

УДК 541.64:532.77

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ МОНОМЕРОВ АКРИЛОВОГО РЯДА  
В ПОЛИВИНИЛХЛОРИД**

*А. Е. Чалых, А. Г. Кронман, Б. И. Федосеев,  
М. А. Чекушина*

Изучена диффузия мономеров акрилового ряда в ПВХ, установлена закономерность этого процесса, а также взаимосвязь между коэффициентами диффузии акриловых мономеров и их химическим строением.

Привитые сополимеры, синтезированные на основе поливинилхлорида (ПВХ) и полиакрилатов, отличаются улучшенной по сравнению с ПВХ перерабатываемостью и позволяют получать на их основе изделия с хорошими декоративными свойствами, высокой эластичностью и стойкостью к динамическим нагрузкам [1]. Однако для получения полимеров с необходимым комплексом показателей и умения регулировать свойства продуктов реакции необходимо найти оптимальные режимы привитой сополимеризации ПВХ с мономерами акрилового ряда. Выбор условий осуществления прививки определяется процессами диффузии мономеров в модифицируемый полимер. Этому вопросу до последнего времени практически не уделялось внимания; имеются лишь единичные работы [2–4], указывающие на важность учета диффузии для большинства протекающих в гетерогенной среде реакций прививки, так как скорость последних обусловлена скоростью диффузии мономеров в полимер.

Цель данной работы — детальное изучение диффузии мономеров акрилового ряда в ПВХ, установление закономерностей этого процесса, а также взаимосвязи между коэффициентами диффузии акриловых мономеров и их строением.

**Объекты и методы исследования**

Объектами исследования служили нефракционированный ПВХ марки С-65 и различные эфиры акриловой и метакриловой кислот: метилакрилат (МА), этилакрилат (ЭА), пропилакрилат (ПА), бутилакрилат (БА), метилметакрилат (ММА), этилметакрилат (ЭМА), бутилметакрилат (БМА) и 2-этилгексилакрилат (ЭГА), а также акриловая (АК) и метакриловая (МАК) кислоты (мономеры марки ч.д.а. с содержанием гидрохинона не >0,05 вес. %). Предварительными экспериментами показано, что введение в мономеры гидрохинона практически не приводит к изменению их коэффициентов диффузии.

Диффузию мономеров в ПВХ исследовали интерференционным микрометодом [5, 6]. Пленки ПВХ толщиной 100–120 мкм готовили из 5%-ных растворов в циклогексаноне на поверхности ртути и перед проведением опыта тщательно очищали от следов растворителя длительным обезжаживанием в вакууме (содержание циклогексанона в пленке не превышало 0,02 вес. %). Методика подготовки образцов, проведения измерений и обработки интерферограмм не отличалась от ранее описанных [6, 7]. Связь между показателем преломления и концентрацией находили, измеряя на стандартном рефрактометре ИРФ-22 показатель преломления различных по составу образцов ПВХ, насыщенных до равновесного состояния мономерами. Расчет коэффициентов диффузии по кривым распределения концентрации по расстоянию проводили методом Матано — Больцмана [7].

Все измерения выполнены в интервале температур 40–90° в области концентраций, соответствующих объемной доле мономера 0,05–0,6.

## Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости коэффициентов диффузии от состава исследованных систем. Можно видеть, что характер изменения коэффициентов взаимодиффузии  $D_v$  и относительных коэффициентов диф-

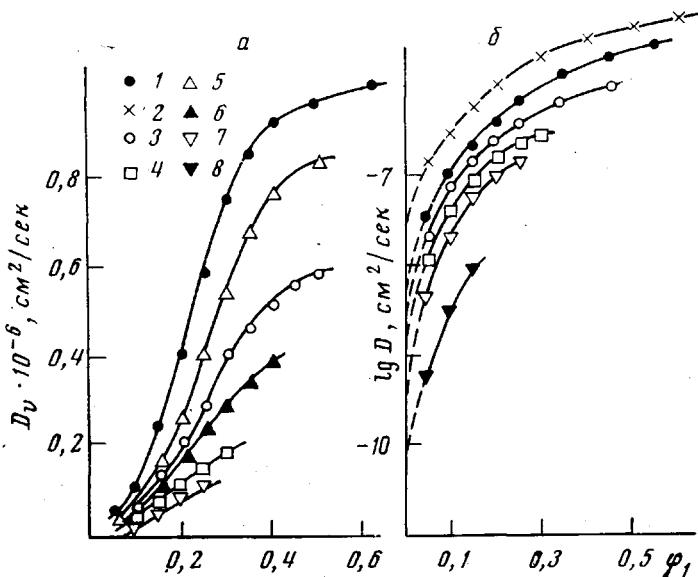


Рис. 1. Зависимость коэффициентов взаимодиффузии (а) и само-  
диффузии (б) от состава систем ПВХ — акриловые мономеры:  
1, 2 — МА, 3 — ЭА, 4 — БА, 5 — ММА, 6 — ЭМА, 7 — ВМА, 8 — ЭГА  
(1, 3, 8 при 60, 2 — 80°)

