

изопропанол. В этом же направлении при одинаковых мольных долях спирта в смеси происходит разрушение структуры и ослабление сольватирующей способности водно-спиртового растворителя (см. таблицу 1), что приводит к уменьшению эффекта экранирования электронной плотности атома азота и увеличению основности анионита. Показатели кажущихся констант ионизации ДЭАОПЦ, а также составы сольватных оболочек аминогрупп [7] при переходе от одного смешанного растворителя к другому при равных мольных долях в них спирта изменяются в пределах экспериментальной погрешности на постоянную величину. Следовательно, основность аминогрупп ДЭАОПЦ можно рассматривать как линейную функцию состава смешанной сольватной оболочки, который, в свою очередь, зависит от основности растворителя и эффектов гидрофобного взаимодействия между компонентами бинарной смеси.

С увеличением концентрации хлористого натрия в водно-спиртовом растворе возрастает высаливающее действие соли по отношению к спиртам, что так же, как и увеличение мольной доли спирта, приводит к изменению условий сольватации и росту  $pK$  ДЭАОПЦ.

Таким образом, анализ экспериментальных результатов в связи с важнейшими переменными химическими и физико-химическими свойств растворителя свидетельствует о существенном вкладе эффектов специфической сольватации в кислотно-основные равновесия ДЭАОПЦ в бинарных водно-спиртовых средах. При этом основными факторами, влияющими на равновесие анионит — раствор, являются процессы сольватации функциональных групп ДЭАОПЦ и обменивающихся анионов, которые и определяют последовательность изменения  $pK$  при переходе от одного растворителя к другому.

#### Список литературы

1. Устиченко Г. В., Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л., Янова Т. В. // ЖФХ. 1986. Т. LX. № 1. С. 167.
2. Капуцкий Ф. Н., Ткачев С. В., Капуцкий В. Е. // ЖПХ. 1975. Т. 48. № 9. С. 2041.
3. Солдатов В. С. Простые ионообменные равновесия. Минск, 1972. С. 224.
4. Измайлов Н. А. Избранные труды. Киев, 1967. С. 459.
5. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., 1966. С. 575.
6. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979. С. 297.
7. Голуб Н. В., Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л. // Коллоидн. ж. 1986. № 5. С. 1009.

УДК 541.64:678.7

А. М. НИКИФОРОВ, Л. Ю. БРАЖНИКОВА, Л. П. КРУЛЬ

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ И ДИФфуЗИИ НЕКОТОРЫХ (МЕТ)АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Одним из наиболее перспективных современных методов получения полимерных материалов с заданным комплексом свойств является прививочная полимеризация [1]. В качестве полимерной матрицы для прививки часто используют полиэтилен (ПЭ) — самый дешевый и распространенный полимер, ряд свойств которого (прочность, теплостойкость, эластичность и др.) можно целенаправленно улучшить прививкой различных мономеров, в том числе (мет)акриловых [2].

Известно, что в реакцию прививочной полимеризации вступают молекулы мономера, сорбированные полимерной матрицей [1]. Количество привитого полимера и характер распределения его в материале определяется такими сорбционно-диффузионными характеристиками системы матрица — мономер, как коэффициент диффузии мономера ( $D$ ) и величина его равновесной сорбции ( $m_m$ ).

Важное значение в последнее время приобретают методы синтеза привитых сополимеров, в которых процессы сорбции и прививки разделены во времени [3, 4]. В этом случае с целью повышения количества вво-

димого мономера сорбционно-диффузионный процесс проводят обычно при повышенных температурах (333—353 К).

В литературе имеются данные по величинам  $m_m$  и  $D$  для акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислот, измеренным при комнатной температуре [5, 6], однако данные при температуре  $T > 293$  К отсутствуют. Нет также сведений о величинах  $m_m$  и  $D$  для таких важных в практическом отношении мономеров, как диметиламиноэтилметакрилат (ДМАЭМ) и диэтиламиноэтилметакрилат (ДЭАЭМ).

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение сорбции и диффузии АК, МАК, ДМАЭМ и ДЭАЭМ в ПЭ при повышенных температурах.

В опытах использовали пластины из ПЭ толщиной 1 и 2 мм марки 15803-020. Мономеры (АК, МАК, ДМАЭМ и ДЭАЭМ) очищали перегонкой при пониженном давлении, их физико-химические константы соответствовали данным литературы. Опыты проводили при  $T = 293, 333$  и  $353$  К.

Мономер термостатировали в закрытом сосуде, после чего помещали туда образец ПЭ размером  $1 \times 3$  см<sup>2</sup>. Через определенный промежуток времени образец извлекали, капли мономера с поверхности удаляли фильтровальной бумагой и взвешивали образец в закрытом бюксе.

Из кривых зависимости массовой доли продиффундировавшего в ПЭ мономера от продолжительности диффузии (см. рисунок) определяли величину  $m_m$ . Значение  $D$  рассчитывали по уравнению [7]:

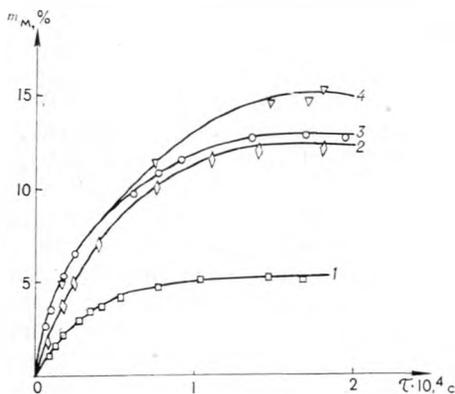
$$D = - \frac{a^2 \partial \ln(m_m - m)}{\pi^2 \partial \tau},$$

где  $a$  — толщина образца. Из этих же кривых определяли время полу-превращения  $\tau_{0,5}$ , которое также использовали для расчета  $D$  по уравнению [8]:  $D = 0,04919 a^2 / \tau_{0,5}$ . Значения  $D$ , рассчитанные по этим уравнениям, оказались близкими. Ошибка в определении  $D$  и  $m_m$  не превышала 10 % с надежностью 0,95.

