

В этой связи наивысшую реакционную способность должны проявлять галогениды металлов, не связанные в комплекс, что и подтверждается на опыте. Так,  $k_z/k_p$  для  $\text{CuCl}_2$  составляет 150 [7], в то время как для комплекса  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{ДГСО}$  эта величина равна 0,68 (полимеризация акрилонитрила). Аналогично менее реакционноспособным должен быть комплекс II, чем комплекс I. Действительно,  $k_z/k_p$  при полимеризации MMA для комплекса  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{ДГСО}$  составляет 0,140, а для комплекса  $\text{CuCl} \cdot 2\text{ДГСО}$  — 0,016.

Интересно, что в данном случае удается наблюдать дальнодействующий эффект влияния заместителя сульфоксида на реакционную способность атома галогена в комплексе. Прочность комплекса определяется электроотрицательностью заместителей в сульфоксидном лиганде [8]. В случае индивидуальных сульфоксидов (таблица) нет каких-либо закономерностей связи строения (электроотрицательности сульфоксида) и константы ингибирования. В случае комплексов с ярко выраженным переносом заряда комплекс, образованный сульфоксидом с наибольшей донорной способностью (т. е. наиболее прочный), проявляет наименьшую реакционную способность.

В случае комплексов без переноса заряда (комpleксы  $\text{CoCl}_2$ ) обнаружить какие-либо закономерности между строением и реакционной способностью не удается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рафиков С. Р., Батталов Э. М., Леплянин Г. В., Муринов Ю. И., Колосницын В. С., Никитин Ю. Е. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 6, с. 1360.
2. Мономеры / Под ред. Коршака В. В. М.: Изд-во иностр. лит., 1951, т. 1, 2.
3. Никитин Ю. Е., Колосницын В. С., Муринов Ю. И., Барановская Э. М. Нефтехимия, 1976, т. 16, № 2, с. 299.
4. Mayo F. R. J. Amer. Chem. Soc., 1943, v. 65, № 12, p. 2342.
5. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 281.
6. Рафиков С. Р. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 10, с. 1558.
7. Billingham N. C., Chapman A. N., Jenkins A. D. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 3, p. 827.
8. Розен А. М., Муринов Ю. И., Никитин Ю. Е., Пилюгин В. С. Радиохимия, 1974, т. 16, № 1, с. 118.

Институт химии Башкирского  
филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
27.XII.1982

УДК 541.64:678(5+6).

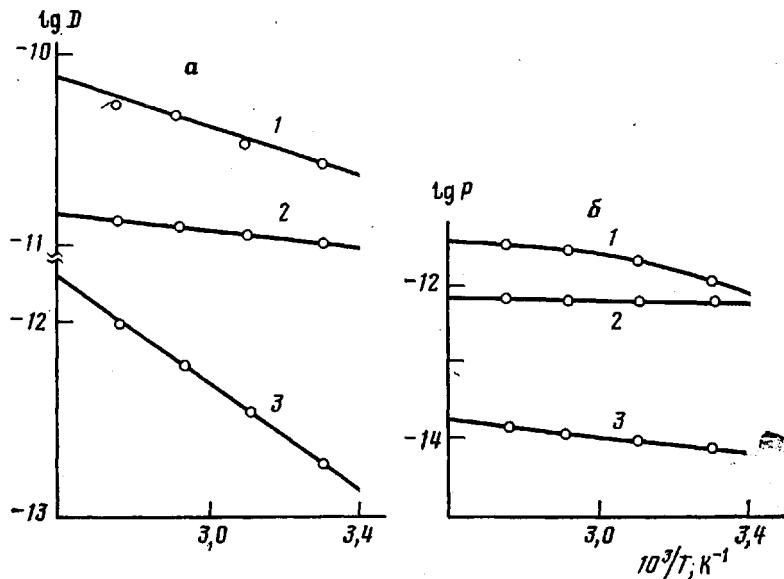
#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МАССОПЕРЕНОСА ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ПЛАСТМАСС

*Ройтберг И. С.*

Диффузионно-сорбционные характеристики переноса низкомолекулярных веществ в полимерах используются для изучения структурных и физико-химических свойств высокомолекулярных соединений при их получении и эксплуатации, а также для выбора пластмасс при их применении в различных отраслях народного хозяйства [1, 2]. Основными функциональными свойствами полимерных материалов, применяющихся для разделения, защиты и изоляции, являются их коэффициенты проницаемости. Для изучения массопереноса в полимерах обычно используются такие характеристики, как коэффициент и энергия активации диффузии, а также коэффициент и теплота сорбции.

