

действию на полимеризацию [2, 8, 9]. Эффект падения \bar{M}_n полимера уже при дозах порядка 0,1–0,2 Мрад, приписанный деструкции полимера, наблюдали авторы работы [10], изучавшие радиационную полимеризацию метилметакрилата на силикагеле.

Результаты настоящей работы показывают также, что выполненные ранее при анализе процесса полимеризации ВА на аэросиле кинетические расчеты [1], в которых были использованы значения \bar{M}_n ПВА, образующегося при конверсиях $\sim 0,2 \text{ ммоль/г}$, вполне корректны, хотя и требуют уточнения на величину отношения $\bar{M}_v/\bar{M}_n=1,8$. Уточненные значения кинетических параметров полимеризации при 50° и 35 рад/сек равны: $C_x=1,1 \cdot 10^{-4}$, $C_m=5,4 \cdot 10^{-4}$, $v_i=7,7 \cdot 10^6 \text{ молекул} \cdot \text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}$ (C_x – относительная константа передачи на гидроксильную группу; C_m – относительная константа передачи на мономер; v_i – скорость инициирования).

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
12 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Брук, С. Л. Мунд, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A19, 889, 1977.
2. С. Л. Мунд, М. А. Брук, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A18, 2631, 1976.
3. G. Meyerhoff, Fortsch. der Hochpol. Forschung, 1961, № 3, 59.
4. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
5. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, гл. 1, «Химия», 1973.
6. А. А. Берлин, С. А. Вольфсон, Кинетический метод в синтезе полимеров, «Химия», 1973.
7. K. Yonetani, W. W. Graessley, Polymer Preprints, 9, 229, 1968; H. M. Mittelhauser Jr, W. W. Graessley, Polymer, 10, 439, 1969.
8. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, В сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 129.
9. М. А. Брук, А. Д. Абкин, В. В. Демидович, А. В. Ерошина, Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, Н. В. Леденцева, Высокомолек. соед., A17, 3, 1975.
10. K. Fukano, E. Kageyama, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1325, 1975.

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИЯ ЖИДКОСТЕЙ ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТЬНО МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН

Манин В. Н., Назаров В. Г., Гуков А. М.

Для решения ряда технических задач необходимы полимерные пленки с высокими защитными свойствами. Этого можно достигнуть меняя природу полимера [1], создавая многослойные композиции [2–4] или модифицируя поверхность полимерной пленки радиационной, плазменной или химической обработкой. Последний способ особенно интересен в силу его универсальности и простоты. Однако до настоящего времени поверхностная модификация полимеров использовалась лишь для изменения адгезионных свойств поверхности или для варьирования ее гидрофобно-гидрофильного баланса. В данной работе изучено влияние химической поверхностной модификации пленок полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) на параметры массопереноса органических жидкостей: *n*-гептана, бензола и метанола.

Поверхностную модификацию проводили путем обработки пленок газообразным фтором в установке из нержавеющей стали при температуре $20\pm 1^\circ$ и расходе газовой смеси 1 л/час. Для обработки использовались газовые смеси, содержащие 5,15 и 30 об.% фтора и соответственно 95,85 и 70 об.% гелия.

Определение параметров массопереноса проводили хроматографическим методом [5] при 30° .

Было установлено, что после фторирования коэффициенты массопереноса метанола практически не меняются (коэффициент проницаемости для исходной пленки полиэтилена равен $1,4 \cdot 10^{-11} \text{ кг} \cdot \text{м}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек})$, а для фторированной в течение 360 мин. смесью из 15% фтора и 85% гелия — $1,3 \cdot 10^{-11} \text{ кг} \cdot \text{м}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек})$), в то время как параметры массопереноса н-гептана резко уменьшаются (рис. 1, а). При этом зависимости коэффициентов проницаемости от времени фторирования описываются ниспадающими кривыми, а время, при котором наблюдается насыщение, зависит от концентрации фтора в газовой смеси.

Аналогичные зависимости получены и для параметров массопереноса бензола (рис. 1, б).

Кинетика начальных стадий фторирования (0,5–300 сек.) полиэтилена высокой плотности изучалась в работе [6]. Установлено, что фториро-

