

Для оценки реакционноспособности аллилсиланов были определены константы сополимеризации. С этой целью сополимеризацию проводили до малой конверсии. Результаты некоторых опытов приведены в табл. 1.

Для расчета констант сополимеризации были использованы результаты опытов, проведенных в растворе в ДМФА. Константы сополимеризации, рассчитанные по методу Файнмана и Росса, представлены в табл. 2.

Замена метильной группы на фенильную повышает активность аллилсиланов более чем в два раза. По-видимому, это связано с изменением индукционного эффекта тризамещенной силильной группы в результате введения электроно-акцепторного заместителя. Низкие значения  $Q_2$  свидетельствуют о незначительной стабилизации аллилсиланового радикала.

Используя полученные константы сополимеризации, были построены кривые зависимости состава сополимера от состава мономерной смеси (рис. 2).

### Выводы

1. Изучена сополимеризация аллилтриметилсилина и аллилдиметилфенилсилина с акрилонитрилом в присутствии перекиси бензоила.

2. Определены константы сополимеризации  $r_1$  (акрилонитрил) = 3,98;  $r_2$  (аллилтриметилсилан) = 0,10;  $r'_1$  (акрилонитрил) = 2,24;  $r'_2$  (аллилфенилдиметилсилан) = 0,20.

3. Показано влияние строения исследуемых аллилсиланов на относительную активность их в сополимеризации с акрилонитрилом.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
4 II 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., 7, 185, 1965.
2. В. Г. Филиппова, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян. Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1127.
3. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова, Докл. АН СССР, 177, 853, 1967.
4. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова. Докл. АН СССР, 172, 1090, 1967.
5. G. E. Scott, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2670, 1959.
6. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 635.
7. C. Bamford, A. Jenkins, Proc. Roy. Soc., A216, 515, 1953.
8. С. И. Бейлин, Н. А. Покатило, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., 7, 1085, 1965.

УДК 678.544:547.262:66.063.2

## ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ И ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА СКОРОСТЬ ДИФФУЗИИ ЭМАНАЦИИ В ТРИАЦЕТАТЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Д. Нитцольд, К. Б. Зaborенко, Х. Т. Курбанов,  
П. В. Козлов

При исследовании структурных переходов триацетата целлюлозы (ТАЦ) эманационным методом [1] было замечено, что в процессе пропускания сухого воздуха над образцом, хранившимся до этого в комнатной атмосфере, его эманирующая способность уменьшается. Поскольку ТАЦ способен взаимодействовать с водой [2], возникло предположение, что наблюдаемый эффект обусловлен десорбцией поглощенной воды. Настоящая работа предпринята с целью оценки влияния сорбции воды и этилового спирта на скорость диффузии эманации в ТАЦ.

В работе был использован ТАЦ с содержанием 62,4% связанный уксусной кислоты. Характеристическая вязкость, определенная при 18,5° в метиленхлориде, составляла  $[\eta] = 2,7$ . Образцы готовили в виде пленок, содержащих индикаторные количества изотопа торий-228. При распаде ядер этого изотопа с постоянной скоростью образуется (через промежуточную стадию образования радиоактивный инертный газ торон, называемый также эманацией тория). Ввиду малой продолжительности жизни эманации ( $T_{1/2} = 54$  сек.) только часть ее выделяется из образца наружу, а другая часть распадается за время диффузии к поверхности. Изменение коэффициента диффузии эманации в исследуемом веществе приводит к изменению доли эманации, выделяющейся наружу.

Опыты проводили при 30°. Над пленкой пропускали поочередно потоки сухого или влажного воздуха. Воздух, увлекающий с собой выделившуюся эманацию, пропускали потом через камеру спиритуационного счетчика. Активность эманации регистрировали самописцем. Относительная влажность не превышала 70%.

На рисунке представлены кривые изменения скорости выделения эманации из пленки во влажной и сухой атмосфере в зависимости от времени. Аналитически эта зависимость может быть представлена в виде функций

$$\Delta I_t = \Delta I_\infty (1 - e^{-at}) \quad (1)$$

$$\Delta I_t = \Delta I_\infty (e^{-at}) \quad (1a)$$

соответственно.

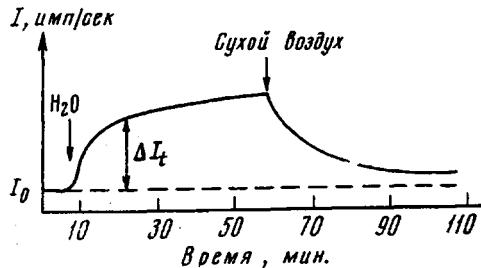
Здесь  $\Delta I_t$  — прирост активности эманации в данный момент времени,  $\Delta I_\infty$  — прирост активности, соответствующий достижению насыщения парами воды,  $a$  — постоянная,  $t$  — время,  $\Delta I_t = I_t - I_0$ ,  $\Delta I_\infty = I_\infty - I_0$ . Действительно, если построить первую зависимость в координатах  $(\lg 1 - \frac{\Delta I_t}{\Delta I_\infty}) - t$ , а вторую в координатах  $\lg \Delta I_t - t$ , то получим прямые с наклоном  $-0,4343a$ .

