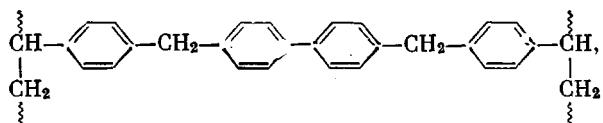


лированного макросетчатого полимера стирола [8] (5 мол.% спивающих мостиков структуры



содержание хлора 21,2%) с дихлоргидратом метилового эфира *L*- $\alpha$ , $\gamma$ -диаминомасляной кислоты в избытке  $\text{NaHCO}_3$ , [9]. В системе диоксан – метанол (6 : 1) при 60° продолжительность реакции составляла 30 час., катализатор –  $\text{NaI}$ . На 1 моль хлорметильных групп брали 1 моль дихлоргидрата эфира, 8 молей  $\text{NaHCO}_3$  и 0,3 моля  $\text{NaI}$ . Анион содержал 6,05% азота, аналитическая емкость 2,2 мг-экв-г. После гидролиза 1 н. водной щелочью в течение 7 суток при 20° и затем 6 н.  $\text{HCl}$  при 110° в течение 24 час. аналитическая емкость сорбента не изменялась.

Хроматографию рацематов (0,2 г) проводили на колонках объемом 30 мл при скорости элюирования 15 мл/час.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
20 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямков, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2325.
2. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, И. А. Ямков, В. П. Кабанов, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2327.
3. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямков, В. П. Кабанов, Ж. общ. химии, 42, 1614, 1972.
4. С. В. Рогожин, И. А. Ямков, В. А. Даванков, Т. Ф. Колесова, В. М. Воеводин, Высокомолек. соед., А17, 564, 1975.
5. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, И. А. Ямков, Высокомолек. соед., Б15, 216, 1973.
6. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, Докл. АН СССР, 192, 1288, 1970.
7. D. W. Adamson, J. Chem. Soc., 1943, 39.
8. Бельг. пат. 756082; Chem. Abstrs, 75, 6841b, 1971.
9. В. А. Даванков, С. В. Рогожин, И. И. Песлякас, Высокомолек. соед., Б14, 276, 1972.

УДК 541.64:546.212:532.72

#### ДИФФУЗИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭФИР – ВОДА

*A. M. Сазонов, A. B. Порай-Кошиц*

Изучение температурной и концентрационной зависимостей коэффициентов диффузии  $D$  воды в полиэфиры (ПЭ) различной степени влажности представляет как практический интерес для расчета массопередачи при сушке ПЭ, так и теоретический (выяснение механизма диффузии и структуры растворов последних). Поэтому мы провели измерения  $D$  воды в ПЭ различного молекулярного веса  $M$ .

ПЭ состава  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH}$  синтезировали в нормальных условиях равновесной поликонденсации. Оценку  $M$  производили по концентрации групп  $\text{OH}$ . Влажность исследованных ПЭ была в пределах 0,5–10 вес. %.  $D$  измеряли на поляризационном интерферометре [1] с точностью  $\pm(3-5)\%$  при разности концентраций воды в отдающей и принимающей среде  $\sim 0,65$  вес. % ( $0,36$  моль/л). Указанные разности концентраций при измерении дифференциальных коэффициентов  $D$  являлись минимальными и определялись предельной чувствительностью интерферометра, отвечая разности показателей преломления безводного ПЭ и ПЭ, содержащего 0,65% воды, не более  $\Delta n = (1-2) \cdot 10^{-4}$ .

Стабильность температуры в диапазоне 20–120° составляла  $\pm 1^\circ$ . Во избежание возникновения конвективных токов в растворах ПЭ при  $T > 70^\circ$  измерение  $D$  произ-

водили в автоклаве в атмосфере азота при избыточном давлении 1,5–2 атм. Одновременно для изученных растворов ПЭ была измерена их вязкость вискозиметрическим методом с точностью  $\pm 1\%$ . Результаты измерений  $D$  и  $\eta$  в системе ПЭ –  $H_2O$  в зависимости от температуры и молекулярного веса ПЭ приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что для всех без исключения растворов ПЭ наблюдается уменьшение  $\eta$  и увеличение  $D$  с ростом температуры и что характер изменения обеих величин с температурой приблизительно одинаков.