фузии  $D$ , характеризующих индивидуальную подвижность молекул мономера в бинарной системе

$$D = D_v (1 - \varphi_1)^{-1} \quad (1)$$

одинаков:  $D$  увеличиваются по мере повышения концентрации мономера по выпуклым кривым. Общее изменение  $D$  в исследованной области составов составляет три десятичных порядка. Коэффициенты диффузии, экстраполированные в координатах

$\frac{\varphi_1}{\lg D - \lg D(0)}$  к  $\varphi_1 \rightarrow 0$ , имеют величину  $10^{-10} - 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ . Наибольшее изменение  $D$  наблюдается в области составов, близких к чистому полимеру  $0 < \varphi_1 < 0.2$ .

По температурной зависимости коэффициентов диффузии, которая в координатах  $\lg D - 1/T$  линейна, определена «кажущаяся» энергия активации диффузии  $E$ . Из рис. 2 можно видеть, что  $E$  зависит от состава и природы мономеров: чем больше содержание мономера, тем меньше  $E$ . Для эфиров МАК  $E$  несколько выше, чем для эфиров АК. С увеличением размеров углеводородного радикала  $E$ , как правило, возрастает.

Опытные данные по концентрационной зависимости  $D(\varphi_1)$  удовлетворительно описываются уравнением Фуджиты [8], сле-

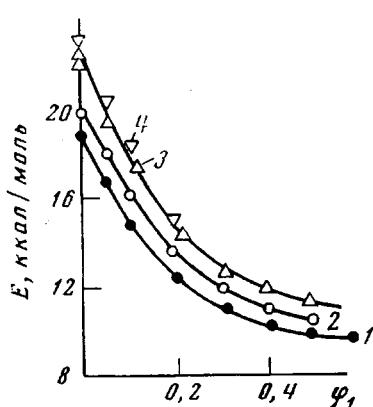


Рис. 2. Зависимость энергии активации диффузии от состава систем ПВХ — акриловые мономеры: 1 — МА, 2 — БА, 3 — ММА, 4 — ВМА

дующим из представлений теории свободного объема

$$\lg \frac{D}{D(0)} = \frac{B}{2,3f(0)} \cdot \frac{\beta\varphi_1}{f(0) + \beta\varphi_1}, \quad (2)$$

где  $D, D(0)$  — коэффициенты диффузии мономеров при  $\varphi_1$  и  $\varphi_1=0$  соответственно;  $f(0)$  — доля свободного объема полимера при  $\varphi_1=0, \beta=f(1)-f(0)$ ;  $f(1)$  — доля свободного объема мономера. Рассчитанные по экспериментальным данным значения параметров  $B, \beta$  и  $f(0)$  уравнения (2) представлены в табл. 1. Значение  $B$  и  $\beta$  было рассчитано, принимая, что  $f(0)$  при  $T \leq T_c$  равен  $f_c=0,025$ , а температура стеклования ПВХ  $T_c \approx 80^\circ$ . Как видно из табл. 1, параметры уравнения Фуджиты не зависят от природы и размера диффундирующей молекулы мономера и незначительно изменяются с температурой для всех исследованных систем.

Таблица 1  
Постоянные уравнения Фуджиты для систем ПВХ — мономеры

Мономер	$T, ^\circ\text{C}$	$f(0)/B$	$f(0)/\beta$	$B$	$\beta$	$\lg D(0), \text{см}^2/\text{сек}$
МА	60	0,13	0,140	0,19	0,178	-8,22
	80	0,15	0,130	0,17	0,192	-7,68
ЭА	60	0,134	0,125	0,19	0,178	-8,42
	80	0,14	0,130	0,18	0,192	-7,96
БА	60	0,156	0,056	0,16	0,45	-9,13
	80	0,161	0,062	0,166	0,40	-8,55
ММА	60	0,14	0,084	0,18	0,30	-8,52
	80	0,15	0,120	0,17	0,21	-7,70
БМА	60	0,139	0,083	0,18	0,30	-9,34
	80	0,145	0,084	0,17	0,30	-8,94

Для обсуждения влияния природы мономера на скорость его диффузии в ПВХ использованы предельные значения коэффициентов диффузии  $D(0)$ , которые являются наиболее характерными величинами и позволяют сравнивать диффузионную способность эфиров АК и МАК, не учитывая термодинамическую неидеальность систем и вязкость низкомолекулярного компонента [6].

