

УДК 678-13:532.72

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ДИБУТИЛФТАЛАТА
В СОПОЛИМЕРАХ ВИНИЛХЛОРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ**

*A. E. Чалых, B. И. Коробко, P. M. Васенин,
A. Г. Кронман, B. И. Федосеев, M. A. Чекушина*

В системах гомополимер — растворитель в широкой области изменения составов определено влияние различных факторов на величину коэффициента диффузии и «кажущейся» энергии активации [1—6]. Представляет интерес выяснить общность установленных зависимостей для полимеров с более сложным химическим составом макромолекул. С этой целью была исследована диффузия дибутилфталата (ДБФ) в сополимерах винилхлорида с винилацетатом, в нефракционированных поливинилхлориде (ПВХ) и поливинилацетате (ПВА).

Экспериментальная часть

Синтез сополимеров и гомополимеров осуществляли суспензионным методом. Эмульгирующей системой служила смесь стиромалеината натрия (0,04% от веса водной фазы) и поливинилового спирта (0,02% от веса водной фазы). В качестве инициатора использовали перекись бензоила (0,2% от суммарного веса мономеров). Соотношение водной и мономерной фаз составляло 1,5 : 1,0. Полимеризацию проводили при 50—70° и заканчивали после падения давления до 3 атм. Полученные продукты многократно промывали водой и сушили при 50—55°. Характеристики сополимеров представлены в табл. 1.

Таблица 1
Характеристики полимеров *

Наименование образца	Состав сополимера		Абсолютная вязкость 1%-ного рас- твора в ди- хлорэтане	Температура стеклования, °C
	ВХ, вес. %	ВА, вес. %		
ПВХ	100	—	1,40	76
Сополимер 1	88,7	11,3	1,30	60
» 2	82,3	17,7	1,27	54
» 3	77,5	22,5	1,24	51
» 4	71,5	28,5	1,24	50
» 5	46,7	53,3	1,32	48
» 6	39,3	60,7	1,43	41
ПВА	—	100	2,8	31

* ВА — винилацетат, ВХ — винилхлорид; температуру стеклования определяли на динамометрических весах.

Пленки полимеров получали из 5%-ного раствора в дихлорэтане испарением растворителя на поверхности ртути. Перед опытом образцы длительное время вакуумировали при комнатной температуре. ДБФ очищали перегонкой в вакууме, n_D^{20} 1,49254.

Диффузию изучали интерференционным микрометодом [7]. Образцы для исследования готовили описанным ранее способом [2]. Коэффициенты взаимодиффузии D_v

рассчитывали из кривых распределения концентрации по расстоянию методом Матано — Больцмана. Связь между показателем преломления и составом для всех исследованных бинарных систем в исследованном диапазоне температур (20—110°) линейна.

Результаты и их обсуждение

Состав системы. На рис. 1 представлены зависимости коэффициента взаимодиффузии от состава бинарных систем полимер — пластификатор. Общий характер для всех этих систем одинаков. При повышенных температурах, как и в ранее исследованных системах полимер — растворитель, коэффициент взаимодиффузии изменяется с составом по кривой с макси-

мумом, положение которого изменяется с температурой и составом сополимера. С понижением температуры и уменьшением содержания звеньев ВА в сополимере высота максимума

