

раметров растворимости полимеров [1, 9, 13, 14, 15] основаны на проведении измерений в бинарной системе полимер — жидкость, где исходная структура полимера разрушена. Предложены такие расчетные методы [8, 16, 17], позволяющие определять значения  $\delta$ , близкие к известным экспериментальным.

При растворении серы в полимере, ввиду ее малой растворимости и инертности по отношению к полимеру при температурах исследования, не происходит разрыва всех межмолекулярных связей, и структура полимера практически не нарушается.

По-видимому,  $\delta_s$  характеризует плотность энергии когезии областей полимера, в которых происходит растворение серы, а разница между  $\delta_s$  и  $\delta_{\text{лит}}$  характеризует степень структурообразования и неоднородность поля межмолекулярного взаимодействия в полимерах.

Определенные нами значения  $\delta_s$  можно использовать для оценки растворимости веществ, мало изменяющих структуру полимера при растворении, и для характеристики свойств областей полимера, доступных для малорастворимых, не способных к специальному взаимодействию с полимером НМВ.

Московский институт  
тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
29 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Джи, Химия больших молекул, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 152.
2. Б. С. Гришин, И. А. Тугорский, Труды МИХТ, т. 3, вып. 2, 1973.
3. Б. С. Гришин, И. А. Тугорский, Е. Э. Поганов, Высокомолек. соед., A16, 130, 1974.
4. L. Baldi, R. Zannetti, Rubber Chem. and Technol., 36, 660, 1963.
5. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
6. Краткая химическая энциклопедия, т. 4, «Советская энциклопедия», 1965.
7. А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург, Совмещение каучуков с пластиковыми смолами, «Химия», 1972, стр. 14.
8. R. F. Fedors, Polymer Engng Sci., 14, 147, 1974.
9. J. Biros, L. Zeman, D. Patterson, Macromolecules, 4, 30, 1970.
10. Г. Гильденбранд, Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, 1938, стр. 57.
11. C. J. Sheehan, A. L. Bisio, Rubber Chem. and Technol., 39, 149, 1966.
12. А. А. Тагер, Л. К. Колмакова, Г. Я. Шемякин, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., B18, 569, 1976.
13. В. Е. Гуль, В. А. Берестнев, Коллоидн. ж., 19, 552, 1957.
14. Ю. Н. Хакимуллин, Ю. О. Аверко-Антонович, П. А. Кирличников, М. А. Гасникова, Высокомолек. соед., B17, 287, 1975.
15. W. R. Song, D. W. Brownawell, Polymer Engng. Sci., 10, 222, 1970.
16. P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71, 1953.
17. А. А. Аскадский, Л. К. Колмакова, А. А. Тагер, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 226, 857, 1976.

УДК 541.64:536.7:532.72

#### ИЗМЕНЕНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ В ОБЛАСТИ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Шляхов Р. А., Точин В. А.

Описание процессов переноса газов в кристаллических полимерах основано на представлении о переносе через аморфную часть [1—3]. При этом полагают, что диффузионные свойства аморфной части в кристаллическом полимере тождественны свойствам чисто аморфного полимера [1] либо, по крайней мере, не зависят от степени кристалличности [3]. Вместе с тем немногочисленные результаты прямого сравнения диффузионных характеристик кристаллического полимера и его расплава [4, 5] по-

казывают, что в результате кристаллизации меняется не только величина диффузионных параметров, но и зависимость их от температуры.

В связи с этим представляет интерес более подробное исследование изменения параметров переноса при переходе от аморфного полимера к его кристаллической модификации.

В данной работе представлены результаты, полученные на полиэтиленоксиде (ПЭО). Особенности процесса кристаллизации ПЭО [6, 7] дают возможность сравнивать диффузионные параметры аморфного и высококристаллического ПЭО практически при одной и той же температуре.

Измерения растворимости и коэффициента диффузии проведены посредством регистрации выделения газа из образца в объем, газ из которого удаляется после насыщения образца и его охлаждения до температуры, при которой выделение газа из образца ничтожно мало [8]. Растворимость (в  $\text{см}^3/\text{см}^3\text{атм}$ ) рассчитывали по величине конечного давления после выделения газа из образца в замкнутый объем. Коэффициент диффузии (в  $\text{см}^2/\text{сек}$ ) получали по зависимости скорости выделения газа от времени при постоянной температуре. Образцы насыщали азотом, метаном, двуокисью углерода и окисью этилена, содержащими не более 0,5% примесей.