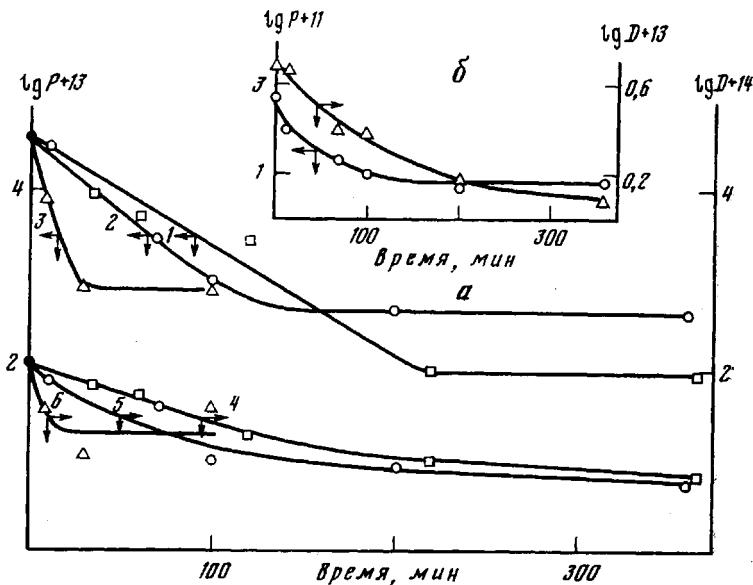


Рис. 1. Зависимости коэффициентов проницаемости P ($\text{кг} \cdot \text{м}/(\text{м}^2 \cdot \text{сек})$) и диффузии D ($\text{м}^2/\text{сек}$) н-гептана (а) и бензола (б) через пленки ПЭНП от времени их фторирования при разных концентрациях фтора в газовой смеси с гелием: 5% (а, 1, 4); 15% (а, 2, 5 и б); 30% фтора (а, 3, 6); (толщина пленок 40 мкм)

вание представляет собой малоселективный процесс замещения атомов водорода на фтор, протекающий по цепному механизму и лимитируемый диффузией молекул фтора в глубь полимера.

В силу этого модификацию поверхности полиэтиленовой пленки в нашем случае можно представить как образование тонкого поверхностного слоя, толщина которого и суммарная степень фторирования зависят от концентрации фтора в газовой смеси и времени фторирования. Сам поверхностный слой, по-видимому, состоит из молекулярных слоев разной степени замещения атомов водорода на фтор, в предельном случае — из политетрафторэтилена. Это утверждение становится правомерным, если обратиться к данным, полученным при исследовании фторированных пленок методом ИК-спектроскопии: в области поглощения CF_2 , CF_2^- и CF_3^- -групп появляется широкая полоса поглощения (1100 — 1300 см^{-1}), связанная с наложением полос поглощения этих групп в различном окружении. При помощи метода внутреннего эталона [7] получена зависимость отношения оптических плотностей $A_{\text{C}-\text{H}}/A_{\text{C}-\text{F}}$ для полос поглощения 1450 и 1130 см^{-1} от времени фторирования (рис. 2, а). В условиях эксперимента

наблюдается пропорциональность между этими величинами. Следовательно, в нашем случае, концентрация фтора пропорциональна времени фторирования. Отсюда можно ожидать, что изменение коэффициента проницаемости *n*-гептана от отношения A_{c-n}/A_{c-f} должно описываться кривой, аналогичной той, которая представлена на рис. 1 (кривая 3), что и наблюдается в действительности (рис. 2, б).

О поверхностном характере фторирования можно судить на основании результатов, представленных на рис. 3. Отчетливо видно, что с уменьшением толщины пленки отношение коэффициентов проницаемости до и после фторирования резко увеличивается. Это может быть связано с тем, что

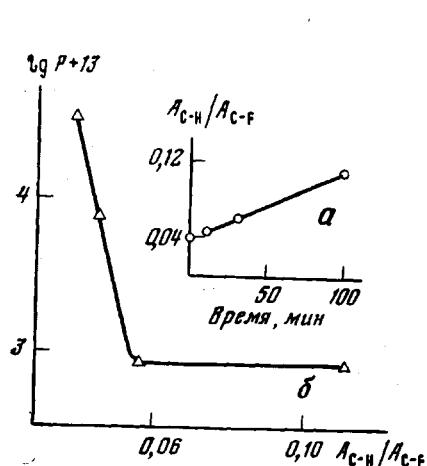


Рис. 2

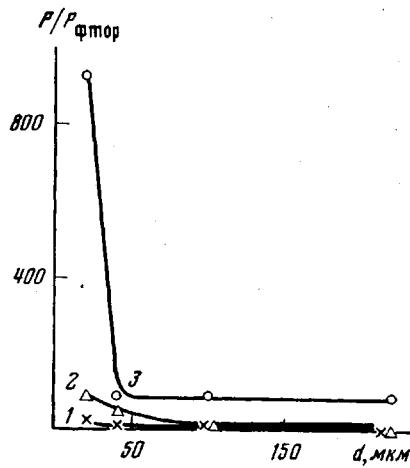


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость отношения оптических плотностей для полос поглощения 1450 и 1130 см^{-1} от времени фторирования (а); зависимость коэффициента проницаемости ($\text{кг}\cdot\text{м}/(\text{м}^2\cdot\text{сек})$) *n*-гептана через пленки ПЭНП от отношения оптических плотностей для тех же полос поглощения (б); (толщина пленок 40 $\mu\text{м}$; состав газовой смеси 30% фтора и 70% гелия)

Рис. 3. Зависимость отношения коэффициентов проницаемости *n*-гептана через пленки ПЭНП до P и после фторирования $P_{\text{фтор}}$ от их толщины при временах обработки 30 (1), 100 (2) и 200 мин, (3) газовой смесью, состоящей из 15% фтора и 85% гелия

при прочих равных условиях глубина фторирования одинакова и, следовательно, с уменьшением общей толщины пленки возрастает доля фторированных слоев полимера. Очевидно, эффект будет тем выше, чем больше эта доля, а значит, чем больше время фторирования, что и наблюдается.