Цель настоящей работы — определение энергии активации диффузии и теплоты сорбции газа при измерении проницаемости диоксида углерода через пленки на основе полимеров, различающихся по химическому строению и физической структуре.

Определение проницаемости проводили на газовом хроматографе «Хромопласт» с детектором по теплопроводности в интервале температур 303–363 К. В качестве инертного газа-носителя использовали азот. Пенетрантом являлся диоксид угле-



Температурные зависимости коэффициентов диффузии (а) и проницаемости (б) диоксида углерода через полимерные пленки из ПВТМС (1), ПДМС (2) и ПЭ (3)

рова. Для испытаний брали полимерные пленки из асимметричного поливинилтри-метилсилана (ПВТМС), из полидиметилсилоксана на тканевой основе (ПДМС) и из ПЭ. Образец полимерной пленки закрепляли между двумя камерами. После очистки газом-носителем в одну из камер подавали пенетрант, а из другой осуществляли забор пенетранта, прошедшего через образец, и перенос его газом-носителем в детектирующую часть хроматографа. Концентрацию подаваемого извне пенетранта поддерживали в течение эксперимента постоянной.

Решение уравнения Фика для нестационарного процесса диффузии в данных условиях имеет вид [3]

$$c = c_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{\delta}{2\sqrt{D\tau}} \right), \quad (1)$$

где  $c$  — концентрация пенетранта, прошедшего через образец,  $c_0$  — концентрация пенетранта со стороны большего парциального давления,  $\delta$  — толщина образца,  $D$  — коэффициент диффузии,  $\tau$  — время. Коэффициент диффузии рассчитывали по уравнению (1) с использованием табулированных значений интеграла вероятностей [4] для малых времен массопереноса.

Для исследованных в данной работе систем газ — полимер зависимости  $\lg D$  от  $T^{-1}$  (рисунок, а) представляют собой прямые линии, из угла наклона которых определяли энергию активации диффузии  $E_d$ .

Коэффициент проницаемости рассчитывали при установлении стационарного процесса переноса диоксида углерода через образец в форме пластины, а коэффициент сорбции  $S$  — как отношение коэффициента проницаемости к коэффициенту диффузии. В твердой и газовой фазах концентрации пенетранта можно связать через коэффициент Генри. Исполь-

зая уравнение состояния газа, получим

$$R \frac{d \ln P}{d \frac{1}{T}} = E_d - Q_c - RT, \quad (2)$$

где  $P$  — коэффициент проницаемости,  $T$  — температура,  $Q_c$  — теплота сорбции.

Введем понятие о температурном факторе проницаемости  $F_\pi$ , понимая под этим разность между энергией активации диффузии и теплотой сорбции, и преобразуем уравнение (2) к виду

$$F_\pi = R(m_a + T),$$

где величину  $m_a$  можно определить из графика зависимости  $\lg P$  от  $T^{-1}$  (рисунок, б).

Характеристики переноса диоксида углерода в полимерах

Полимер	$D \cdot 10^{12},$ $\text{м}^2/\text{с}$	$P \cdot 10^{15},$ $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$	$S \cdot 10^3,$ $\text{моль}/\text{м}^3 \cdot \text{Па}$	$E_d$	$F_\pi$	$Q_c$
				кДж/моль		
ПВТМС	2,8	1068	381,4	5,2	17,0	-11,8
ПДМС	10,7	620	57,9	1,8	3,1	-1,3
ПЭ	0,2	7,2	36,0	11,9	6,7	5,2

С использованием полученных уравнений были определены основные параметры переноса диоксида углерода через полимерные материалы, представленные в таблице.

Видно, что коэффициент диффузии в ПВТМС меньше, чем в ПДМС в 3,8 раза. Однако большая величина коэффициента сорбции в ПВТМС приводит к тому, что его коэффициент проницаемости имеет наибольшее по сравнению с другими исследованными полимерами значение. Коэффициент проницаемости ПВТМС в 1,7 раза выше, чем ПДМС и более чем на два порядка больше, чем ПЭ. Значения полученных коэффициентов массопереноса в целом соответствуют лит. данным [1, 3, 5].

