

рические размеры волокна (диаметр канала и толщина стенки), фильерная вытяжка и температура осадительной ванны. В частности, увеличение толщины стенок при постоянном диаметре ПВ со 100 до 200 мкм приводит к практически полной утрате гидравлической проницаемости (рис.2). С увеличением отношения диаметра волокна к толщине его стенок (d/l) проницаемость резко возрастает. Это свидетельствует о том, что формирование системы сквозных пор ПВ непосредственным образом связано с протеканием усадочных явлений в первичном полимерном геле. При блокировании процессов усадки (технически это осуществляется путем увеличения давления осадителя и приводит к возрастанию диаметра и утоньшению стенок волокна) возникающие внутренние напряжения приводят к появлению сквозных микротрещин и образованию системы сквозных пор. Аналогичным образом сказывается увеличение фильерной вытяжки: при постоянных значениях параметра d/l гидравлическая проницаемость возрастает, а давление разрыва фильтра уменьшается. Следует отметить, что поскольку полволоконные мембраны представляют собой безопорную конструкцию, работающую под давлением, $P_{\text{разр}}$ является одним из важнейших показателей, определяющим саму возможность вытяжки, обеспечивающей удовлетворительные транспортные свойства, прочностные характеристики ПВ определяются параметром d/l (рис.3) и двумя постоянными, зависящими от условий формования и состава формовочной композиции: $P_{\text{разр}} = \exp(a \cdot d/l) + b$. В частности, увеличение концентрации полимера в формовочном растворе до 24–26% и оптимизация условий формования позволяют увеличить давление разрыва фильтра свыше 0,6–0,7 МПа при сохранении высоких значений проницаемости.

На основании полученных данных в лабораторных условиях отработан воспроизводимый процесс получения полых волокон с использованием растворов на основе ПС марки UDEL P-3500 (производства Union Carbide, США) и отходов ПС. Установлено, что на основе первого полимера возможно получение мембран с повышенными характеристиками задерживания, второй полимер целесообразно использовать для формования крупнопористых высокопроизводительных мембран.

1. Serra C., Moulin Ph., Rouch J.S. // Proceeding of Euromembrane '95. Bath. 1995. Vol.2. P.43.

2. Айзенштейн Э.М., Тиракьян А.С., Борцев А.П. // Хим. волокна. 1991. №2. С.35.

3. Соколова В.И., Коршунова Т.А., Бильдюкевич А.В. // Коллоидн. журн. 1994. Т.56. №5. С.703.

4. Бильдюкевич А.В., Ларченко Л.В., Капуцкий Ф.Н. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1991. №4. С.84.

Поступила в редакцию 21.05.98.

УДК 541.64+542.952.6:547(315.2+391.1'261)

Ф.Н.КАПУЦКИЙ, В.П.МАРДЫКИН, Л.В.ГАПОНИК, Т.Л.МИЛЬЧАНИНА

АЛЬТЕРНАНТНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПИПЕРИЛЕНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ В ПРИСУТСТВИИ АНИЗОЛЯТА ИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙДИХЛОРИДА И ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА

The present work continues the study of alternating copolymerization of piperilen with the use of $i\text{-BuAlCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ and benzoyl peroxide. Dependencies on an output and intrinsic viscosity of copolymer on concentration of benzoyl peroxide and copolymerization temperature have been established. The introduction of benzoyl peroxide increases the efficiency of copolymerization, as well as allows to reduce quantity of complexator in 2,5 times.

Известно, что в процессах альтернантной сополимеризации углеводородных мономеров с полярными мономерами, которые протекают спонтанно, могут применяться промоторы (органические пероксиды, кислород, а также УФ облучение) [1–3]. Наиболее часто в качестве промоторов используется пероксид бензоила [4]. Ранее нами было показано, что анизолят изобутил-

алюминийдихлорида является активным комплексообразователем в альтернантной сополимеризации пиперилена (П) с метилметакрилатом (ММА) [5]. В данной работе исследовалось активирующее действие на указанную систему пероксида бензоила (ПБ).