Таблица 1

Зависимость  $D$  и  $\eta$  в системе ПЭ – 0,65%  $H_2O$  от температуры и молекулярного веса ПЭ

T, °К	$M=1000$		$M=2000$		$M=3000$	
	$D \cdot 10^6$ , см <sup>2</sup> /сек	$\eta \cdot 10^{-2}$ , спуазы	$D \cdot 10^6$ , см <sup>2</sup> /сек	$\eta \cdot 10^{-2}$ , спуазы	$D \cdot 10^6$ , см <sup>2</sup> /сек	$\eta \cdot 10^{-2}$ , спуазы
293	2,4	2,0	1,9	5,90	2,2	6,01
313	4,2	0,83	2,8	2,26	4,1	2,47
323	5,3	0,57	4,1	1,35	5,4	1,55
333	6,7	0,40	5,8	0,96	7,3	1,26
343	8,4	0,28	7,8	0,65	9,5	0,91
353	10,4	0,21	10,7	0,48	12,1	0,63
363	12,7	0,16	14,3	0,33	13,5	0,49
373	16,5	0,13	18,0	0,31	17,7	0,41
383	22,3	0,10	21,9	0,25	24,5	0,31
393	28,3	0,09	25,5	0,20	29,3	0,26

Представляет интерес сопоставить полученные экспериментальные значения  $D$  с теоретическими для того, чтобы сделать определенные предположения о имеющем место механизме молекулярного движения. Выражая коэффициент диффузии через коэффициент трения  $\beta$  поступательного движения

$$D = kT/\beta \quad (1)$$

и определяя  $\beta$  согласно представлениям различных теорий, легко рассчитать ожидаемые теоретические значения  $D$ . Для этого в настоящее время широко используются теории Стокса, микрвязкости [2] и взаимной вязкости [3]. Однако рядом исследователей [4, 5] установлено, что теории Стокса и микрвязкости плохо применимы к системам полимер – растворитель. Одна из причин этого состоит в том, что данные теории не учитывают разницы во взаимодействии растворитель – растворитель и растворитель – растворенное вещество, которая влияет на характер зависимости диффузии от вязкости раствора. Учет такого взаимодействия может быть произведен в рамках теории взаимной вязкости Хилла. Данная теория базируется на модели жидкости Андраде [6], согласно которой взаимодействующие молекулы образуют короткоживущие парные комплексы, двигающиеся некоторое время совместно (как единое целое). На основании такого представления коэффициент трения поступательного движения молекул радиуса  $r$  в среде молекул с радиусом  $R$  по теории взаимной вязкости определяется выражением

$$\beta = 6[2c_r \eta_r r + (1 - c_r) \eta_{rr} (r + R)], \quad (2)$$

где  $c_r$  — мольная доля молекул радиуса  $r$ , а  $\eta_{rr}$  — их взаимная вязкость, определяемая формулой

$$\eta_{rr} = \frac{1}{c_r(1 - c_r)(r + R)} \left[ \frac{\eta_p(r + R)}{2} - c_r^2 \eta_r r - (1 - c_r)^2 \eta_R R \right], \quad (3)$$

где  $\eta_p$ ,  $\eta_r$ ,  $\eta_R$  — вязкости раствора и исследуемых молекул соответственно.

В приближении  $r \ll R$  и  $\eta_p = \eta_r = \eta$  легко получить простое расчетное уравнение для коэффициента диффузии по теории взаимной вязкости

$$D = \frac{kT}{6 \left\{ c_r \eta_r r + \eta R \left[ \frac{1 - 2(1 - c_r)^2}{2c_r} \right] \right\}} \quad (4)$$

Расчет в вышеуказанном приближении физически оправдан: размеры молекул ПЭ намного превосходят размеры молекул воды и, по нашим оценкам, составляют  $R = 8-10 \text{ \AA}$ , а равенство вязкости ПЭ вязкости растворителя

Таблица 2

Экспериментальные и вычисленные значения коэффициентов диффузии воды при  $293^\circ$  в системе ПЭ — 0,65%  $\text{H}_2\text{O}$

$M_{\text{ПЭ}}$ в системе ПЭ — вода	$D_{\text{эксп}} \cdot 10^6$ , $\text{см}^2/\text{сек}$	$\eta \cdot 10^{-2}$ , спусзы	$D_{\text{теор}} \cdot 10^6$ , $\text{см}^2/\text{сек}$ , по теории		
			Стокса	микровязкости	взаимной вязкости
1000	2,40	2,00	8,0	3,4	150
2000	1,90	5,90	2,7	1,4	50
3000	2,20	6,01	2,6	1,3	50

вора ПЭ —  $\text{H}_2\text{O}$  вполне корректно при исследованном содержании воды в ПЭ. Результаты сравнения теоретических значений коэффициентов  $D$  по теории взаимной вязкости с их экспериментальными значениями приведены в табл. 2. Для сравнения в таблицу внесены также теоретические значения коэффициентов диффузии  $D$ , рассчитанные по теории Стокса и микровязкости. При расчетах радиус молекулы воды принят  $1,38 \text{ \AA}$ .

