

лозы возрастают. Следовательно, с увеличением молекулярного веса возрастает рыхлость упаковки структурных элементов ацетатов целлюлозы в пленке.

Эти результаты позволяют заключить, что электрическая прочность полимерных диэлектриков зависит от плотности упаковки полимерного тела, которая в свою очередь является функцией гибкости полимерной цепи.

Ташкентский электротехнический
институт связи

Поступила в редакцию
16 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Г. И. Брагинский, Химия и технология полимерных пленок, 1965.
2. С. Н. Колесов, Л. А. Введенская, Л. Н. Херасков, Пласт. массы, 1967, № 9, 12.
3. С. Н. Колесов, Г. И. Гейфман, Изв. ВУЗов, физика, 1968, № 5, 156.
4. В. А. Соколова, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1959, № 5, 46.
5. А. И. Шатенштейн, Определение молекулярных весов полимеров, «Химия», 1964.
6. С. Н. Колесов, Высокомолек. соед., Б10, 582, 1968.

УДК 541.64:546.264-31:533.15

РАСТВОРИМОСТЬ И ДИФФУЗИЯ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Г. Б. Оконишников, В. Н. Скрипов

На свойства твердого тела могут существенно влиять присутствующие в нем примеси. Например, физико-механические характеристики полимеров значительно изменяются при насыщении в газовой среде [1]. Поэтому изучение процессов диффузии и растворения газов в высокомолекулярных соединениях является актуальной задачей.

Нами экспериментально изучена сорбция двуокиси углерода непластифицированным ПММА марки СТ-1-110. Технический газ использован в баллонах без дополнительной очистки. Опыты проводили при давлениях насыщающего газа $p=4-60$ атм в температурном интервале 20–80°.

Предварительные опыты показали, что ПММА набухает в среде двуокиси углерода. В специальной камере насыщения были измерены катетометром линейные размеры образцов при различных p (таблица). Набухание и размягчение материала мембран при высоких p затрудняют применение обычных методов измерения проницаемости P . Мы воспользовались изучением кинетики растворимости.

Коэффициент линейного расширения образца
вследствие насыщения двуокисью углерода

p , атм	Коэффициент линейного расширения α (%) при T , °C			
	20	40	60	80
10	0,8	0,5	0,3	0,2
30	3,0	1,7	1,1	0,8
50	5,6	3,1	2,0	1,4

Образцы толщиной 0,50 мм, вырезанные из листового ПММА, взвешивали в камере в процессе насыщения пружинными весами [2]. Чувствительность весов 780 мм/г, материал пружины – вольфрам диаметром 0,10 мм. Вес образцов до насыщения около 0,150 г. Измерения проводили катетометром КМ-6 через специальные окна. Перед начальным заполнением камера продувалась исследуемым газом.

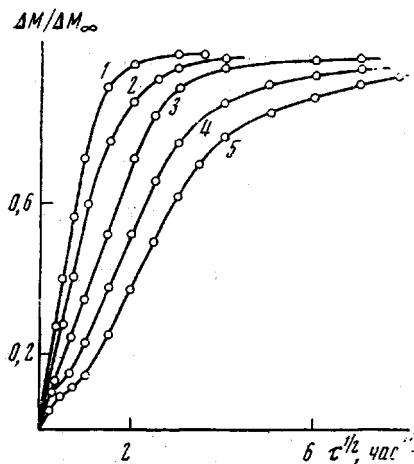


Рис. 1. Сорбция двуокиси углерода ПММА при 60° и $p=55$ (1), 45 (2), 35 (3), 20 (4) и 10 атм (5)

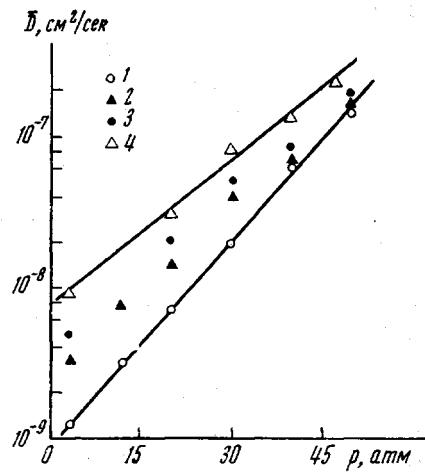


Рис. 2. Влияние давления насыщения на коэффициент диффузии CO_2 в ПММА при 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80° (4)

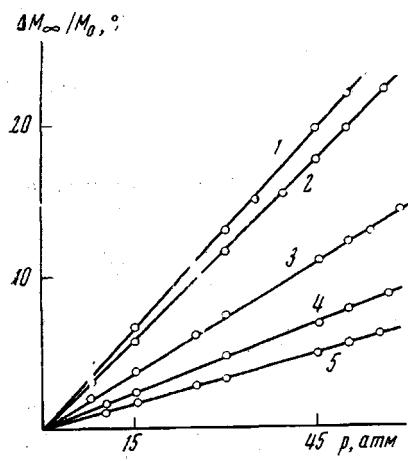


Рис. 3. Влияние давления CO_2 на сорбционную способность ПММА при 18 (1), 22,5 (2), 40 (3), 60 (4) и 80° (5)

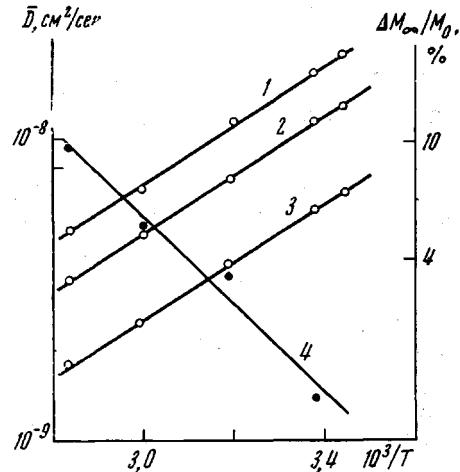


Рис. 4. Температурная зависимость сорбционной способности (1-3) и коэффициента диффузии (4) при $p=45$ атм (1), 30 (2), 15 (3) и 3,5 атм (4)

При расчете сорбционной способности ПММА ($\Delta M_\infty / M_0$) учитывалась выталкивающая сила с поправкой на набухание образца. Значения плотности газа взяты по данным таблиц [3].

Характерные кривые кинетики сорбции представлены на рис. 1. Масса ΔM_∞ соответствует времени $\tau \rightarrow \infty$. Форма кривых изменяется с ростом начальной концентрации газа [4]. Двухстадийный процесс сорбции (кривые 4, 5) сменяется нормальным процессом (кривые 1-3). Двухстадийность обусловлена различием скорости диффузии и скорости структурных изменений в полимере. Начальные участки кривых 1-3 близки к линейным. Здесь процесс подчиняется больцмановскому решению уравнения диффузии в полу бесконечной среде [4].

Среднее значение коэффициента диффузии D в интервале концентраций от c_1 до c_2 может быть рассчитано по начальному участку кривой

сорбции

$$\bar{D} = 0,04939 / (\tau/l^2)^{0,5}$$

Здесь $(\tau/l^2)^{0,5}$ определяется временем и толщиной l пластиинки образца при $\Delta M/\Delta M_\infty = 0,5$. Зависимость, приведенная на рис. 2, может быть представлена уравнением типа

$$\bar{D} = D_1 \exp(b_1 p),$$

где D_1 — коэффициент диффузии при $p \rightarrow 0$, b_1 — постоянная величина.

Влияние давления CO_2 на сорбционную способность ПММА показано на рис. 3. Поскольку $\Delta M_\infty/M_0 = K(T)p$, то и зависимость $c = \Delta M_\infty/(M_0 + \Delta M_\infty)$ от давления оказывается близка к линейной в области концентраций до 20 %. Таким образом растворимость CO_2 в ПММА может быть приближенно описана законом Генри

$$c = S_p, \quad (1)$$

где S_p — коэффициент растворимости.

На рис. 4 представлена температурная зависимость сорбционной способности и среднего коэффициента диффузии. Теперь можно записать

$$\begin{aligned} \Delta M_\infty/M_0 &= A p \exp(a/RT) \\ \bar{D} &= D_0 \exp[-(E_0 + bp)/RT], \end{aligned} \quad (2)$$

где A , a , b — константы, E_0 — энергия активации диффузии при $p \rightarrow 0$. Тогда для растворимости с учетом уравнения (1) получаем выражение

$$\bar{S} = A \exp(a/RT) / [1 + A p \exp(a/RT)]$$

\bar{P} рассчитывается по экспериментальным значениям \bar{D} и \bar{S} в условиях, сходных по концентрации

$$\bar{P} = \bar{D} \bar{S}$$

Ниже приведены значения проницаемости при 20° и различных давлениях насыщения двуокиси углерода.

$P \cdot 10^{11}, \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{атм}$	10	20	30	40	50
	1,0	2,7	7,3	20	49

Эффективная энергия активации диффузии $E_D = E_0 - bp$ в области малых концентраций, оцененная из рис. 4, равна $7,5 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$.

Диффузия в аморфных полимерах определяется совместными перемещениями молекул сорбата и малых сегментов полимерной цепи. Координированное движение сегментов, вызванное приложенными к материалу напряжениями, происходит также при течении полимера. Некоторая качественная аналогия между молекулярными движениями в этих процессах приводит к корреляции между температурными зависимостями коэффициентов диффузии и вязкости. Для оценки вязкости мы использовали метод ползучести; оказалось, что при насыщении ПММА двуокисью углерода вязкость материала уменьшается на порядок при увеличении p на 20 атм и может быть описана зависимостью вида

$$\eta = \eta_0 \exp[(E_1 - \beta p)/RT] \quad (3)$$

с постоянным E_1 и β . Если принять во внимание уравнения (2) и (3), то связь между процессами диффузии и вязкого течения может быть удовлетворительно описана простым соотношением

$$\bar{D}(T, p) = B/\eta$$

Близость энергии активации процессов вязкости E_η к значениям E_D для диффузии октадекана в полимерах отмечена в [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Скрипов, М. К. Сутиков, Механика полимеров, 1971, 243.
2. А. И. Сахаров, Весы в физико-химических исследованиях, «Наука», 1968.
3. М. П. Вукалович, В. В. Альтунин, Теплофизические свойства двуокиси углерода, Атомиздат, 1965.
4. К. Роджерс, Растворимость и диффузия, Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968.

УДК 541.64:543.422

О ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ Q И e ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ

Ю. Д. Семчиков, А. Н. Егорочкин, А. В. Рябов

Известно, что параметры реакционной способности мономеров Q и e определяются в результате весьма трудоемких методов по сополимеризации. Желательно иметь возможность хотя бы ориентировочной оценки этих параметров по данным спектроскопии. В литературе [1] описана корреляция между $\lg Q$ и длиной волны, отвечающей максимуму поглощения мономеров в области УФ-спектра, характерной для $\pi-\pi^*$ -переходов. В данной работе устанавливается связь между частотами неплоских деформационных (веерных) колебаний группы $=\text{CH}_2$ винильных мономеров и их параметрами Q и e .

Указанная полоса δ_{CH} , является наиболее характеристичной из полос ИК-спектра, относящихся к фрагменту $-\text{CH}=\text{CH}_2$ [2]. Ранее нами показано [3], что частота этой полосы весьма чувствительна как к индуктивным эффектам заместителей при двойной связи, так и к эффектам сопряжения с ними. Так, для аллиловых мономеров, где имеют место лишь индуктивные эффекты заместителей, найдено, что частота деформационных веерных колебаний δ_{CH} линейно связана с индуктивными константами заместителей Тафта [4] уравнением $v=13\sigma_p+911$ (1). В случае винильных мономеров частота рассматриваемой полосы зависит также от эффектов сопряжения. Последние характеризуются нами, как это принято в корреляционном анализе [5], разницей $\sigma_p-\sigma'$, где σ_p — константа *пара*-заместителя ароматического соединения по Гаммету, σ' — константа заместителя в насыщенном соединении — 4-замещенной бицикло-[2,2,2]-октан-1-карбоновой кислоте. С учетом обоих эффектов для винильных мономеров получено $v=13\sigma_p+175(\sigma_p-\sigma')+900$ (2).

При описании связи между строением мономера и его реакционной способностью эффекты сопряжения характеризуются параметром Q или $\lg Q$, полярные эффекты, обусловленные донорно-акцепторным действием заместителей, — параметром e . Тогда, очевидно, σ' будет соответствовать e (в некоторых случаях выявлена конкретная форма связи между σ и e [6]), член $\sigma_p-\sigma'$ отвечает $\lg Q$. Учтя это и основываясь на уравнении (2), можно допустить существование зависимости $v=A\lg Q+Be+v_0$ (3). Подбор коэффициентов методом последовательных приближений с использованием данных таблицы привел к конкретному виду зависимости: $v=50\lg Q-68|(0,5-e)|+996$ (4), где $|(0,5-e)|$ — приведенное абсолютное (по знаку) значение полярности двойной связи. Физический смысл этого параметра обусловлен тем, что частота δ_{CH} падает с увеличением как положительной, так и отрицательной поляризации двойной связи, причем нулевой точкой является $+0,5e$. По-видимому, эта небольшая положительная поляризация β -C необходима для компенсации I_e -эффекта связей C—H. Исполь-