

$c > 0,9$  близки к свойствам смесей ПЭ + СКД и ПЭ + СКБ, а при  $c < 0,9$  — к свойствам смесей ПЭ + БК. Интересно отметить, что менее однородные смеси из ПЭ и БК имеют различный ближний порядок расположения макромолекул в аморфных областях (4, 5 и 6 Å соответственно), в то время, как ближний порядок ПЭ и каучуков на основе дивинила СКД, СКБ, СКС-30 одинаков (как отмечалось выше, аморфные гало ПЭ, СКД, СКБ и СКС-30 накладываются друг на друга).

Авторы выражают признательность А. Я. Гольдману за полезную дискуссию.

## Выводы

Методами рентгеноструктурного и термомеханического анализа полиэтилена с некоторыми каучуками показана возможность определения однородности смесей и полимеров, которая может явиться относительной оценкой их совместимости.

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
27 VII 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Сирота, Модификация структуры и свойств полиолефинов, изд-во «Химия», 1969, стр. 113.
2. Е. Е. Рылов, В. Л. Карпов, Ж. физ. химии, 27, 579, 1953.
3. М. А. Мартынов, В. М. Южин, А. И. Малушин, Г. Ф. Ткаченко, Пласт. массы, 1965, № 10, 6.
4. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Чен Цин-хай, Высокомолек. соед., 4, 237, 1962.
5. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, В. Н. Кулезнев, Т. А. Иваненко, Коллоид. ж., 28, 640, 1966.
6. M. Shundo, T. Hidaka, K. Goto, M. Imoto, Y. Minoura, J. Appl. Polymer Sci., 12, 975, 1968.
7. А. Б. Айвазов, В. Я. Живаев, А. В. Никифорова, Ю. В. Зеленев, В. С. Тюрина, А. Г. Шварц, Механика полимеров, 1970, 138.
8. Н. Ф. Комская, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 1529, 1956.
9. Г. Л. Слонимский, Н. Ф. Комская, Ж. физ. химии, 30, 1746, 1956.
10. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Пласт. массы, 1960, № 2, 8.
11. P. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 44—46, 24, 1961.
12. E. Martuscelli, M. A. Martynov, Makromolek. Chem., 111, 50, 1968.
13. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1952, стр. 127.
14. F. Bueche, J. Polymer Sci., 22, 113, 1956.
15. W. Krigbaum, R.-J. Roe, K. Smith, Polymer, 5, 533, 1969.

## ASSESSMENT OF THE UNIFORMITY OF POLYETHYLENE-RUBBER BLENDS

E. L. Vinogradov, M. A. Martynov, N. A. Sibiryakova,  
I. V. Kurbatova

### Summary

The relative compatibility of high-pressure polyethylene with various nonpolar rubbers has been studied by the x-ray diffraction and thermomechanical methods. It has been found that the compatibility of polyethylene with butadiene rubbers is higher than with butyl rubber.

УДК 541.(11+64):532.72

## ОБ ОЦЕНКЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ЖИДКОСТЕЙ В ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

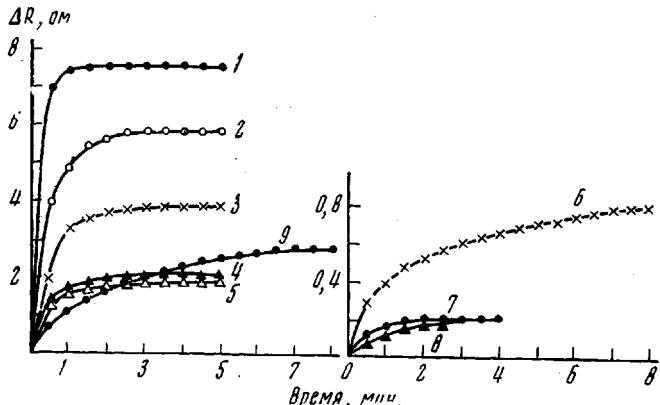
T. B. Savatjogina, P. I. Xomenko, B. Э. Геллер

Одним из параметров, характеризующих плотность упаковки структурных элементов в волокне, является коэффициент диффузии какого-либо реагента внутри волокна. Коэффициент диффузии может быть рассчитан из уравнения Кренка [1], которое справедливо для небольших количеств сорбированного вещества в началь-

ный период сорбции. Эксперименты показали, что это уравнение может быть применено для описания процесса сорбции воды различными волокнистыми материалами [2].

Сорбция из растворов, так же как адсорбция из газовой среды, позволяет определить удельную поверхность, поскольку величина адсорбции находится в простой зависимости от величины удельной поверхности [3]. Один из способов определения удельной поверхности твердого тела состоит в определении теплоты смачивания его в однокомпонентной жидкой среде.

Для различных образцов одного и того же вещества, отличающихся только удельной поверхностью, число молей поглощенного вещества и теплота смачивания этим веществом пропорциональны удельной поверхности. Очевидно, что теплота смачивания и, соответственно, изменение температуры калориметрической системы, вызванное изучаемым процессом, пропорциональны количеству вещества, сорбированного



Кинетические кривые смачивания водой волокон вискозного штапеля (1), натурального шелка (2), хлопкового волокна (3), ТАЦшт (4), ТАЦшл (5), ПАНс (6), ПАНг (7), лавсана (8) и капрона (9)

волокном. Было показано [4], что о плотности структуры полимерного материала можно судить по величине теплового потока, возникающего при диффузии растворителя внутрь исследуемого образца.

