

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 α 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.

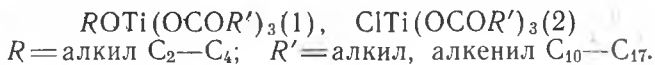
УДК 678.049.4

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 хлортантриацилатов (2), способных к замещению в мягких условиях атома галогена и являющихся более доступными веществами, чем соответствующие алкоголи титана:

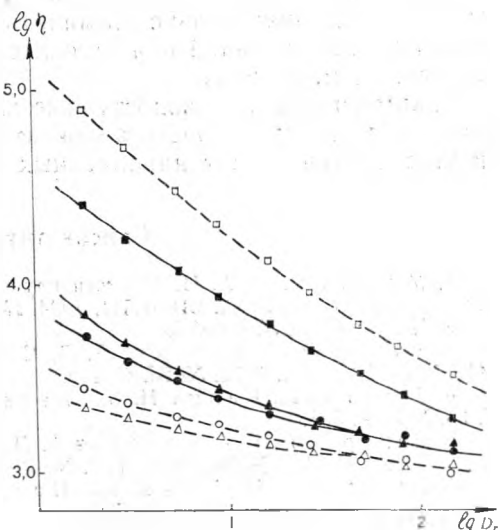


Соединения (2) получены реакцией тетрахлорида титана с карбоновыми кислотами в среде кипящего бензола или четыреххлористого углерода с использованием методики, аналогичной [4]. В ИК спектрах соединений (2) наблюдаются характеристические полосы в области 1100 см^{-1} , подтверждающие наличие связи $\text{Me}-\text{O}-\text{C}$ [5], и интенсивные полосы поглощения в области $1400-1450 \text{ см}^{-1}$ и $1520-1580 \text{ см}^{-1}$, соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям карбоксилатных фрагментов, связанных с атомом металла [5,6].

Аппретирующая активность синтезированных соединений исследована на примере веществ, содержащих остатки стеариновой и олеиновой кислот, а также соединений, синтезированных реакцией TiCl_4 с фракцией синтетических жирных кислот $C_{10}-C_{16}$. Изучено влияние соединений (2) на вязкость модельных систем: вазелиновое масло (50 масс.%) — гидроокись алюминия или тальк (50 масс.%) и на некоторые физико-механические характеристики полиэтиленовой композиции, наполненной гидроокисью алюминия (ПЭВД 75 % — Al(OH)_3 25 %). Аппретирование наполнителей проводили путем добавления к их суспензии в четыреххлористом углероде раствора аппрета в том же растворителе, смесь перемешивали 30 мин и растворитель удаляли в вакууме.

Предварительная обработка гидроокиси алюминия и талька хлоритантриацилатами в количестве 1 масс.% приводит к резкому снижению динамической вязкости композиции (см. рисунок).

Полиэтиленовые композиции, наполненные гидроокисью алюминия, получали методом горячего смешения на лабораторных микровальцах при температуре 140°C (время смешения 20 мин). Из вальцованного полотна прессовали пластины толщиной 2 мм и определяли предел теку-



Зависимость логарифма вязкости (η , сантипуаз) от логарифма скорости сдвига (D_r , с^{-1}) для композиций вазелиновое масло (50 масс.%) — гидроокись алюминия (---) или тальк (—) (50 масс.%). Ротационный вискозиметр «Реотест-2». Немодифицированные гидроокись алюминия ($\square$), тальк ($\blacksquare$). Аппретированные изопропокситантрипальмитатом гидроокись алюминия ($\triangle$), тальк ($\blacktriangle$). Аппретированные хлоритантрипальмитатом гидроокись алюминия ($\circ$), тальк ($\bullet$)

Предел текучести и относительное удлинение при разрыве композиций ПЭВД-15803-020 (75 масс. %) — гидроокись алюминия ТУ 6-22-11-50-83 со средним размером частиц 6μ (25 масс. %)

Аппрет	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
—	11,3	80
1 $R = iC_3H_7; R' = C_{17}H_{35}$	10,5	500
2 $R' = C_{17}H_{35}$	11,0	490
2 $R' = C_{17}H_{33}$	10,9	280
2 $R' = C_{10}H_{21}-C_{16}H_{33}$	10,7	260

чести и относительное удлинение при разрыве полученных композиций по ГОСТ 11262-80.

Полученные данные свидетельствуют о том, что хлортитантриацилаты позволяют значительно увеличить эластичность наполненных полиэтиленовых композиций при относительно небольшом снижении предела текучести (см. таблицу).

Таким образом, легкодоступные хлортитантриацилаты могут с успехом использоваться вместо алкоксититантриацилатов в качестве аппретирующих агентов для наполненных полиэтиленовых композиций.

Список литературы

1. Михальский А. И. // Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. ВИНТИ. 1984. № 19. С. 151.
2. Патент США № 4098758.
3. Ятлук Ю. Г., Суворов А. Л. Способ получения алкилортотитанатов: А. с. 941375. СССР // БИ. 1982. № 25. С. 112.
4. Janga K. L., Banga H. S., Kaushik R. L. // J. Indian Chem. Soc. 1962. V. 39. № 8. P. 531.
5. Семернева Г. А., Суворов А. Л., Самарина Л. А., Алексеева И. Л., Спасский С. С. // ЖПС. 1965. Т. 3. № 6. С. 555.
6. Leger A. F., Haines R. L., Hubleg C. E., Hyde J. C., Sheffer H. // Can. J. Chem. 1957. V. 35. № 8. P. 799.

УДК 771.531.37:778.33

Г. М. КОРЗУН, С. К. РАХМАНОВ, В. И. ГРИГОРЕНКО

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УСИЛЕНИЯ РАДИОГРАФИЧЕСКОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ МЕТОДОМ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ СЕРЕБРА

Для целей совершенствования фотографического процесса на черных галогенсеребряных материалах большой интерес представляет разработанный в последние годы метод некаталитического усиления серебряного изображения, основанный на повышении кроющей способности (КС) серебра, так называемый метод диспергирования серебра (МДС) [1—5].

МДС достаточно универсален и применим для обработки галогенсеребряных материалов самого различного назначения. Однако наиболее эффективен он в случае рентгентехнических и рентгеновских медицинских пленок. Последнее определяется тем, что в силу больших размеров эмульсионных микрокристаллов в этих материалах, достигающих 0,8 мкм и более, серебро, формирующее в них химически проявленное изображение, обладает низкой КС, которая не превышает 0,2—0,3 м²·г⁻¹ и существенно уступает известному теоретическому пределу (около 5,0 м²·г⁻¹) [6]). В соответствии с нашими данными, применение МДС обеспечивает повышение КС серебра радиографического изображения до 2,6—2,8 м²·г⁻¹. Практически это позволяет увеличить оптическую плотность изображения до 8—10 раз и создать возможность радикального уменьшения содержания серебра в радиографических материалах без ухудшения их сенситометрических и эксплуатационных свойств или сокращения в несколько раз длительности просвечивания при получении штатных радиографических снимков на полносеребряных пленках.

Процесс усиления серебряного изображения по МДС включает две функциональные операции: 1) отбеливание (галогенирование) первичного изображения и 2) восстановление отбеленного изображения. Высокая эффективность МДС при усилении изображения на радиографических материалах вызывает интерес к природе происходящих здесь изменений структуры формирующей изображение твердой фазы. Важная информация о таких изменениях может быть получена благодаря методу просвечивающей электронной микроскопии. Цель данной работы состоя-