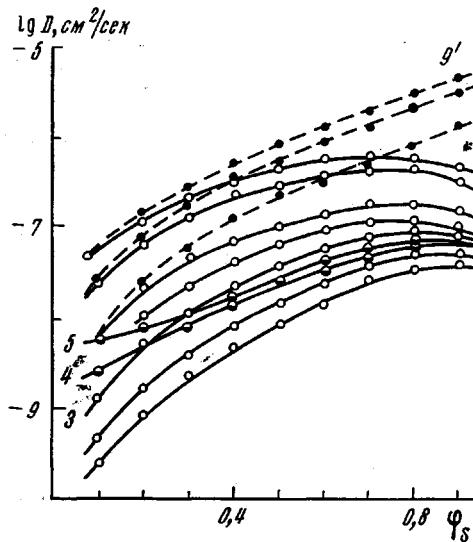


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость коэффициента взаимодиффузии (1—9) и одностороннего коэффициента диффузии (7'—9') от состава систем:
1 — ДБФ — ПВХ; 2 — ДБФ — сополимер 1; 3 — ДБФ — сополимер 3; 4 — ДБФ — сополимер 4;
5 — ДБФ — ПВА; 6 — ДБФ — сополимер 4; 58°, система ДБФ — сополимер 4 при температурах: 7 — 67; 8 — 97; 9 — 110°

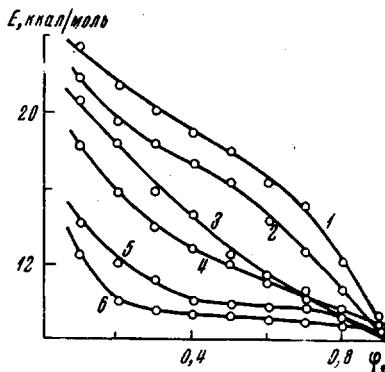


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость кажущейся энергии активации от состава систем:

1 — ДБФ — ПВХ; 2 — ДБФ — сополимер 1; 3 — ДБФ — сополимер 3; 4 — ДБФ — сополимер 4; 5 — ДБФ — сополимер 5; 6 — ДБФ — ПВА

уменьшается и он смещается в сторону ординаты пластификатора. При $T \leq 40^\circ$ коэффициент D_v изменяется с ϕ_s по монотонной кривой. Коэффициенты взаимодиффузии, экстраполированные к $\phi_s = 0$, для изученных полимеров имеют величину $10^{-9}—10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$, а к $\phi_s = 10^{-8}—10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Односторонний коэффициент диффузии D_v , характеризующий индивидуальную подвижность пластификатора в бинарной системе, увеличивается с повышением концентрации ДБФ по выпуклой кривой (рис. 1). При небольшом содержании пластификатора он совпадает с D_v , а при $\phi_s = 1$ экстраполируется к коэффициенту самодиффузии D_v^* чистого пластификатора. Для некоторых систем экстраполированное значение коэффициента односторонней диффузии меньше D_v^* ДБФ. По мере повышения температуры в одних системах эти различия увеличиваются (при содержании звеньев ВА в сополимере более 30%), а в других — уменьшаются.

«Кажущаяся» энергия активации диффузии, рассчитанная по тангенсу угла наклона экспериментальных прямых в координатах $\lg D — 1/T$, °К, зависит от состава бинарной системы (рис. 2). Для большинства систем она уменьшается с увеличением содержания пластификатора и экстраполируется при $\phi_s = 1$ к энергии активации самодиффузии чистого ДБФ.

Опытные данные удовлетворительно описываются уравнением Фуджиты [8]

$$\ln \frac{D}{D_0} = \frac{B \cdot \beta \cdot \varphi_s}{\psi^2(O.T) + \beta \psi(O.T) \varphi_s}, \quad (1)$$

где D и D_0 — коэффициенты диффузии пластификатора при φ_s и $\varphi_s = 0$ соответственно, $\psi(O.T)$ — доля свободного объема полимера при $\varphi_s = 0$ и температуре $T, ^\circ\text{K}$; B — постоянная, $\beta = \psi_s(T) - \psi(O.T)$, где $\psi_s(T)$ — доля свободного объема чистого пластификатора. $\psi_s(T)$ ДБФ была рассчитана по температурной зависимости вязкости пластификатора [9] с помощью уравнения Дулитла [10]. Рассчитанные для некоторых систем значения постоянных уравнения (1) приведены в табл. 2.