На рис. 3 представлены данные по диффузии акриловых мономеров в ПВХ в зависимости от массы диффундирующих молекул в координатах уравнения

$$D(0)=KM^{-b} \quad (3)$$

где  $K$  и  $b$  — постоянные. Можно видеть, что корреляция между  $D(0)$  и  $M$  удовлетворительна только для веществ гомологов. Так, для эфиров АК  $K=1,26, b=4,3$ , а для эфиров МАК  $K=17,5, b=5,5$ . Для веществ, принадлежащих к различным классам и обладающих различной структурой, наблюдается лишь тенденция к уменьшению  $D(0)$  с увеличением молекулярной массы диффундирующего компонента. Тот факт, что молекулы при одинаковом молекулярном весе (например, ЭА и MMA) имеют различные коэффициенты диффузии, свидетельствует о большой роли структуры диффундирующей молекулы.

В лучшей корреляции с  $D$  находится величина мольного объема диффундирующего вещества ( $v$ ), они связаны между собой функцией (рис. 3)

$$D(0)=C \exp(-\gamma v) \quad (4)$$

где  $C$  и  $\gamma$  постоянные. Для исследованных систем  $C=2 \cdot 10^7$  и  $\gamma=0,04$ . Следует отметить, что с изменением температуры угол наклона прямых не

изменяется, тогда как с увеличением концентрации мономера  $\gamma$  уменьшается, так, при  $\varphi_1=0,1 \gamma=0,02$ .

Более широкие возможности при рассмотрении влияния размеров и формы диффундирующих молекул на скорость их диффузии в полимерах и при расчете  $D(0)$  открывают выдвинутые в работах [6, 9] представления о двух типах сопротивления — «боковом» и «лобовом», которые испытывает молекула, диффундирующую под влиянием градиента концентрации. «Боковое» сопротивление определяется количеством движения, которое передает диффундирующую молекулу окружающей среде; оно зависит от величины взаимодействия молекул среды с диффундирующими молекулой и в первом приближении пропорционально массе молекулы. «Лобовое» сопротивление связано с необходимостью раздвигать молекулы диффузионной среды для образования щели нужного размера; это сопротивление, с одной стороны, пропорционально минимальному поперечному сечению диффундирующей молекулы, с другой — зависит от межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами среды и ее сжимаемости.

Как показано в работах [6, 9, 10], соотношения между  $D$  и параметрами молекул, следующие из такого рассмотрения процесса движения диффундирующей молекулы, удовлетворительно описывают диффузию предельных и непредельных углеводородов в полипропилене и эластомерах, спиртов в полиамиде и поливинилацетате. Нами предпринята попытка использовать одно из этих соотношений \*

$$D = \frac{D_1(2n - q)}{\sigma^\alpha n(2n - 2q)}, \quad (5)$$

где  $D_1$  — коэффициент диффузии первого члена гомологического ряда,  $n$  — число атомов углерода в диффундирующей молекуле,  $q$  — число кратных связей,  $\sigma$  — относительное увеличение площади поперечного сечения молекулы в сравнении с первым членом гомологического ряда,  $\alpha$  — эмпирическая постоянная для определения коэффициентов диффузии эфиров АК и МАК. При расчете использовали в качестве  $D_1$  — коэффициент диффузии метана в ПВХ  $D_1^{60^\circ} = 4,8 \cdot 10^{-8}$ , карбонильный и эфирный кислород приравнивали, как кинетические единицы, соответственно метильной группе и атому углерода. При расчете значений  $\sigma$  были использованы данные о геометрических размерах атомных групп, а также сравнительное определение сечения моделей молекул. Расчеты показывают, что поперечное сечение молекул АК в 1,15 раза больше минимального сечения молекулы *n*-парафина, а молекулы МАК — в 1,5 раза;  $\sigma$  для эфиров АК — 1,5, а для эфиров МАК — 1,8. В табл. 2 наряду с опытными значениями  $D$  приведены значения  $D(0)$ , рассчитанные по уравнению (5). Величина  $\alpha$  принималась равной 4 [6]. Несмотря на то, что различия между рассчитанными и опытными величинами коэффициентов диффузии достигают 30%, результаты проверки применимости уравнения (5) для определения  $D$  сложных молекул следует считать удовлетворительными. Значительное расхождение наблюдается лишь для молекул БМА, БА и ЭГА.

Лучшее согласие опытных и рассчитанных значений  $D(0)$  для сложных молекул анизодиаметричной формы, типичными представителями которых являются молекулы акриловых мономеров, можно получить, воспользовавшись для расчета  $D(0)$  выражением

$$D = \frac{D_1}{\sigma^\alpha \left(1 + \frac{M}{M_1}\right)^{\alpha+1}}, \quad (6)$$

\* Предварительные расчеты показали, что это соотношение лучше других описывает экспериментальные данные.