Наблюдаемую картину можно объяснить следующим образом. Сорбированные молекулы воды, действуя как пластификатор, экранируют часть межмолекулярных связей в полимере и тем самым ускоряют диффузию эманации. Аналогичное ускорение диффузии было замечено авторами работы [3], которые изучали влияние воды на диффузию ацетона в ацетате целлюлозы. Те же авторы сообщают, что метанол также ускоряет диффузию больших молекул в ацетате целлюлозы и нитрате целлюлозы.

Журковым [4] было показано, что при объемной сорбции полярного растворителя полярным полимером происходит экранирование межмолекулярных связей молекулами растворителя. При этом на каждую экранированную связь приходится одна молекула растворителя. Исходя из этого, можно полагать, что степень ускорения диффузии постороннего вещества (в нашем случае эманации) будет пропорциональна числу сорбированных молекул, т. е. весу сорбированного пластификатора (в нашем случае воды). Для описания процесса набухания полимерной пленки в парах растворителя может быть использовано решение второго закона Фика в виде [5].

$$\frac{Q}{Q_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ - \left( \frac{2n+1}{d} \right)^2 Dt \right] \quad (2)$$

при граничных условиях:  $c = 0$  для  $0 < x < d$  при  $t = 0$ ;  $c = c_0$  для  $x = 0$  и  $x = d$  при  $t > 0$ , где  $Q$  — вес сорбированного вещества,



Зависимость скорости выделения эманации из ТАЦ-пленки ( $I$ ) во влажной и сухой атмосфере от времени

$Q_\infty$  — вес при насыщении;  $d$  — толщина пленки;  $D$  — коэффициент диффузии;  $t$  — время.

Поскольку ряд быстро сходится, можно отбросить все члены с  $n \geq 1$ . После преобразования выражение (2) принимает вид

$$\frac{d \ln \left( 1 - \frac{Q}{Q_\infty} \right)}{dt} = - \frac{D\pi^2}{d^2} \quad (3)$$

С другой стороны, преобразуя уравнение (1), выражающее изменение активности эманации, получим:

$$\frac{d \ln \left( 1 - \frac{\Delta I_t}{\Delta I_\infty} \right)}{dt} = - a \quad (4)$$

На основании сказанного выше можно предположить, что отношения  $Q/Q_\infty$  и  $\Delta I_t/\Delta I_\infty$  равны, следовательно, равны и правые части уравнений (3) и (4):

$$\frac{D\pi^2}{d^2} = a \text{ или } D = \frac{ad^2}{\pi^2}$$

Таким образом, зная толщину пленки и значение наклона прямой  $a$ , можно найти коэффициент диффузии воды.

Нами был проведен ряд опытов по сорбции воды и этилового спирта на пленках, толщиной от 0,14 до 0,17 мм (толщину определяли микрометром). Угловой коэффициент  $a$  вычисляли по методу наименьших квадратов. Рассчитанные по этим данным значения коэффициентов диффузии равны  $2,7 \cdot 10^{-6}$  и  $8,2 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/мин для воды и этилового спирта соответственно.

В литературе нам не удалось найти коэффициент диффузии воды в ТАЦ. Для ацетата целлюлозы приводится значение  $1 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/мин (при 30°) [6]. Значит, порядок значений соответствует величине, найденной другим способом для полимера, близкого по своим свойствам к ТАЦ. Метод определения коэффициента диффузии по изменению веса набухающей пленки описан в ряде работ [7]. Дальнейшие исследования должны показать, наблюдается ли обнаруженная нами закономерность и в случае других полимеров и других растворителей. Это дало бы возможность предложить еще один метод определения коэффициентов диффузии.

### Выводы

1. Сорбция воды и этилового спирта ускоряет диффузию инертного газа в триацетатцеллюзое (ТАЦ).

2. По кинетике возрастания эманирующей способности определены коэффициенты диффузии воды и этилового спирта в ТАЦ.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
4 II 1969

### ЛИТЕРАТУРА

- Д. Нитцольд, К. Б. Заборенко, Х. Т. Курбанов, П. В. Козлов. Высокомолек. соед., А11, 2135, 1969.
- R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd 1, 5, 219, Leipzig, 1942; П. В. Козлов, Г. И. Брагинский. Химия и технология полимерных пленок, изд-во «Искусство», 1965.
- F. A. Long, L. J. Thompson, J. Polymer Sci., 14, 321, 1954.
- С. Н. Журков. Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 66.
- W. Jost, Diffusion in solids, liquids, gases, N. Y., 1952.
- A. M. Moggins, J. Appl. Chem., 1, 141, 1951.
- С. Н. Журков, Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 24, 797, 1954.