Таблица 2
Постоянные уравнения (1) для систем полимер — ДБФ

Полимер	Температура, $^\circ\text{C}$	$\psi(O.T)$	β	B	$-\lg D_0, \text{см}^2/\text{сек}$
ПВХ	76	0,029	0,083	0,50	9,7
	86	0,037	0,077	0,55	9,3
	97	0,042	0,074	0,57	8,6
	110	0,051	0,070	0,55	8,2
Сополимер 1	76	0,039	0,072	0,57	9,1
	86	0,042	0,071	0,55	8,8
	97	0,048	0,068	0,56	8,3
	110	0,059	0,062	0,64	7,9
» 4	58	0,032	0,070	0,46	9,2
	68	0,036	0,072	0,42	8,8
	97	0,045	0,071	0,56	7,9
	110	0,062	0,058	0,65	7,5
» 5	58	0,036	0,071	0,40	9,1
	86	0,052	0,064	0,52	8,0
ПВА	38	0,028	0,064	0,34	9,0
	20	0,019	0,064	0,29	10,4

Величина свободного объема и постоянной β , характеризующей вклад пластификатора в увеличение свободного объема, зависят от природы полимера и температуры. Наибольшая величина свободного объема при постоянной температуре в ПВА, наименьшая — в ПВХ, сополимеры занимают промежуточное положение. Это связано с разницей в температурах стеклования полимеров. С повышением температуры и увеличением содержания звеньев ВА в сополимере доля свободного объема увеличивается. При температуре стеклования доля свободного объема гомо- и сополимеров приблизительно одинакова и равна $0,026 \pm 0,003$.

Состав сополимера. Чтобы оценить изменение свойств диффузионной среды, вызванное заменой одних химических групп полимерной молекулы другими, мы использовали односторонние коэффициенты диффузии ДБФ, экстраполированные к нулевому содержанию низкомолекулярного компонента. Такая обработка экспериментальных данных позволяет при интерпретации результатов не учитывать термодинамическую неидеальность систем и вязкость низкомолекулярного компонента.

Как видно из представленных на рис. 3, *a* данных, с увеличением содержания ВА в составе сополимера коэффициент диффузии ДБФ монотонно возрастает по выпуклой кривой и экстраполируется при $\varphi_{VA} = 1$ к величине $10^{-8} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$, близкой к коэффициенту диффузии пластификатора в ПВА, а при $\varphi_{VA} = 0$ — к величине $10^{-11} - 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, близкой к коэффициенту диффузии ДБФ в ПВХ. С повышением температуры и изменением содержания пластификатора в системе (не более 0,3 об. долей) характер зависимости не претерпевает существенных изменений.

«Кажущаяся» энергия активации диффузии также зависит от состава сополимера: она экспоненциально уменьшается с увеличением содержания ВА и экстраполируется при $\varphi_{BA} = 1$ и $\varphi_{BA} = 0$ к значениям энергии активации диффузии пластификатора в соответствующих гомополимерах (рис. 3, б). Очевидно, что введение в макромолекулу ПВХ звеньев ВА приводит к увеличению среднего расстояния между цепями и ослаблению межмолекулярного взаимодействия.

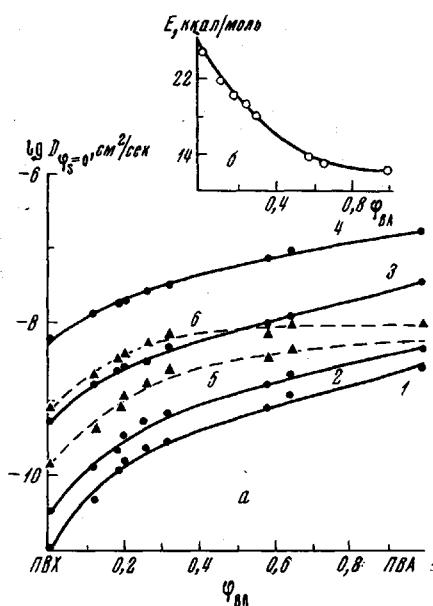


Рис. 3. Зависимость односторонних коэффициентов диффузии ДБФ, экстраполированных к нулевому содержанию пластификатора (1–4), при содержании пластификатора 0,1 (5) и 0,2 (6) об. доли ДБФ от состава сополимера ВХ с ВА; φ_{BA} об. доля: 1 – 48; 2 – 58; 3 – 86; 4 – 110; 5 и 6 – 58° (а); зависимости кажущейся энергии активации от состава сополимера (б)

