бреслер, Г. М. Захаров, С. В. Кириллов, Высокомол. соед., 3, 1072 (1961).
13. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колл. журн., 19, 131 (1957).
14. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960, стр. 112.
15. Л. П. Морозова, Н. А. Кротова, ДАН 115, 747 (1957); Колл. журн., 20, 59 (1958).
16. Н. А. Кротова, Л. П. Морозова, сб. Исследования в области поверхностных сил, под ред. Б. В. Дерягина, Изд. АН СССР, 1961, стр. 48.
17. I. Сгоñ, G. Neveshy, Ann. d. Phys., 65, 216 (1920).
18. G. S. Park, Trans. Faraday Soc., 53, 107 (1957).
19. I. Auerbach, W. R. Miller, W. C. Kigula, S. D. Gehman, J. Polymer Sci., 28, 129 (1958).
20. F. Bueche, J. Polymer Sci., 25, 109, 243 (1957); см. также E. B. Badgley, D. C. West, J. Appl. Phys., 29, 1511 (1958).
21. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, 23, 551 (1949).
22. I. Grmek, Ztschr. Phys., 26, 137 (1924).
23. Я. И. Френкель, Статистическая физика, ч. I, ГТТИ, 1933, стр. 117.
24. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М—Л, 1945; см. также Я. И. Френкель, Собрание избранных трудов, том 3, Изд. АН СССР, М—Л, 1959.
25. Н. Еугинг, J. Chem. Phys., 3, 107 (1935).
26. С. Глестон, К. Лейдлер, Х. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, М., ИЛ, 1948.
27. Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат, М.—Л., 1947.
28. Н. Еугинг, W. Kaiztapp, J. Am. Chem. Soc., 62, 3113 (1940).
29. А. Тобольский, Р. Паузелл, Г. Эйринг, сб. 2. Химия больших молекул, ИЛ, 1948, стр. 206.
30. R. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 62, 1057, 3032 (1940).
31. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, ИЛ, М.—Л., 1952.
32. W. W. Brandt, J. Phys. Chem., 63, 1080 (1959).
33. Р. М. Васенин, Высокомол. соед., 3, 679 (1961).
34. W. F. Busse, J. M. Lambert, R. R. Verderey, J. Appl. Phys., 17, 5 (1946).
35. F. A. Long, R. J. Kokes, J. Am. Chem. Soc., 75, 2232 (1953).
36. А. Г. Белороссова, М. И. Фарберов, В. Г. Эпштейн, Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, Госхимиздат, Л., 1956, стр. 131.
37. A. Aitken, R. M. Vaggel, Trans. Faraday Soc., 51, 116 (1955).
38. D. C. Douglass, D. W. McCall, J. Phys. Chem., 62, 1102 (1958).
39. G. S. Park, J. Polymer Sci., 11, 97 (1953).
40. J. Сгалк, Там же, 11, 151 (1959).
41. R. M. Vaggel, R. R. Fergusson, Trans. Faraday Soc., 54, 989 (1958).
42. А. И. Шаповалова, С. С. Воюцкий, А. П. Писаренко, Колл. журн., 18, 485 (1956).
43. С. Н. Журков, Г. Я. Рыскин, ЖТФ, 24, 797 (1954).
44. Г. Я. Рыскин, ЖТФ, 25, 458 (1955).
45. Н. А. Гришин, С. С. Воюцкий, М. М. Гудимов, ДАН, 116, 629 (1957).
46. Н. А. Гришин, С. С. Воюцкий, Высокомол. соед., 1, 1778 (1959).
47. Н. А. Гришин, С. С. Воюцкий, Там же, 1, 1788 (1959).
48. Р. М. Васенин, Там же, 2, 851 (1960).
49. R. E. Rouse, J. Am. Chem. Soc., 69, 1068 (1947).
50. D. W. McColl, J. Polymer Sci., 26, 151 (1957).
51. С. А. Cumins, J. Roteman, Там же, 55, 683 (1961).
52. F. Grün, Rubber Chem. a. Techn., 22, 316 (1949).

53. R. Vargel, G. Skirrow, *J. Polymer Sci.*, **3**, 549 (1948).
54. G. S. Park, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 684 (1950); **47**, 1007 (1951).
55. R. J. Kokes, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6142 (1953).
56. S. Prager, F. A. Long, *Там же*, **73**, 4072 (1951).
57. S. Prager, E. Badgley, F. A. Long, *Там же*, **75**, 1255 (1953).
58. D. W. McColl, D. C. Douglass, E. W. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **30**, 771 (1959).
59. Р. М. Васенин, Высокомол. соед., **2**, 857 (1960).
