

Экспериментальная часть

Сернокислый трехвалентный кобальт получали электролитическим окислением [6], хлорнокислый — из сернокислого путем обменной реакции с $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ в растворе в 2 н. HClO_4 . Прививку осуществляли при 0° и интенсивном перемешивании. Навеску целлюлозы (0,6 г) заливали раствором 0,1 н. HClO_4 или 0,5 н. H_2SO_4 (50 мл), предварительно охлажденным до 0° . Через раствор в течение 20 мин. продували аргон, затем вводили 5 г свежеперегнанного (перекристаллизованного) мономера и хлорнокислый или сернокислый кобальт из расчета 0,0017 и 0,0035 моль/л. После окончания реакции сополимер отделяли и экстрагировали соответствующим растворителем.

Для характеристики привитого полимера целлюлозную часть молекулы подвергали ацетолизу [7] или гидролизу [8]. Средний коэффициент полимеризации привитых цепей рассчитывали по характеристической вязкости растворов [9—12]; молекулярный вес целлюлозы — на основании характеристической вязкости ее растворов в растворе кадмийэтилендиаминового комплекса [13]. Карбонильные группы в целлюлозе определяли боргидридным методом [14], карбоксильные — по методу [15].

Выводы

Показано, что при инициировании слоями трехвалентного кобальта можно получить привитые сополимеры на основе целлюлозы и ряда виниловых мономеров без образования значительных количеств гомополимеров и заметной деструкции целлюлозы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 I 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. H. Bawn, A. G. White, J. Chem. Soc., 1951, 331.
2. D. E. Hoage, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1962, 965.
3. Японск. пат. 15538, 1961; Chem. Abstrs, 56, 11847 (B), 1961.
4. М. Юдзи, М. Сораку, М. Хидэти, У. Сигэси, Химия и технология полимеров, 1963, № 1, 26.
5. A. A. Clifford, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1965, 2796.
6. S. Swann, T. S. Xanthakos, B. Strehlow, Inorgan. Syntheses, 5, 181, 1957.
7. Y. Kobayashi, J. Polymer Sci., 51, 359, 1961.
8. Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговина, В. В. Черная, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 94.
9. N. T. Srinivasan, M. Santappa, Makromolek. Chem., 27, 61, 1958.
10. S. Chihai, J. Matlack, A. Resnick, K. Samuel, J. Polymer Sci., 17, 391, 1955.
11. B. Baysal, G. Adler, D. Ballantine, A. Glines, J. Polymer Sci., B1, 257, 1963.
12. S. Iamamoto, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec, 80, 1393, 1959.
13. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, Высокомолек. соед., 6, 533, 1964.
14. H. Strölle, Makromolek. Chem., 20, 19, 1956.
15. O. H. Weber, Das Papier, 9, 16, 1955.

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ

A. Е. Чалых, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Раевский

Исследование изменения во времени свойств пленок эластомеров (полиизобутилена и полибутиданена), наполненных полимерным наполнителем (порошкообразным полиэтиленом), позволило авторам работы [1] сделать предположение о диффузационном характере процесса гомогенизации, протекающего в этих системах. Одновременно было показано, что ин-

тенсивность света, прошедшего через наполненные полиэтиленом пленки эластомеров, измеренная с помощью микрофотометра МФ-4, изменяется по монотонно убывающей кривой (рис. 1).

В этой работе предпринята попытка определить по данным микрофотометрирования [1] пленок смесей полимеров коэффициенты взаимодиффузии в системах полизобутилен — полиэтилен и полибутиадиен — полиэтилен.

Рассмотрим оптические свойства пленок эластомеров, наполненных полимерным наполнителем, с учетом диффузионного процесса. Допустим, что в единице объема образца (пленки) находится N_0 частиц полимера-наполнителя с показателем преломления n_2 . Показатель преломления эластомера n_1 и $n_1 \neq n_2$. Предположим, что в такой системе имеет место взаимодиффузия и в какой-то момент времени t установилось некоторое распределение показателя преломления по расстоянию (предполагается линейная зависимость между составом системы и ее показателем преломления). Тогда пучок света, проходящий через такую область, которая возникает вокруг каждой частицы полимера-наполнителя, отклоняется от своего первоначального направления на угол φ , величина которого равна [2]

$$\varphi = \lambda \cdot \frac{dn}{dx}, \quad (1)$$

где dn/dx — градиент показателя преломления; λ — толщина области отклонения в направлении проходящего пучка света.