Изменения в химическом составе цепи находят свое отражение в снижении температуры стеклования полимера (от 76° для ПВХ до 30° для ПВА), увеличении удельного объема (от $v_{ud} = 0,706 \text{ см}^3/\text{г}$ для ПВХ до $v_{ud} = 0,839 \text{ см}^3/\text{г}$ для ПВА), изменении скорости диффузии пластификатора, которые можно отнести за счет повышения подвижности сегментов макромолекул и увеличения свободного объема.

Влияние изменения свободного объема, обусловленное заменой в полимере одних функциональных групп другими, на локальный коэффициент трения [11, 12] можно описать соотношением $\lg \zeta(i) - \lg \zeta(1) =$

$$= \frac{B}{2,303} \left(\frac{1}{\psi(i)} - \frac{1}{\psi(1)} \right), \quad (2)$$

где $\zeta(i)$ и $\zeta(1)$ – локальные коэффициенты трения i -го сополимера и гомополимера (1) (ПВХ в нашем случае), $\psi(i)$ и $\psi(1)$ – доля свободного объема i -го сополимера и гомополимера при температуре T и $\varphi_s = 0$, соответственно (сравнение производится при постоянной температуре).

Локальный коэффициент трения

близок к трансляционному коэффициенту трения [11], который, в свою очередь, связан с коэффициентом самодиффузии растворителя в полимере соотношением $\zeta = kT/D^*$ [11]. Так как при $\varphi_s = 0$ $D^* = D_0$ [12], уравнение (2) можно переписать в виде

$$\Delta \lg D_{1i} \equiv \lg D_0(1) - \lg D_0(i) = \frac{B}{2,303} \left(\frac{1}{\psi(i)} - \frac{1}{\psi(1)} \right), \quad (3)$$

где $D_0(i)$ и $D_0(1)$ – односторонние коэффициенты диффузии пластификатора в i -м сополимере и гомополимере при $\varphi_s = 0$ соответственно.

Если при введении звеньев ВА не происходит изменения суммарного объема, то доля свободного объема сополимера определится выражением

$$\psi(i) = \psi(1) + \beta' \cdot \varphi_{BA}, \quad (4)$$

где $\beta' = \psi(2) - \psi(1)$, φ_{BA} – концентрация звеньев (объемные доли), $\psi(2)$ – доля свободного объема гомополимера (2) – ПВА. Так как $\psi(2) > \psi(1)$, то введение звеньев ВА в цепь ПВХ приводит к увеличению свободного объема системы. Из сопоставления уравнений (3) и (4) и условия $D_0(i) = D_0(1)$ при $\varphi_{BA} = 0$ и $D_0(i) = D_0(2)$ при $\varphi_{BA} = 1$ получаем

$$\frac{\Delta \lg D_{1i}}{\Delta \lg D_{12}} \equiv \frac{\lg D_0(1) - \lg D_0(i)}{\lg D_0(1) - \lg D_0(2)} = \frac{\psi(2) \cdot \varphi_{BA}}{\psi(1) + \beta' \cdot \varphi_{BA}} \quad (5)$$

На рис. 4 в координатах, соответствующих линейной форме уравнения (5),

$$\varphi_{\text{BA}} \frac{\Delta \lg D_{12}}{\Delta \lg D_{11}} = \frac{\psi(1)}{\psi(2)} + \frac{\beta'}{\psi(2)} \cdot \varphi_{\text{BA}} \quad (6)$$

представлена часть экспериментальных данных. Экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямые. Определенное по этим данным отношение долей свободных объемов гомополимеров $\psi(1)/\psi(2)$ находится в удовлетворительном согласии с той же величиной, рассчитанной аналитически по температурной зависимости свободных объемов гомополимеров [11]