Теоретические значения  $D$ , рассчитанные по теории Стокса и теории микровязкости, находятся в глубоком противоречии с экспериментальными, отличаясь от последних на два порядка. Теоретическое значение  $D$  по теории взаимной вязкости по порядку величины совпадает с экспериментальными. Это обстоятельство позволяет сделать вполне обоснованные предположения о механизме диффузии и структуре раствора изучаемой нами системы и ей подобных. В двухкомпонентных системах, состоящих из больших и сравнительно малых молекул, большие молекулы образуют структурный каркас, полости которого содержат малые молекулы. Диффузионный процесс массопередачи малых молекул на микрорасстояния  $10^{-4}-10^{-3} \text{ см}$ , т. е. переход из полости в полость, происходит преимущественно одновременно с движением больших молекул, образующих полости. При таком характере перемещения малых молекул их диффузия, естественно, будет определяться не вязкостью раствора, а взаимной вязкостью. В пользу предлагаемого механизма диффузии также свидетельствует и то, что в жидкостях системах, подобных нами изученной, например вода — глюкоза, вода — глицерин и т. д., наблюдается один коэффициент самодиффузии [7], хотя коэффициенты самодиффузии отдельных компонентов отличаются на порядок величины.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
24 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Сазонов, A. B. Порай-Кошиц, Заводск. лаб., 39, 714, 1973.
2. A. Gierer, K. Wirtz, Z. Naturforsch., A8, 532, 1953.
3. N. Hill, Proc. Phys. Soc., B68, 209, 1955.

4. H. Fujita, A. Kishimoto, Trans. Faraday Soc., 56, 424, 1960.  
 5. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.  
 6. E. N. Andrade, Phys. Mag., 17, 497, 1934.  
 7. К. А. Валиев, М. И. Емельянов, Ф. М. Самигулин, Ж. структ. химии, 5, 371, 1964.

УДК 541(64+24):539.26

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛИТОВ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

*В. Н. Смола, В. П. Дущенко*

Ранее проведено исследование влияния  $M$  на теплофизические свойства полиэтилена [1]. Для всестороннего объяснения полученных результатов в данной работе предпринята попытка определения зависимости некоторых параметров кристаллической структуры: степени кристалличности и размеров кристаллитов от величины  $M$  и ширины МВР.

В качестве объектов исследования использовали образцы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с  $\bar{M}_w=10^4-1,06 \cdot 10^5$  и шириной МВР 2,5; 5,0; 10,0. Ширину МВР оценивали по отношению  $\bar{M}_w/\bar{M}_n=B_0$ . Для однозначной интерпретации полученных результатов все образцы для исследований готовили в одинаковом температурном режиме по методике [1]. Образцы с различными МВР получали механическим смещением нескольких фракций ПЭВП [2].

Рентгенографическое исследование проводили при комнатной температуре на дифрактометре УРС-50ИМ излучением медного анода с использованием в качестве селективного фильтра никелевой фольги толщиной 0,021 мм (щели 0,5–0,25–0,25 мм).

Известно, что расширение рефлексов на дифрактограммах обусловлено уменьшением размеров кристаллитов и их дефектностью. Во многих случаях возможно определение размеров кристаллитов с достаточно хорошим приближением, так как вклад в расширение линий за счет малости кристаллитов на порядок выше вклада за счет их дефектности. Это справедливо для низкомолекулярных кристаллов и некоторых кристаллизующихся полимеров, например для полиэтилена [3].

Исходя из этого, нами для определения размеров кристаллитов в направлении нормалей к отражающим плоскостям  $h, k, l$  была использована формула [3, 4]

$$L_{h, k, l} = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta_{h, k, l}}, \quad (1)$$

где  $L_{h, k, l}$  — размер кристаллита,  $\lambda$  — длина волны падающего излучения,  $\beta$  — угловая полуширина дифракционной линии,  $\theta_{h, k, l}$  — брэгговский угол данной интерференции. Полуширины дифракционной линии определяли по формуле

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}, \quad (2)$$

где  $B$  — полуширина дифракционной линии исследуемого образца,  $b$  — полуширина дифракционной линии эталона, в качестве которого был использован монокристалл NaCl с наиболее интенсивным рефлексом при  $2\theta=31,5^\circ$ .

Для исследуемого полимера были использованы рефлексы 110 ( $2\theta=21,6^\circ$ ) и 002 ( $2\theta=74,7^\circ$ ). Первый дает возможность определить поперечный размер кристаллита (величину, близкую к длине складки)  $L_{110}$ , второй — толщину кристаллита (высоту складки)  $L_{002}$ . Рассчитанные таким образом размеры являются эффективными размерами кристаллитов в указанных направлениях. Для определения степени кристалличности  $\chi$  из рентгеновских дифрактограмм нами использована методика, разработанная авторами [3] для ряда полимеров, в том числе и для полиэтилена.

Из рис. 1 видно, что для образцов с  $M=(10-42) \cdot 10^3$  наблюдается рост  $L_{110}$ , а после  $42 \cdot 10^3$  значительное его уменьшение. Аналогичные изменения происходят и с  $\chi$  (рис. 2, кривая I). Для  $L_{002}$  характерно интенсивное увеличение до  $M=42 \cdot 10^3$  и менее резкое увеличение в интервале  $M=(42-106) \cdot 10^3$ .