Экспериментальная техника (подготовка исходных компонентов, последовательность их введения, проведение сополимеризации, выделение продуктов реакции и т. д.) была аналогична описанной в [5]. В данном исследовании в сополимеризуемую смесь последней вводилась ПБ.

Полученные результаты представлены в таблице и на рис.1,2. Из приведенных данных следует, что при увеличении времени реакции с 4 до 10 ч возрастает выход альтернантного сополимера (СПЛ), т. е. в присутствии ПБ процесс образования сополимера более длителен по сравнению с выходом в системе, не содержащей ПБ [5]. С ростом концентрации ПБ возрастает выход СПЛ. При этом выход СПЛ и его характеристическая вязкость $[\eta]$ в зависимости от концентрации ПБ и температуры изменяются симбатно. Этим поведение эфиратного комплексообразователя (КО) отличается от поведения индивидуальных (свободных) этилалюминийхлоридов, в случае применения которых указанные зависимости в пределах от 10 до 60°C антибатны: с ростом температуры выход СПЛ растет, а $[\eta]$ уменьшается [4].

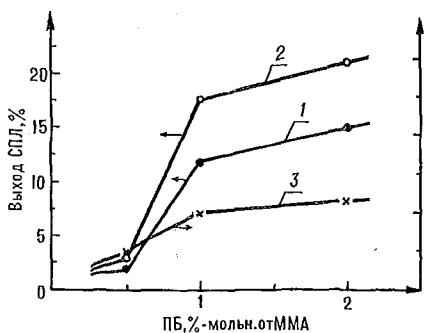


Рис.1. Зависимость выхода и $[\eta]$ сополимера от количества ПБ: Т сополимеризации 20°C; 1 – время сополимеризации 4 ч; 2, 3 – время сополимеризации 10 ч

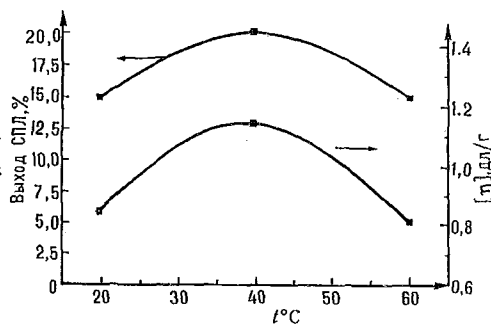


Рис.2. Зависимость выхода и характеристической вязкости сополимера от температуры сополимеризации: ПБ 1% мольн. на ММА, время 10 ч

Из полученных зависимостей следует, что в интервале 20–60°C исследованная система проявляет признаки так называемых "живых" цепей, т. е. наблюдается одновременное увеличение молекулярной массы сополимера и его выхода. В целом при альтернантной сополимеризации выход СПЛ с увеличением температуры (до значения T_{max}) всегда возрастает. Зависимости выхода СПЛ и молекулярной массы (пропорциональной $[\eta]$) от температуры могут быть:

1. Антибатными (этот случай встречается наиболее часто).
2. Выход СПЛ с температурой (также достаточно часто встречающаяся закономерность) растет при постоянной молекулярной массе сополимера.
3. Выход СПЛ с температурой растет, но если учитывать образование гомополимеров (что не всегда делается в публикациях), то выше T_{max} он начинает уменьшаться, такой же ход имеет и зависимость $[\eta]$ – Т.

Все три указанных типа зависимости обусловлены влиянием температуры на величину степени диссоциации промежуточных комплексов как непосредственно, так и через растворитель. Кроме того, с возрастанием температуры при альтернантной сополимеризации повышается скорость сопутствующих процессов гомополимеризации исходных мономеров. В общем случае это обусловлено диссоциацией промежуточных двойных [КО:полярный мономер] и тройных комплексов (интермедиатов {[КО:полярный мономер] неполярный мономер}) [6], приводящей к возрастанию концентрации свободных мономеров. У последних повышается вероятность гомополимеризации по катионному

(для неполярного мономера) и радикальному (неполярного и полярного мономеров) механизмам полимеризации.

Характеристическая вязкость сополимера, синтезируемого в присутствии модифицированной ПБ системы, по сравнению с системой, не содержащей ПБ, примерно в два раза меньше (см. данные таблицы и [5]), что вызывается присутствием ПБ, который выступает в качестве промотора иницирующей системы процесса альтернативной сополимеризации.