Температура, °С	86	97	110
$\psi(1)/\psi(2)$ (экспериментальные)	0,56	0,59	0,61
$\psi(1)/\psi(2)$ (расчетные)	0,58	0,60	0,63

Изменение одностороннего коэффициента диффузии пластификатора с концентрацией звеньев ВА в составе сополимера также удовлетворительно описывается уравнением [5]

$$\frac{\Delta \lg D_{11}}{\Delta \lg D_{12}} = \frac{1 - e^{-\gamma \varphi_{\text{VA}}}}{1 - e^{-\gamma}}, \quad (7)$$

где γ — эмпирический параметр, учитывающий изменение энергии образования микрополости с составом сополимера. Для исследованных систем $\gamma = 0,2$.

Удовлетворительно описы-

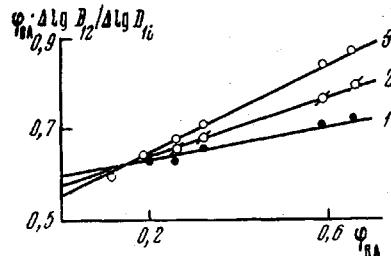


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии ДБФ от состава сополимера в координатах, соответствующих уравнению (6): 1 — 110; 2 — 97 и 3 — 86°

Рис. 5. Температурная зависимость коэффициентов диффузии ДБФ: 1 — ПВХ; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 4; 5 — 5; 6 — ПВА (a) и зависимость $\lg D$ от приведенной температуры $T - T_c$ (6)

вает опытные данные эмпирическая функция

$$\frac{1}{\lg D_0(i)} = \frac{\omega_2}{\lg D_0(2)} + \frac{\omega_1}{\lg D_0(1)}, \quad (8)$$

где ω_2 и ω_1 — концентрации звеньев ВА и ВХ соответственно.

Уравнения (5) — (8) могут быть использованы также для описания зависимости скорости диффузии растворителя от состава сополимера, пластифицированного низкомолекулярным веществом. В этом случае величи-

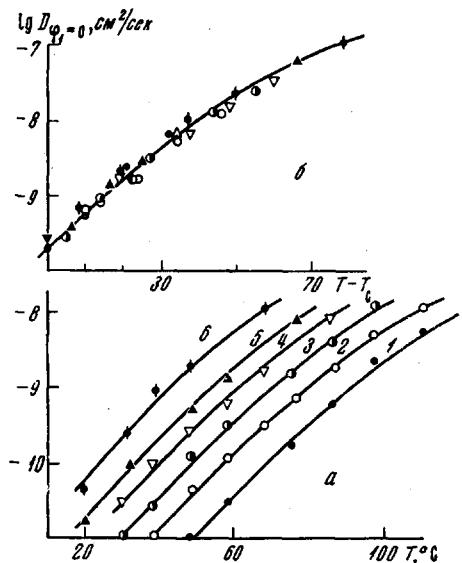


Рис. 5

ны, входящие в уравнения, имеют следующие значения: D_{Φ_s} (1), D_{Φ_s} (2) и $D_{\Phi_s}(i)$ — односторонние коэффициенты диффузии в пластифицированных гомополимерах и сополимере i -го состава при Φ_s .

Коэффициенты диффузии при температуре приведения. На рис. 5 представлены зависимости односторонних коэффициентов диффузии ДБФ от температуры для ряда исследованных гомо- и сополимеров. Интересно отметить, что все эти кривые одинаковы. В этом легко убедиться, если их перемещать вдоль оси температур так, чтобы температуры стеклования T_c полимеров совпали. Односторонние коэффициенты диффузии пластификатора после их приведения к одной характеристической температуре (T_c) независимо от химической природы полимеров совпадают друг с другом в пределах ошибки эксперимента (рис. 5, б). По существу такие же результаты ранее были получены для целого ряда эластомеров [13]. Таким образом, для аморфных полимеров, приведенных к соответственным температурам, можно говорить не только об эквивалентности их механических и электрических свойств [11, 14, 15], но и об эквивалентности их диффузионных свойств *.