60. С. А. Рейтлингер, Л. А. Панюшкина, *ЖПХ*, **12**, 886 (1939).
61. С. А. Рейтлингер, *ЖХ*, **14**, 420 (1944).
62. A. T. Hitchens, R. J. Kokes, J. L. Hoard, F. A. Long, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1232 (1952).
63. D. Brubaker, K. Kammermeyer, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1149 (1953).
64. W. W. Brandt, *J. Polymer Sci.*, **14**, 403 (1959).
65. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1057 (1940); T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2384 (1948).
66. С. С. Вуюцкий, В. Л. Вакула, В. Е. Гуль, Хэ Юнь-цзуй, сб. Исследования в области поверхностных сил, Изд. АН СССР, М., 1961.
67. В. Л. Вакула, Хэ Юнь-цзуй, В. Е. Гуль, С. С. Вуюцкий, Высокомол. соед., **2**, 638 (1960).
68. G. I. Amerongen, *J. Appl. Phys.*, **17**, 972 (1946); *J. Polymer Sci.*, **2**, 384 (1947); **5**, 307 (1950).
69. P. Mearts, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3415 (1954); *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 101 (1957); *J. Polymer Sci.*, **27**, 391 405 (1953).
70. R. M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 644 (1939).
71. С. С. Вуюцкий, В. Л. Вакула, Высокомол. соед., **2**, 51 (1960).
72. H. Mark, *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.*, **34**, 1343 (1942).
73. I. A. Sauer, R. A. Wall, N. Fushillo, A. E. Woodward, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1385 (1958).
74. D. E. Kline, I. A. Sauer, A. E. Woodward, *J. Polymer Sci.*, **22**, 455 (1956).
75. A. E. Woodward, I. A. Sauer, R. A. Wall, *J. Chem. Phys.*, **30**, 854 (1959).
76. W. P. Slichter, E. R. Mandell, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1435 (1959).
77. W. P. Slichter, *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*, Springer — Verlag, том I, стр. 35, 1958; см. также сб. перев. «Физика полимеров» под ред. М. В. Волькенштейна, ИЛ, М., 1960.
78. D. W. McColl, W. P. Slichter, *J. Polymer Sci.*, **26**, 171 (1957).
79. С. А. Павлов, И. Лорант, Научные труды МТИЛП, 1957, сб. 9, 45, 60.
80. Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, Высокомол. соед., **2**, 220, 230, 1335 (1960).
81. Н. Вепт, *J. Polymer Sci.*, **24**, 384 (1957).
82. Б. П. Штаркман, С. С. Вуюцкий, В. А. Каргин, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 61.
83. С. Н. Klute, *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 340 (1959).
84. D. Ieschke, H. A. Stuart, *Naturforsch.*, **16**, 37 (1961).
85. W. O. Baker, C. S. Fuller, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2399 (1942).
86. В. Г. Раевский, С. С. Вуюцкий, Высокомол. соед., **5**, 108 (1963).
87. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, *ЖФХ*, **23**, 530, 540, 551 (1949).
88. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, *ЖФХ*, **23**, 563 (1949).
89. Г. М. Бартенев, *ЖФХ*, **24**, 1210 (1950).
90. P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1057, 3032 (1940).
91. T. G. Fox, P. J. Flory, *Там же*, **70**, 2384 (1948).
92. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, М. — Л., 1959.
93. Ф. С. Толстухина, А. С. Новиков, Г. М. Бартенев, Вязко-текущие свойства полимеров, Госхимиздат, М., 1957.
94. Ф. Бильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, ИЛ, М., 1958.
95. С. А. Гликман, Введение в физическую химию высокополимеров, Изд. Саратовского ун-та, 1959.
96. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **14**, 51 (1946).
97. P. E. Rouse, *J. Chem. Phys. Japan*, **10**, 804 (1955).
98. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **24**, 269 (1956).
99. M. Mooney, *J. Polymer Sci.*, **34**, 599 (1959).
100. И. И. Жуков, С. Л. Талмуд, Колл. журн., **1**, 5 (1935), см. также Журнал резиновой промышл., 1935, № 12, стр. 1005.
101. Ф. Ф. Кошелев, Н. С. Климов, Общая технология резины, Госхимиздат, М., 1958, стр. 289, 290.
102. Б. А. Догадкин, Физико-химические факторы прочности связи в многослойных резиновых изделиях. Сб. «Прочность связи между элементами резино-тканевых

- многослойных изделий в производстве и эксплуатации», Госхимиздат, М., 1956, стр. 16.