Что касается конкурирующих реакций (образование АДА, гомополимера пиперилена и ММА), то образование ГП (см. таблицу) в отличие от [7] наблюдается в малой степени (до 4%) даже при относительно высокой температуре (60°C). Возникновение ГММА обуславливается радикальным механизмом его полимеризации за счет иницирования ПБ, эффективность которого значительно увеличивается с ростом температуры, а также концентрации свободного ММА за счет диссоциации промежуточных комплексов.

Альтернативная сополимеризация пиперилена с метилметакрилатом в присутствии $i\text{-BuAlCl}_2\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ и ПБ¹

Условия сополимеризации			Выход, % от мономеров				$[\eta]$ СПЛ, дл/г
ПБ, %-мольн. от ММА	Температура, °C	Время, ч	СПЛ	АДА	ГП	ГММА	
0,5	20	4	1,1	30,6	—	—	—
1,0	20	4	12,1	25,1	—	—	—
2,0	20	4	15,0	28,9	—	2,3	—
1,0**	22	10	6,6	—	—	—	—
0,5	20	10	3,0	23,8	—	—	0,50
1,0	20	10	16,2	24,1	—	0,6	0,88
2,0	20	10	20,7	21,6	—	—	0,94
1,0	40	10	19,2	—	3,5	4,9	1,16
1,0	60	10	16,5	—	4,3	6,7	0,81

Примечание: * — соотношение ММА:П:АI 1:1:0,18; ** — соотношение ММА:П:АI 1:1:0,10; СПЛ — альтернативный сополимер; АДА — аддукт Дильса-Альдера; ГП — гомополимер пиперилена; ГММА — гомополимер ММА

Результаты свидетельствуют, что введение ПБ в систему чередующейся сополимеризации в присутствии анизолата изобутилалюминийдихлорида позволяет снизить расход комплексобразователя приблизительно в 2,5 раза, увеличить выход альтернативного сополимера и уменьшить количество аддукта Дильса-Альдера ~ в 1,5–2 раза. Одновременно с указанными эффектами в присутствии модификатора увеличивается продолжительность процесса в 2 раза и снижается молекулярная масса сополимера.

Среди возможных направлений использования указанного сополимера можно наметить следующие: пластификация, модификация ряда полимеров и их композиций, аппретирование волокон, тканей.

1. Kuran W., Pasynkiewicz S., Nedir K., Kowalewska B. // *Makromolekul. Chem.* 1976. V.177. S. 1293.
2. Hirooka M. // *Pure and Appl. Chem.* 1981. Vol.53. P. 681.
3. Заявка ФРГ 4404320 оп. 17.08.1995; РЖХим. 1997. С318П.
4. Wu G. OI. Y., Lu G., Wei Y. // *Polym. Bull.* 1989. Vol.22. №4. P. 393.
5. Мардыкин В.П., Гапоник Л.В. // *Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2.* 1997. №2. С. 3.
6. Hirooka M. // *J. Polym. Sci. Part A.* 1996. Vol.34. №12. P. 2265.
7. Requeda C., Polton A., Tardi M., Sigwalt P. // *Eur. Polym. J.* 1989. Vol.25. №12. P.1251.

Поступила в редакцию 19.05.98.

УДК 541.183.2.

С.А.МЕЧКОВСКИЙ, А.И.ЛЕСНИКОВИЧ, С.А.ВОРОБЬЕВА,
Ю.В.ЗАНЕВСКАЯ, А.Л.КОЗЫРЕВСКАЯ, Е.В.МОЛОТОК

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ МАГНИТОИЗВЛЕКАЕМЫЕ СОРБЕНТЫ

It were suggested methods of preparing composite sorbents, having selectivity to cesium, strontium and heavy metals ions by using of crushing ground wood, alkylresorcinol gas-expanded plastic, high-dispersion magnetite, sorptionactive fraction of foam and humic acids. It was established that distribution constants of selective sorption metals is increased with decrease of these metals concentration in solution. Possibility of the sorbents application for remediation of contaminated nature objects.