Если отклонение светового пучка превышает ширину входного отверстия h регистрирующей системы фотометра (в [1] $h = 0,2 \text{ мм}$)

$$\varphi \geq h \quad \text{или} \quad dn/dx \geq \frac{h}{\lambda} = H, \quad (2)$$

то измеряемая интенсивность прошедшего света уменьшится на величину ΔI^*

$$\Delta I = I_0 l \cdot S, \quad (3)$$

где l — толщина пленки эластомера; I_0 — первоначальная интенсивность прошедшего света; S — суммарная отклоняющая площадь пленки. Величина суммарной отклоняющей площади пленки пропорциональна числу частиц полимера-наполнителя в единице объема и протяженности области отклонения. Обозначим протяженность области отклонения, в которой выполняется условие (2) $2x$. Тогда величина суммарной отклоняющей площади пленки будет равна

$$S = k \cdot x N_0 \cdot \pi \bar{d}, \quad (4)$$

где k — коэффициент пропорциональности; \bar{d} — средний диаметр частицы полимера-наполнителя (в [1] $\bar{d} = 10 \text{ мк}$).

* Обозначим коэффициент фиктивной абсорбции света [3], обусловленный светорассеянием наполненной пленки k_1 , а процессом диффузии k_2 , тогда $k_{\text{общ}} = k_1 + k_2$. По закону Ламберта — Бера интенсивность прошедшего света равна $I_n = I \cdot e^{-(k_1+k_2)l} = I_0 e^{-k_2 l}$, где I — интенсивность падающего света, а $I_0 = I \cdot e^{-k_1 l}$ — интенсивность прошедшего света в начальный момент времени. Разложив экспоненту в ряд и ограничившись первым членом разложения, получаем $I_n = I_0(1 - k_2 l)$ или $\Delta I = I_0 k_2 l$. Поскольку рассеяние света обусловлено наличием отклоняющей площади, принимаем $k_2 = S$.

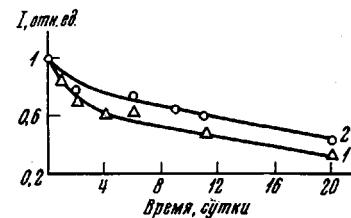


Рис. 1. Изменение во времени интенсивности света I , прошедшего через пленку полизобутилена (1) и полибутиадиена (2), наполненные порошкообразным полиэтиленом

Протяженность области отклонения светового пучка легко связать с коэффициентом взаимодиффузии посредством соотношения [4]

$$n = \frac{n_1}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{\pi D t}} \right), \quad (5)$$

где D — коэффициент диффузии, $\operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{\pi D t}}$ — интеграл ошибок Гаусса.

Дифференцируя уравнение (5) по координате x и используя условие (2), получаем

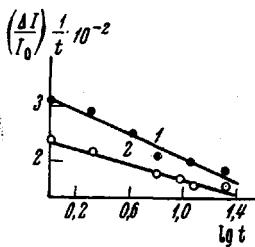


Рис. 2. Зависимость изменения во времени интенсивности прошедшего света для систем полизобутилен — полиэтилен (1) и полизобутилен — полизобутилен (2) в координатах, соответствующих уравнению (7)

На рисунке 2 представлены экспериментальные данные, полученные для систем полизобутилен — полиэтилен (1) и полизобутилен — полизобутилен (2). Коэффициенты взаимодиффузии, рассчитанные по уравнению (7), равны: для системы полизобутилен — полиэтилен $0,12 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$, а полизобутилен — полизобутилен $2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{сек}$.

$$-\frac{x^2}{t} \frac{0,43}{4D} = \lg \frac{H\sqrt{\pi D}}{n_1} + \frac{1}{2} \lg t. \quad (6)$$

Подставляя в уравнении (6) вместо x его значение из формулы (4) и учитывая (3), получаем

$$-\left(\frac{\Delta I}{I_0}\right)^2 \cdot \frac{1}{t} = \frac{4D(l \cdot k \cdot N_0 \pi d)^2}{0,43} \times \\ \times \left(\lg \frac{H\sqrt{\pi D}}{n_1} + \frac{1}{2} \lg t \right). \quad (7)$$

В соответствии с уравнением (7) экспериментальные данные, представленные в координатах $(\Delta I / I_0)^{1/2} / t — \lg t$, удовлетворительно укладываются на прямые (рис. 2). Коэффициенты взаимодиффузии, рассчитанные по отношению ординат прямой с осью ординат и тангенсу угла наклона соответственно равны: для системы полизобутилен — полизобутилен 0,12.

При расчете коэффициентов диффузии толщина области отклонения была принята равной радиусу частицы полимера-наполнителя.

Выводы

Проведен количественный анализ изменения во времени интенсивности прошедшего света через наполненную порошкообразным полизобутиленом пленку эластомера. Предполагается взаимодиффузия компонентов смеси. Определена величина коэффициента взаимодиффузии. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются предложенным уравнением.

Институт химической физики АН СССР
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
2 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Раевский, В. Б. Замыслов, Л. Ю. Златкович, В. Е. Гуль, Высокомолек. соед., 8, 1145. 1966.
2. Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, Госхимиздат, 1960.
3. С. С. Вуюцкий, Курс коллоидной химии, изд-во «Химия», 1964.
4. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.