

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА
ДИФФУЗИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО АНТИОКСИДАНТА
В ПОЛИЭТИЛЕНЕ**

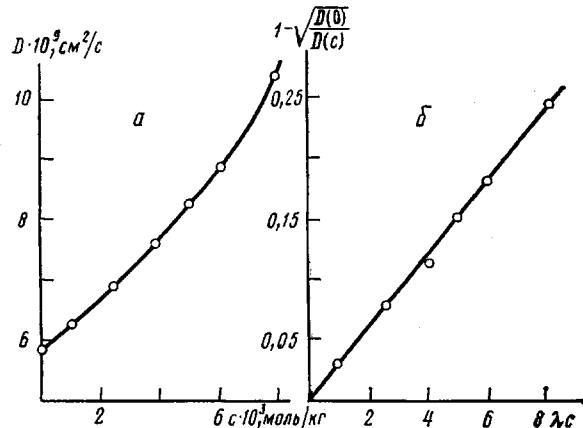
Багдонайте В. А., Юшкевичюте С. С.

В работах по изучению миграции низкомолекулярных веществ в полимерах обычно исследуют зависимость коэффициента диффузии от температуры, ММ диффузанта, структуру полимера [1–4], тогда как концентрационную зависимость исследуют очень редко [5, 6]. С другой стороны, согласно представлениям Фудзиты [7], коэффициент диффузии низкомолекулярного вещества в полимере должен увеличиваться с концентрацией этого вещества по закону

$$D(c) = D(0)/(1-\lambda c)^2, \quad (1)$$

где c — общая концентрация низкомолекулярного вещества, $D(0)$ — коэффициент диффузии при $c \rightarrow 0$.

В нашей работе исследована зависимость коэффициента диффузии низкомолекулярного антиоксиданта от концентрации в случае, когда



Зависимость D от концентрации антиоксиданта в ПЭВД при 80° (а) и та же зависимость в координатах, соответствующих уравнению Фудзиты [7] (б)

растворение практически не сопровождается набуханием полимерного образца.

Исследовали ПЭ высокого давления (ПЭВД) с $\bar{M}=60\,000$ и антиоксидант 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол), т. пл. 127° .

Образцы ПЭВД толщиной 0,1–0,01 см выдерживали определенное время в откаченных запаянных ампулах в насыщенных парах антиоксиданта при 70 – 80° . Антиоксидант, растворенный в ПЭ, анализировали согласно работе [8]. Коэффициент диффузии определяли методом «толстого слоя» [9], используя антиоксидант, меченный ^{14}C в метиленовой группе (удельная активность $3900 \text{ имп}/\text{мин} \cdot \text{м}^2$). Известно, что растворение низкомолекулярных веществ в полимере часто сопровождается набуханием, т. е. изменением его надмолекулярной структуры и линейных размеров [6, 10]. Линейные размеры образцов ПЭ определяли на микроскопе УИМ-23. Опыты показали, что растворение антиоксиданта в ПЭВД не сопровождается набуханием полимера: линейные размеры образцов не только не увеличивались, но даже несколько уменьшились (на 0,4%) за счет процессов релаксации. Таким образом, растворение полярного антиоксиданта в неполярном полимере протекает за счет заполнения свободного объема полимерного вещества.

Определенная нами растворимость антиоксиданта в ПЭВД оказалась равной 0,031 моль/кг при 70° и 0,034 моль/кг при 80°. Слабая зависимость растворимости от температуры свидетельствует о том, что в условиях измерения растворимости центры сорбции практически полностью заняты антиоксидантом [11, 12], т. е. растворимость практически совпадает с концентрацией этих центров ($[c_s] = 0,035$ моль/кг).

Кривая зависимости коэффициента диффузии антиоксиданта от его концентрации в полимере приведена на рисунке, а. В координатах формулы Фудзиты $\{1 - [D(0)/D(c)]^{1/2} - \lambda c\}$ кривая трансформируется в прямую линию, по наклону которой определено значение $\lambda = 3,08 \cdot 10^2$ кг/моль (рисунок, б).

Согласно работам [11, 12], входящий в формулу (1) коэффициент λ равен обратной величине концентрации центров сорбции ($\lambda = [c_s]^{-1}$), т. е. уравнение (1) можно преобразовать к виду

$$D(c) = D(0) / \left(1 - \frac{[c]}{[c_s]} \right)^2 \quad (2)$$

По данным рисунка, б, формула (2) удовлетворительно описывает опытную зависимость D от концентрации, а найденная из нее величина $[c_s] = 0,0324$ практически совпадает с оценкой этой величины по растворимости антиоксиданта.

Бильиусский государственный
университет им. В. Каинуса

Поступила в редакцию
19 II 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Johnson, I. F. Westlake, J. Appl. Polymer Sci., 19, 1745, 1975.
2. R. G. Hauserman, M. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., 20, 2533, 1976.
3. M. Johnson, K. G. Hauserman, J. Appl. Polymer Sci., 21, 3457, 1977.
4. I. Y. Moisan, Ann. telecommuns., 34, 53, 1979.
5. A. A. Лукутцов, И. А. Коршунов, И. Ф. Новогоров, Высокомолек. соед., A15, 1660, 1973.
6. T. Iijima, D. J. Chung, J. Appl. Polymer Sci., 17, 663, 1973.
7. H. Fujita, J. Phys. Soc. Japan, 8, 271, 1953.
8. C. C. Юшкевич, Ю. А. Шляпников, Труды АН ЛитССР, Б3(58), 153, 1969.
9. А. А. Жуховичкий, С. Н. Крюков, В. А. Геодакян, В сб. Применение радиоактивных изотопов в металлургии, Металлургиздат, 1955, стр. 102.
10. Т. А. Богаевская, Т. В. Гаговская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 1957, 1968.
11. Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 210, 1362, 1973.
12. Н. М. Ливанова, А. М. Марьян, Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б18, 411, 1976.

УДК 541.64:547.415

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-МЕТИЛЭТИЛЕНИМИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Богачева Н. Б.,
Игнатенко А. В.

Известно [1], что N-этилэтиленимин полимеризуется под действием *n*-толуолсульфокислоты (ТСК), однако полимеризация прекращается до полной конверсии мономера и причина этого не исследована.

С целью выяснения этого вопроса нами изучена полимеризация N-метилэтиленимина под влиянием ТСК. В настоящем исследовании основное внимание сосредоточено на анализе модельных систем с использованием метода ПМР-спектроскопии. По характеру изменения спектров во времени в определенном температурном интервале (-23 - +20°) было прослежено взаимодействие N-метилэтиленимина и инициатора, взятых в эквимольном соотношении в растворе CD₃OD, что дает возможность зафиксиро-