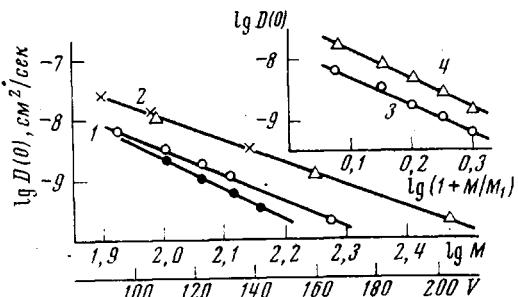
Таблица 2  
Коэффициенты диффузии акриловых мономеров в ПВХ

Мономер	$D_{\text{эксп}}^{60^\circ} \cdot 10^4$ , $\text{см}^2/\text{сек}$	$D^{60^\circ} \cdot 10^4$ , $\text{см}^2/\text{сек}$ по уравнению (6)	$\frac{\Delta D}{D} \cdot 100\%$	$D^{80^\circ} \cdot 10^4$ , $\text{см}^2/\text{сек}$ по уравнению (7)	$\frac{\Delta D}{D} \cdot 100\%$
АК	12 *	13,0	~8	12,5	—
МА	6,2	6,2	~2	6,2	—
ЭА	3,5	3,7	~6	3,5	—
ПА	2,3	2,9	26	2,3	—
БА	1,3	2,0	30	1,3	—
МАК	6,0 *	6,3	~5	6,5	~9
ММА	2,1	2,0	~5	1,65	~26
ЭМА	0,8	1,6	50	0,87	~9
БМА	0,36	0,8	>50	0,28	~22
ЭГА	0,08	0,3	>50	0,09	~13

\* Коэффициенты диффузии, определенные экстраполяцией по уравнению (5).

где  $D_i$  — коэффициент диффузии одного из фрагментов сложной молекулы (в нашем случае АК);  $M$  и  $M_1$  — молекулярные массы молекулы и ее фрагмента,  $\alpha$  — эмпирическая постоянная. Это соотношение выведено из той же вышеописанной модели движения молекулы в предположении, что сложная молекула состоит из отдельных фрагментов достаточно большого молекулярного веса  $M_1$ , сечения  $S_1$  и характеризующихся в индивидуаль-

Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии мономеров в ПВХ от молекулярной массы (1) и мольного объема эфиров (2) и коэффициента диффузии мономеров в координатах уравнения (6) (3, 4) при 60° (1, 3) и 80° (2, 4)



ном состоянии коэффициентами диффузии  $D_i$ . Экспериментальные данные, представленные в координатах уравнения  $\lg D - \lg(1+M/M_1)$  [6] (рис. 3), удовлетворительно укладываются на прямую. По углу наклона прямой была определена  $\alpha$ , равная 3. Из этого соотношения, а также из данных  $\sigma$ , рассчитанных, как указано выше, определены коэффициенты диффузии АК, МАК и их эфиров. Экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с рассчитанными значениями. Следует отметить, что для сложных молекул, имеющих значительные по молекулярному весу (относительно молекулярной массы сложной молекулы) боковые фрагменты, расчет коэффициентов диффузии следует проводить по уравнению

$$D = \frac{D_1}{\sigma^\alpha \left(1 + \frac{M'}{M_1}\right)^\alpha \left(1 + \frac{M}{M_1}\right)}, \quad (7)$$

где  $M'$  — молекулярный вес молекулы за вычетом молекулярного веса бокового ответвления. Если в качестве бокового ответвления служит группа  $\text{CH}_3$ , то этим членом можно пренебречь с точностью до 10%, если молекулярный вес сложной молекулы более 150.

Поступила в редакцию  
17 V 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. H. Зильберман, Получение и свойства ПВХ, «Химия», 1968, стр. 331.
  2. A. Chapiro, A.-M. Jendrychouska-Bonamour, J. Polymer Sci., C2, 1211, 1964.
  3. R. L. Krause, L. Odian, J. Polymer Sci., B8, 431, 1970.
  4. H. F. Hamil, L. M. Adams, W. W. Harlowe, E. C. Martin, J. Polymer Sci., 9, A-1, 363, 1971.
  5. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научные труды МТИЛП, вып. 30, 1965, стр. 202.
  6. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 1908, 1966.
  7. С. Д. Герцикен, И. Я. Дехтер, Диффузия в металлах и сплавах, Физматгиз, 1960, стр. 33.
  8. H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsumoto, Trans. Faraday Soc., 56, 424, 1960.
  9. Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 2, 860, 1960; 3, 679, 1961.
  10. Р. М. Васенин, И. В. Чернова, Высокомолек. соед., 6, 1704, 1964.
-