Поверхностный характер фторирования подтверждается и в следующем эксперименте: 100-минутное фторирование трехслойного пакета пленок, сваренных по периметру, газовой смесью, состоящей из 15 об. % фтора и 85 об. % гелия, практически не оказало влияния на транспортные свойства средней пленки пакета. Крайние же пленки обнаружили асимметрию проницаемости: коэффициент проницаемости пленки, помещенной фторированной стороной к *n*-гептану оказался почти вдвое ниже ($1,0 \cdot 10^{-9} \text{ кг}\cdot\text{м}/(\text{м}^2\cdot\text{сек})$), чем пленки, помещенной фторированной стороной от *n*-гептана ($1,8 \cdot 10^{-9} \text{ кг}\cdot\text{м}/(\text{м}^2\cdot\text{сек})$).

Эта асимметрия проницаемости позволяет прийти к еще одному выводу: повышение барьерных свойств фторированной полиэтиленовой пленки обусловлено снижением коэффициента проницаемости фторированного поверхностного слоя. Тогда в случае диффузии пенетранта со стороны фторированного слоя его концентрация в нефторированной части пленки резко снижается. В результате этого уменьшается коэффициент проницаемости нефторированной части пленки, а следовательно, и эффективная величина коэффициента проницаемости пленки в целом, что находит вы-

ражение в уменьшении коэффициента диффузии фторированной пленки полиэтилена (рис. 1).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности поверхностной модификации полимерных пленок с целью направленного изменения их проницаемости.

Поступила в редакцию
14 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Сирота, Модификация структуры и свойств полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 23.
2. Д. Ф. Каган, А. М. Кнебельман, В сб. Полимерные пленочные материалы, под ред. В. Е. Гуля, «Химия», 1976, стр. 162.
3. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 179.
4. В. Н. Манин, В. П. Григорьев, Диффузионные явления в полимерах, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции, ч. 1, Рижский политехн. ин-т, 1977, стр. 204.
5. Н. Е. Архипцев, А. А. Шишмаров, Л. А. Мочалова, Пласт. массы, 1977, № 4, 72.
6. D. T. Clark, W. J. Feast, W. K. R. Musgrave, I. Ritchie, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 857, 1975.
7. М. Трайон, Э. Горовиц, В сб. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, т. 2, «Мир», 1974, стр. 274.

УДК 541.64:539.199

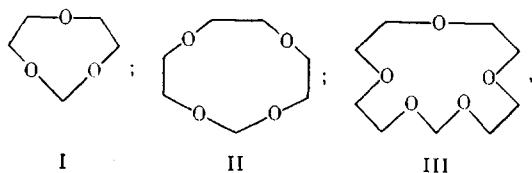
О РАВНОВЕСИИ МЕЖДУ ЦИКЛИЧЕСКИМИ И ЛИНЕЙНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Халатур П. Г., Плетнева С. Г., Папулов Ю. Г.

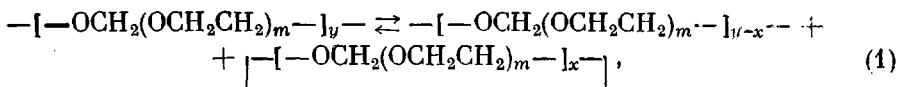
Макроциклические полиэфиры (в частности, краун-эфиры), благодаря донорно-акцепторному взаимодействию кислородных атомов с катионами металлов, обладают уникальными комплексообразующими и сольватирующими свойствами, что позволяет использовать их в качестве агентов, влияющих на транспорт ионов K^+ , Na^+ через биологические клеточные мембранны, а также для повышения растворимости солей в малополярных органических растворителях [1, 2].

Одним из перспективных путей получения циклических макромолекул является хроматографическое разделение продуктов, образующихся в результате полимеризации соответствующих гетероциклов и внутри- и межмолекулярных обменных реакций [3]. В этой связи возникает вопрос о равновесной концентрации циклов различного размера.

Цель настоящего сообщения — расчет содержания макроциклических гомологов 1,3,6-триоксациклооктана (I), 1,3,6,9-тетраоксациклоундекана (II) и 1,3,6,9,12-пентаоксациклотетрадекана (III)



образующихся при равновесии



где $m=2, 3, 4$; x и y — степень полимеризации.