103. А. Г. Белороссова, М. И. Фарберов, В. Г. Эпштейн, Алкилфеноло-альдегидные смолы как повысители клейкости синтетических каучуков, Там же, стр. 131.
104. Б. А. Догадкин, И. И. Эйтингон, З. Н. Тарасова, М. К. Хромов, Каучук и резина, 1958, № 7, стр. 5.
105. Р. Ф. Локшин, Пластические массы, 1961, № 9, стр. 30.
106. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, С. А. Аржаков, ДАН, 120, 1062 (1958).
107. С. А. Аржаков, Е. Е. Рылов, Б. П. Штаркман, Высокомол. соед., 1, 1351, 1357 (1959).
108. R. E. Dillon, L. A. Matheson, E. B. Bradford, J. Coll. Sci., 6, 108 (1951).
109. W. A. Henson, D. A. Taber, E. B. Bradford, Ind. Eng. Chem., 45, 735 (1953).
110. G. L. Brown, J. Polymer Sci., 22, 423 (1956).
111. S. S. Vooyutskii, Там же, 32, 528 (1958).
112. С. С. Воюцкий, Е. М. Дзядель, Колл. журн., 6, 717 (1940).
113. С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, Там же, 14, 77 (1952); 14, 314 (1952); 15, 2 (1953).
114. Б. В. Штарх, С. С. Воюцкий, Научно-исслед. труды, ЦНИКЗ, Гизлэгпром, сб. IV, 1952, стр. 52; сб. V, 1953, стр. 67.
115. С. С. Воюцкий, Д. М. Сандомирский, Н. М. Фодиман, Р. М. Панич, З. М. Устинова, Колл. журн., 21, 552 (1959); 22, 145 (1960).
116. С. С. Воюцкий, Б. В. Штарх, Физико-химия процессов образования пленок из дисперсий высокополимеров, Гизлэгпром, М., 1954.
117. А. М. Савинкова, С. С. Воюцкий, В. В. Черная, Каучук и резина, 1960, № 6, 34.
118. С. С. Воюцкий, А. И. Шаповалова, А. П. Писаренко, ДАН, 105, 1000 (1955).
119. С. С. Воюцкий, А. И. Шаповалова, А. П. Писаренко, Колл. журн., 19, 274 (1957).
120. С. С. Воюцкий, Каучук и резина, 1957, № 7, стр. 23.
121. С. С. Воюцкий, Высокомол. соед., 1, 230 (1959).
122. С. С. Воюцкий, Легкая промышл., 1953, № 1, 42.
123. Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, А. И. Медведева, Колл. журн., 18, 4 (1956).
124. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Воюцкий, ДАН, 95, 93 (1954); Колл. журн., 17, 3 (1955).
125. Б. А. Догадкин, В. Н. Кулезнев, З. Н. Тарасова, Колл. журн., 20, 43 (1958).
126. В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, Высокомол. соед., 1, 149 (1959).
127. В. Л. Вакула, И. А. Туторский, Н. И. Смелая, З. Смелый, С. С. Воюцкий, Там же, 3, 775 (1961).
128. С. С. Воюцкий, В. Л. Вакула, Усп. химии, 28, 701 (1959).
129. С. L. Weidner, G. I. Scocke, Rub. Chem. a. Techn., 33, 1323 (1960).
130. Г. А. Патрикеев, сб. Прочность связей между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, Госхимиздат, Л., 1956, стр. 78.
131. С. С. Воюцкий, В. Е. Гуль, Чжан Ин-си, В. Л. Вакула, Высокомол. соед., 4, 285, 294 (1962).
132. А. Я. Королев, Клей и склеивание, Оборонгиз, М., 1960, стр. 35.
133. Н. А. Реггу, Symp. «Adhesion and Adhesives», Clark, Savage, Rutzler, Eds., Wiley, N. Y., 1954.
134. Л. П. Морозова, Н. А. Кротова, Колл. журн., 20, 59 (1958).
135. D. Taylor, J. Rutzler, Ind. Eng. Chem., 50, 928 (1958).
136. Д. Ратцлер, сб. Химия и технология полимеров, 1960, № 10, стр. 138; № 11, стр. 134.
137. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Колл. журн., 18, 257 (1956).
138. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Химическая промышл., 1957, № 3, 25.
139. В. И. Алексеенко, Легкая промышл., 1958, № 6, 18.
140. Е. Е. Рылов, В. Л. Карпов, ЖФХ, 27, 579 (1953).