Цель данной работы — исследование возможности применения уравнения Кренка для расчета коэффициента диффузии на основании термохимических данных.

### Экспериментальная часть

Для исследования были отобраны образцы натуральных волокон (хлопковое, натуральный шелк), искусственных (вискозный штапель, триацетатное штапельное волокно (ТАЦшт), триацетатный шелк (ТАЦшл)), синтетических (капрон, лавсан, полиакрилонитрильные волокна (гомополимер и сополимер) (ПАН<sub>г</sub> и ПАН<sub>с</sub>)). Измерения проводили при помощи изотермического калориметра с применением термистора КМТ-14 при 25°. Относительная ошибка измерения, оцененная по хлористому калию, составляла 1,7%. Образцы перед испытанием сушили в вакууме при 25° в течение 3 суток. Кинетические кривые смачивания этих волокон водным бидистиллятом представлены на рисунке. Теплоты смачивания вычислены по формуле

$$Q = K \cdot \Delta R,$$

где  $\Delta R$  — изменение сопротивления термистора во время опыта при достижении равновесия,  $K$  — постоянная калориметра ( $кал/ом$ ).

Принимая во внимание тот факт, что скорость тепловыделения равна скорости изменения  $\Delta R$  [4], можно вычислить коэффициент диффузии по уравнению, аналогичному уравнению Кренка

$$D = \left( \frac{\Delta R_t}{\Delta R_\infty} \cdot \frac{r \sqrt{\pi}}{4 \sqrt{t}} \right)^2,$$

где  $\Delta R_t$  — изменение сопротивления термистора за время  $t$ ,  $\Delta R_\infty$  — изменение сопротивления термистора в равновесном состоянии,  $r$  — радиус волокна.

Значение  $\Delta R_t / \Delta R_\infty$  соответствует начальному прямолинейному участку кинетической кривой  $\Delta R_t / \Delta R_\infty = f(\sqrt{t})$ .

Полученные теплоты смачивания и коэффициенты диффузии воды представлены в таблице.

Для сравнения в таблице приведены величины  $D_c$ , вычисленные для этих же волокон на основании данных по изучению сорбции воды при помощи пружинных весов Мак-Бэна при 25°. Относительная ошибка измерения равна 2%. Измерение кинетики сорбции паров воды производили при относительно большой влажности (0,50—0,60). Так как при этих условиях происходит конденсация паров воды на внешней поверхности волокна, а лишь затем диффузия внутрь полимера [5], то можно сравнить коэффициенты диффузии, вычисленные из сорбционных данных и рассчитанные из кинетики тепловыделения. Для волокон ТАЦ, а также для полизифирного

#### Теплоты смачивания и коэффициенты диффузии воды

Название волокон	$Q$ , кал/г	$D \cdot 10^3$ , $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	$D_c \cdot 10^3$ , $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$
Хлопковое волокно	6,26	0,77	0,27
Натуральный шелк	8,82	0,67	0,11
Вискозное штапельное во- локно	12,23	6,17	0,68
ТАЦшт	3,24	1,52	1,07
ТАЦшл	2,70	2,27	2,14
Капрон	4,03	3,57	1,29
Лавсан	0,24	8,26	6,11
ПАН <sub>с</sub>	0,77	0,55	0,31
ПАН <sub>г</sub>	0,17	1,30	0,89

и полiamидного волокна совпадение  $D_c$  и  $D$  удовлетворительно. Наибольшее расхождение между этими величинами наблюдается для целлюлозных и белковых волокон, что обусловлено, по-видимому, их высокой гигроскопичностью.

Предложенный метод пригоден для определения коэффициента диффузии в системах, где сорбат индифферентен по отношению к полимеру.

#### Выводы

- Изучена кинетика тепловыделения при смачивании водой некоторых натуральных и химических волокон.
- Предложен метод расчета коэффициентов диффузии из термохимических данных для систем, где сорбат индифферентен по отношению к полимеру.

Ташкентский институт текстильной  
и легкой промышленности

Поступила в редакцию  
29 IV 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

- J. Crank, J. Soc. Dyers and Colourists, 63, 293, 417, 1947; 64, 386, 1948; 66, 366, 1950.
- Р. И. Хоменко, Б. Э. Геллер, Сб. научно-исследовательских работ Ташкентского текстильного института, 1967, № 2, 109.
- С. Грег, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, изд-во «Мир», 1970.
- Б. Э. Геллер, Высокомолек. соед., 2, 1467, 1960.
- I. R. Decey, I. C. Clinia, D. G. Thomas, Trans. Faraday Soc., 54, 250, 1958.

#### ON THE ASSESSMENT OF THE DIFFUSION COEFFICIENTS OF LIQUIDS INTO POLYMERIC MATERIALS FROM THERMOCHEMICAL DATA

T. V. Savatyugina, R. I. Khomenko, B. E. Geller

#### Summary

The kinetics of heat evolution upon wetting with water of some natural and chemical fibers have been studied at 25° by means of an isothermal calorimeter. The heats of wetting and the diffusion coefficients of water into fibers have been calculated. The diffusion coefficients obtained from thermochemical data are compared and correlated with those obtained from the water vapors sorption.