Энергия активации диффузии затрачивается главным образом на преодоление когезионных сил полимерной матрицы. Наименьшей энергией активации диффузии пенетрант обладает в ПДМС, что связано с повышенной гибкостью и подвижностью цепей главных валентностей и с не плотной упаковкой молекул. Это свойственно полимерам в высокоэластическом состоянии. Полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии, требуют большей энергии активации для осуществления диффузионного процесса, что видно на примере ПВТМС, энергия активации в котором в 2,9 раза больше, чем в ПДМС. В аморфно-кристаллических полимерах для переноса пенетрантов необходима еще большая энергия активации диффузии, которая в ПЭ превышает энергию активации диффузии в ПВТМС в 2,3 раза, а в ПДМС — 6,6 раза.

Знак и величина теплоты сорбции обусловлены взаимодействием между молекулами пенетранта и полимера. Система ПВТМС — диоксид углерода характеризуется высокими отрицательными значениями теплоты сорбции. Термодинамика сорбции диоксида углерода в ПДМС также имеет отрицательные значения, которые, однако, меньше, чем в ПВТМС в 9,1 раза. Поглощение тепла можно объяснить наличием смежных метильных групп у ПВТМС и ПДМС, препятствующих взаимодействию молекул пенетранта с основной цепью макромолекулы.

Автор благодарит А. А. Жуховицкого за полезные советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Я. И. Диффузия в мембрanaх. М.: Химия, 1980.
2. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.

3. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.  
4. Милн-Томсон Л. М., Комри Л. Дж. Четырехзначные таблицы. М.: Наука, 1964.  
5. Волков В. В., Наметкин Н. С., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 920.

Научно-производственное  
объединение «Пластик»

Поступила в редакцию  
30.XII.1982

УДК 541.64:547.39

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ АКТИВНОГО УГЛЯ

*Зильберман Е. Н., Траченко В. Ив., Шацкая Т. Ф.,  
Калинин А. И.*

Имеющаяся информация по наполненным полимерам отличается в основном технологической направленностью и посвящена структуре и свойствам полученных композиций. Что же касается химических аспектов получения наполненных полимеров, то в лучшем случае авторы ограничиваются констатацией факта взаимодействия между наполнителем и полимером [1–3]. Однако химическое взаимодействие может оказать решающее влияние на структуру системы полимер – наполнитель и, следовательно, на свойства полученных материалов. При этом в каждом конкретном случае указанное взаимодействие может иметь свои особенности. Очевидно, что для целенаправленного ведения процесса получения наполненных полимеров необходимо установить характер протекающих реакций. В настоящей работе изучена полимеризация метилметакрилата (ММА) в присутствии активного угля. Предварительные опыты показали, что в этом случае может образовываться как нерастворимый, так и растворимый ПММА. Представляло интерес выяснить, каким образом взаимодействие наполнителя и полимера определяет свойства ПММА.

Использовали MMA с содержанием основного вещества 99,9%. Метакриловую кислоту (МАК) и активный уголь марки АГ-3 дополнительной очистке не подвергали, технические дициклогексилпероксикарбонат (ЦПК) и ДАК перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Полимеризацию MMA в массе проводили в ампулах объемом 10 мл в присутствии активного угля и ЦПК. Реакционную смесь предварительно дегазировали при 55 кПа и 20° в течение 2 ч. Полимеризацию проводили при 21, 40 и 60° до конверсии 75–80%, затем при 120° до конверсии 95–99% и выдерживали полученный образец при 150° в течение 2 ч. Кинетику полимеризации MMA изучали дилатометрическим методом. MMA окисляли, пропуская через него кислород в присутствии ДАК.

Содержание нерастворимой фракции в наполненном ПММА определяли путем экстракции ацетоном в аппарате Сокслета. Средневязкостную молекулярную массу ПММА измеряли в растворе в хлороформе при 25° и рассчитывали по формуле, приведенной в работе [4]. Содержание ЦПК, а также перекисных и гидроперекисных групп в MMA определяли иодометрически.

Полимеризацию MMA вначале проводили в присутствии активного угля, который предварительно не обрабатывали. При этом образуется ПММА, практически не содержащий нерастворимой в органических растворителях фракции. Полимер, полученный в присутствии активного угля при 21, 40, 60° и разных концентрациях инициатора, имел более высокую ММ, чем ПММА, синтезированный в тех же условиях, но в отсутствие наполнителя (таблица).

В условиях этих опытов, уголь в реакционном сосуде распределялся неравномерно, основная его часть оседала на дне. При этом наблюдалась значительная локальная неоднородность полимера по ММ, которая умень-