#### Сорбционно-диффузионные характеристики ПЭ

Мономер	Т, К	$m_m$		$D \cdot 10^{-12}$ , м <sup>2</sup> /с
		%	моль/л ПЭ	
АК	293	4,0	0,51	1,6
АК	333	4,8	0,61	42,0
АК	353	7,0	0,89	85,0
МАК	333	11,6	1,24	32,0
ДМАЭМ	333	12,1	0,71	29,0
ДЭАЭМ	333	14,6	0,73	25,0

Время, за которое величина сорбции достигает равновесного значения  $m_m$ , а также сама величина  $m_m$  зависят от природы мономера и температуры опыта (см. рисунок, таблицу). При 333 К равновесие АК в пластинах толщиной 1 мм достигается за 3 ч, МАК и ДМАЭМ — за 3,5 ч, ДЭАЭМ — за 4—4,5 ч. Величины  $m_m$  при 333 К возрастают в ряду АК <



Зависимость массовой доли продиффундировавшего в ПЭ мономера от продолжительности диффузии при 333 К:

1 — АК; 2 — МАК; 3 — ДМАЭМ; 4 — ДЭАЭМ

ДМАЭМ < ДЭАЭМ < МАК. Значения  $D$  при 333 К убывают в ряду АК > МАК > ДМАЭМ > ДЭАЭМ.

Для АК была определена температурная зависимость  $m_m$  и  $D$  (см. таблицу). С увеличением  $T$  от 293 до 353 К величина  $m_m$  возрастает на 80 %, а  $D$  — более чем в 50 раз. Отметим также, что при изменении толщины ПЭ от 1 до 2 мм время достижения равновесной сорбции при 353 К увеличивается с 1,5 до 3,0 ч, величины же  $m_m$  и  $D$  оказываются не зависящими от толщины образца.

Полученные в настоящей работе результаты представляют интерес при разработке и совершенствовании методов модифицирования ПЭ, включающих прививочную полимеризацию. В частности, в случае радиационно-инициированной прививки АК к пленкам ПЭ с целью повышения равномерности распределения привитой полиакриловой кислоты по сечению пленок можно рекомендовать повышение температуры прививки, так как происходящее при этом увеличение  $m_m$  и  $D$ , согласно [2], должно приводить к возрастанию характеристического параметра  $\alpha$  и связанного с ним значения относительной толщины привитого слоя. Полученные кинетические кривые могут быть использованы для оценки времени, необходимого для полного завершения сорбции мономера гранулами ПЭ, при осуществлении диффузии мономера как первой стадии процесса химически инициированной прививки (мет) акриловых мономеров к ПЭ [4], а также для определения необходимой температуры диффузии.

#### Список литературы

1. Баттерд Г., Трегер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л., 1970.
2. Круль Л. П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск, 1986.
3. Хватова Т. П., Сафроненко Е. Д., Климанова Л. Б., Фирсов Ю. И. Сшивание полиолефинов органосиланами: Обзорная информация. Сер. Полимеризационные пластмассы. М., 1980.
4. Бражникова Л. Ю., Круль Л. П. // Докл. АН БССР. 1987. Т. 31. № 8. С. 625.
5. Поликарпов А. П., Осипенко И. Ф., Круль Л. П. // Высокомолек. соед. 1984. Т. 26. № 5. С. 1013.
6. Гордеев Ю. И., Зайцев В. Н., Китаев К. Н. // Заводская лаборатория. 1978. № 7. С. 834.
7. Журков С. Н., Рыскин Г. Я. // ЖТФ. 1954. Т. 24. № 5. С. 834.
8. Crank J., Park G. S. // Diffusion in polymers. London, 1968. P. 4.

УДК 678.049.4

Н. В. МАСАЛОВ, Т. С. ПРИТЫЦКАЯ, И. В. РЕЗНИКОВ

#### ХЛОРИТАНТРИАЦИЛАТЫ В КАЧЕСТВЕ АППРЕТОВ ДЛЯ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Алкокситантриацилаты (1) являются эффективными аппретами для наполненных полиолефиновых композиций [1]. Закрепление аппрета на наполнителе обеспечивается легкостью замещения алкоксидной группировки при взаимодействии с адсорбированной влагой или функциональными группами на поверхности наполнителя. Синтез алкокситантриацилатов достаточно трудоемок и основан на реакции карбоновых кислот с алкоголями титана [2]. Последние, в свою очередь, получают взаимодействием четыреххлористого титана со спиртом в присутствии акцепторов хлористого водорода [3].

В настоящей работе нами изучена возможность использования в качестве аппретов для наполненных полиэтиленовых композиций хлоритантриацилатов (2), способных к замещению в мягких условиях атома галогена и являющихся более доступными веществами, чем соответствующие алкоголяты титана: