

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XVII

1975

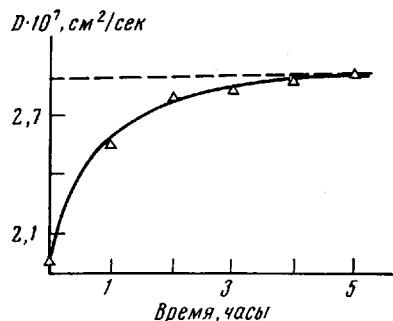
№ 10

### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:532.72:546.22

#### ОБ ОБРАТИМОМ ИЗМЕНЕНИИ ДИФФУЗИИ СЕРЫ В ПОЛИИЗОПРЕНЕ, ПОДВЕРГНУТОМ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

При исследовании диффузии и растворимости твердых низкомолекулярных веществ в эластомерах мы столкнулись с фактом зависимости этих параметров от предыстории полимера. Изучали диффузию серы в синтетическом полиизопрене (ПИ) Cariflex IR-305. Вследствие малой растворимости и инертности серы при температуре исследования можно полагать, что растворение серы в ПИ не сопровождается изменением структуры последнего. Об этом свидетельствуют данные об отсутствии концентрационной зависимости коэффициентов диффузии серы в эластомерах [1]. Коэффициенты диффузии  $D$  и равновесную растворимость серы  $C_0$  в ПИ определяли по концентрационной зависимости скорости растворения сферических частиц серы в полимере при  $60^\circ$  [1]. Значения  $D$  и  $C_0$  серы определены в образцах ПИ, необработанного, подвергнутого механической обработке (10 мин. на холодных вальцах), а также в обработанном ПИ, хранившемся разное время при  $60^\circ$ . Ошибка в определении  $D$  и  $C_0 < \pm 5\%$ . Установлено, что механическая обработка приводит к обратимому снижению коэффициента диффузии серы в ПИ. При этом значения  $C_0$  для серы в исходном и обработанном ПИ совпадают и составляют при температуре исследования  $0,023 \text{ г}/\text{см}^3$ . Последующее хранение вальцованныго ПИ сопровождается увеличением коэффициента диффузии серы и приближением его значения для  $D$  серы в исходном ПИ. Обратимое изменение коэффициента диффузии серы при хранении обработанного ПИ показано на рисунке. Для исключения возможного влияния на измеряемые параметры термоокислительных процессов в ПИ при терmostатировании проводилось нагревание образца исходного ПИ в течение 5 час. при  $60^\circ$ . Значения  $D$  и  $C_0$  в исходном и прогретом образцах совпадают. Уменьшение  $D$  серы в ПИ при вальцевании и последующее увеличение до начального значения при хранении вальцованныго ПИ отражают обратимые процессы, происходящие в эластомере при механической обработке. Очевидно, время восстановления структуры эластомера после вальцевания (5 час. при  $60^\circ$ ) значительно больше времени эксперимента по определению  $D$  серы в ПИ (20–40 мин.), что и дало возможность наблюдать изменение диффузионных параметров серы в про-



Обратимое изменение коэффициента диффузии серы в ПИ, подвергнутом механической обработке

цессе восстановления структуры эластомера. По увеличению  $D$  серы в вальцованным ПИ при хранении можно судить о степени приближения структуры эластомера к равновесию и о характере происходящих при этом процессов.

Б. С. Гришин, И. А. Тугорский,  
И. С. Юровская, Хунь Куанг Хоу

Поступило в редакцию  
14 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

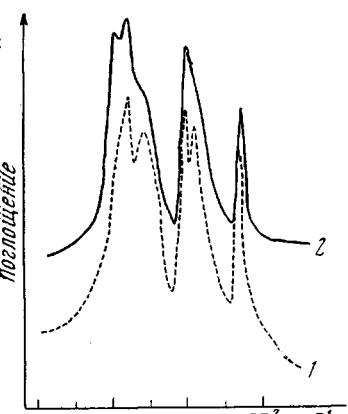
1. Б. С. Гришин, И. А. Тугорский, Е. Э. Потапов, Высокомолек. соед., A16, 130, 1974.

УДК 541.64:539.199:546.32

### ИЗМЕНЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Олейник и Ениколопян [1] установили, что полосы 930, 985 и  $1130 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре особенно чувствительны к конформационному состоянию ПОМ. Они показали, что, вероятно, существует некоторая критическая длина порядка 7–8 оксиметиленовых звеньев в непрерывном *гош*-конформационном состоянии, выше которой в ИК-спектре появляется полоса  $903 \text{ см}^{-1}$ , и с увеличением длины непрерывных спиральных сегментов ее интенсивность повышается. Полосы 985 и  $1130 \text{ см}^{-1}$  были отнесены к валентным колебаниям СОС в *транс*-конформации.

Нами [2], а также и другими авторами [3] ранее было показано, что интенсивность этих полос существенно зависит от условий полимеризации. Мы получили [4] полимер с высокой концентрацией *транс*-конформационных дефектов в спиральных цепях ( $903 \text{ см}^{-1}$  — слабая, 985 и  $1130 \text{ см}^{-1}$  — сильные) катионной полимеризацией триоксана в растворе в нитробензоле в условиях последовательной полимеризации и кристаллизации (рисунок, кривая 1) — это спектр, снятый с порошкообразного полимера в виде суспензии в вазелиновом масле или в тонком слое между двумя таблетками КВг. При прессовании того же полимера в таблетках с КВг под давлением  $10\,000 \text{ кГ/см}^2$  сильные полосы 985 и  $1130 \text{ см}^{-1}$  переходят в слабые плечи, и появляется интенсивная полоса



ИК-спектры ПОМ:

1 — в вазелиновом масле или в тонком слое между двумя таблетками из КВг; 2 — таблетки из КВг

$903 \text{ см}^{-1}$  (рисунок, кривая 2). Очевидно, эти изменения в спектре обусловлены реорганизацией полимера в твердой фазе. Согласно перечисленным выше исследованиям [1], эта реорганизация связана с конформационным изменением, при котором *гош*-конформационная упорядоченность ПОМ повышается за счет уменьшения концентрации *транс*-конформационных дефектов в спиральности цепей.

Интересно отметить, что при прессовании образца ПОМ под тем же давлением без КВг и последующем снятии спектров в вазелиновом масле конформационно чувствительные полосы также претерпевают изменения.