Связь между скоростью диффузии пластификатора и температурой приведения (T_c) в исследованных полимерах в аналитической форме можно установить из теории свободного объема полимеров [11, 14, 15]

$$\lg D(T) - \lg D(T_c) = \frac{B}{2,303\psi(T_c)} \cdot \frac{T - T_c}{\psi(T_c)/\kappa + T - T_c}, \quad (9)$$

где $D(T_c)$ и $D(T)$ — коэффициенты диффузии пластификатора при температурах T_c и T , соответственно, $\psi(T_c)$ — свободный объем полимера при T_c , κ — разность температурных коэффициентов расширения полимера ниже и выше T_c . Рассчитанные по экспериментальным данным постоянные уравнения (9)

$$\psi(T_c) = 0,027 \pm 0,003, \kappa = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$$

находятся в удовлетворительном согласии с результатами, полученными для других полимеров [11].

Выводы

1. Интерференционным микрометодом исследована диффузия дибутилфталата (ДБФ) в сополимерах винилхлорида (ВХ) с винилакетатом (ВА) различного состава. Показано, что общие закономерности диффузии в этих системах подобны полученным ранее для систем гомополимер — растворитель.

2. С изменением содержания звеньев ВА в сополимере коэффициент диффузии изменяется и экстраполируется к коэффициентам диффузии соответствующих гомополимеров. Для описания изменения свойств диффузионной среды, вызванного заменой одних химических групп макромолекулы на другие, предложен ряд уравнений, удовлетворительно описывающих экспериментальные данные.

3. Исследована зависимость коэффициента диффузии от температуры стеклования полимеров. Показано, что коэффициенты диффузии ДБФ после их приведения к одной характеристической температуре (T_c) имеют одно и то же значение, независимо от химической природы полимера.

Московский технологический институт легкой промышленности
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
3 XI 1969

* Имеются в виду свойства полимера, характеризующие его как диффузионную среду.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 7, 586, 1965.
2. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 1908, 1966.
3. В. К. Громов, А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., 7, 2117, 1965.
4. С. П. Орлова, Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., А9, 1739, 1967.
5. Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 2, 851, 1960.
6. G. Rehage, O. Ernst, Kolloid-Z. und Z. fur Polymer, 197, 64, 1964.
7. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научные труды МТИЛП, 30, 1965, 200.
8. H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsumoto, Trans. Faraday Soc., 56, 424, 1960.
9. К. Тиниус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964, стр. 738.
10. A. K. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1471, 1951; 23, 236, 1952.
11. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
12. H. Fujita, A. Kishimoto, J. Colloid. Sci., 13, 418, 1958.
13. Г. М. Бартенев, С. А. Рейтлингер, Б. Е. Рубинштейн, Ж. физ. химии, 30, 532, 1956.
14. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964.
15. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.

INVESTIGATION OF DIBUTYLPHthalATE DIFFUSION INTO COPOLYMERS OF VINYLCHLORIDE AND VINYLACETATE

*A. E. Chalykh, V. I. Korobko, R. M. Vasenin, A. G. Kronman,
B. I. Fedoseev, M. A. Chekushina*

Summary

By mikrointerference the diffusion of dibutylphthalate into copolymers of vinylchloride and vinylacetate of different composition was studied. It was shown that there are similar regularities during diffusion in these systems as in the earlier studied homopolymer-solution system. It was established that by increasing the vinylacetate content in the copolymer, the diffusion coefficients change and extrapolate to the diffusion coefficients of the corresponding homopolymers. An equition was suggested for describing the changes in property of diffusion media, brought about by the changing of one chemical group in the macromolecule by another. This equition describes the experimental data satisfactorily. The dependence of the diffusion coefficients on the glass transition temperature of the polymers was studied. It was shown that the diffusion coefficient of dibutylphthalate after heating them to a certain temperature, have the same value regardless of the chemical nature of the polymer.