Для изготовления образцов использован ПЭО марки WSR-301 с  $M_w=4,5 \cdot 10^6$  и  $T_{пл}=69,5^\circ$ . Из исходного порошка прессовали пленки толщиной 100–400  $\mu\text{м}$ . Неравномерность образцов по толщине не превышала 3%. Форма образцов сохранялась при нагревании, по крайней мере, до  $100^\circ$ . Образцы кристаллизовали непосредственно в вакуумной камере. Согласно [6], для получения крупносферолитных и мелкосферолитных образцов производили охлаждение от 90 до  $70^\circ$  соответственно и выдерживали при  $T_{кр}=52^\circ$  в течение 6 час. Третий режим кристаллизации включал быстрое охлаждение из расплава до  $20^\circ$  и выдержку в течение 1 суток.

Плотность образцов в зависимости от режима кристаллизации изменялась в пределах  $1,218 \pm 0,005 \text{ г}/\text{см}^3$ . Рассчитанная по этим данным степень кристалличности составляла 80–90%, плотность аморфной части принята равной 1,12, а кристаллической –  $1,234 \text{ г}/\text{см}^3$  [9]. Согласно литературным данным [6, 7], степень кристалличности ПЭО превышает 90%.

На рис. 1 представлены результаты измерения коэффициентов диффузии метана в расплаве ПЭО и в ПЭО, закристаллизованном в разных режимах. Отметим прежде всего, что коэффициент диффузии изменяется в зависимости от условий кристаллизации не более чем на 20%. Этот результат указывает на то, что диффузионные свойства отражают, вероятно, структуру блоков, составляющих сферолиты. Кроме того, отметим, что коэффициент диффузии изменяется значительно меньше, чем доля аморфной части при переходе от аморфного полимера к кристаллическому. Так, в области  $T_{пл}-T_{кр}$  наблюдается падение коэффициента диффузии метана не более чем в 1,6 раза. Аналогичные результаты получены и для других газов (рис. 2). Максимальное изменение коэффициента диффузии при кристаллизации составляет 2,5 раза, что значительно меньше изменения доли аморфной части.

На рис. 3 показаны результаты измерения растворимости  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Для всех газов наблюдаются уменьшения растворимости при переходе от расплава к кристаллическому ПЭО. Растворимость  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  падает в 2,5, а растворимость  $\text{N}_2$  – в 2 раза. Если допустить неизменность свойств аморфной части, то такое изменение растворимости соответствует 50–60% степени кристалличности ПЭО. Это не согласуется как с литературными данными [6, 7], так и с результатами измерения плотности, на основании которых следует ожидать примерно 10-кратного уменьшения растворимости.

Наблюдаемое несоответствие нельзя объяснить существованием в кристаллическом полимере замкнутых пор, заполняемых газом. Вклад этого механизма в общую растворимость не зависит от свойств конкретного газа и уменьшается с ростом величины растворимости. Растворимости  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$  отличаются примерно в 100 раз (рис. 3). Следовательно, если даже большую часть растворимости азота отнести за счет заполнения пор, то вклад этого механизма в растворимость  $\text{CO}_2$  не должен превышать 1%.

Таким образом, различие между ожидаемым и наблюдаемым падением растворимости газов обусловлено, вероятно, изменением диффузионных параметров аморфной части при переходе от аморфного к кристаллическому ПЭО. Принимая степень кристалличности равной 90%, получаем, что аморфная часть кристаллического ПЭО растворяет газа в 4 раза больше,

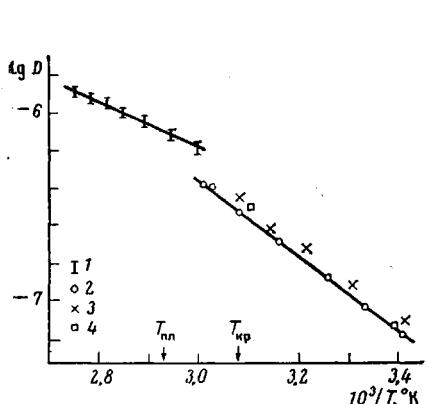


Рис. 1

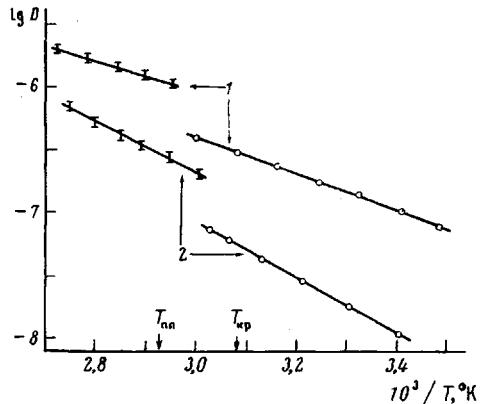


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии метана от температуры для аморфного (1), крупносферолитного (2), мелкосферолитного (3) и быстроохлажденного (4) образцов ПЭО

Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии  $N_2$  (1) и  $C_2H_4O$  (2) в ПЭО от температуры

Рис. 3. Зависимость растворимости  $N_2$  (1),  $CH_4$  (2) и  $CO_2$  (3) в ПЭО от температуры

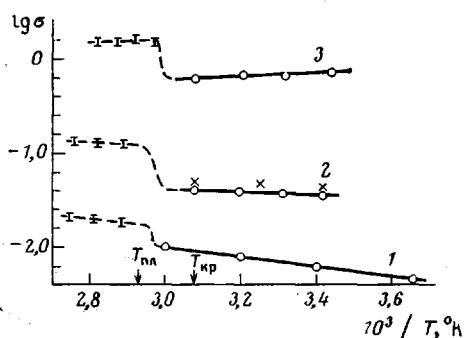


Рис. 3

чем аморфный полимер. Если допустить, как это обычно делается [3], что величина растворимости пропорциональна свободному объему полимера, то четырехкратное изменение свободного объема приводит к плотности аморфной части кристаллического ПЭО, существенно меньшей  $1 \text{ g/cm}^3$ . Эта оценка не согласуется с результатами работ [10, 11], где наблюдаемые изменения плотности аморфной части в процессе кристаллизации лежат в пределах 1–3 %. Противоречие устраняется, если допустить, что растворимость газов пропорциональна не всему свободному объему  $f = \int_0^\infty \frac{df}{dV} dV$ ,

а его доле  $\int_{V_0}^\infty \frac{df}{dV} dV$ , которая слагается из элементарных объемов, превышающих некоторую величину  $V_0$ , характерную для конкретного газа.

В этом случае изменение растворимости объясняется не только ростом всего свободного объема, но и изменением формы распределения:

При этом можно ожидать, что изменение формы распределения приведет к изменению температурной зависимости диффузионных параметров.

В таблице представлены полученные значения энергии активации диффузии  $E$  в аморфном  $E_a$  и кристаллическом  $E_k$  ПЭО.

Несмотря на невысокую точность результатов, связанную с узким интервалом измерения, наблюдается тенденция изменения  $E$  при переходе от аморфного ПЭО к кристаллическому. Аналогичное изменение наблю-

#### Значения $E$ в аморфном и кристаллическом ПЭО

$E, \text{ ккал/моль}$	$\text{N}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
$E_a$	$5,8 \pm 1,5$	$5,7 \pm 1,2$	$4,8 \pm 2,5$	$9,5 \pm 1,2$
$E_k$	$6,7 \pm 0,7$	$9,3 \pm 1$	$5,2 \pm 1,4$	$9,9 \pm 1,2$

далось [4, 5] во всех случаях, когда проводилось непосредственное сравнение диффузионных параметров аморфного полимера с кристаллическим.

Авторы выражают благодарность К. С. Казанскому за предоставление ПЭО и его характеристики.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
29 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Роджерс, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968.
2. C. A. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
3. A. Peterlin, J. Macromolec. Sci.-Phys., B11, 57, 1975.
4. G. J. Amerongen, J. Polymer Sci., 2, 381, 1947.
5. A. W. Myers, C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc, Tappi, 41, 716, 1958.
6. J. N. Hay, M. Sabir, Polymer, 10, 187, 203, 1969.
7. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Н. М. Гарбар, Высокомолек. соед., A15, 813, 1973.
8. Д. Н. Саножников, Р. А. Шляхов, В. А. Точин, Пласт. массы, 1977, № 6.
9. H. Tadakoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara, S. Murahashi, Makromolek. Chem., 73, 109, 1964.
10. S. Kavesh, J. M. Shultz, J. Polymer, Sci., 8, A-2, 243, 1970; 9, A-2, 85, 1971.
11. P. C. Ashman, C. Booth, Polymer, 16, 889, 1975; P. C. Ashman, C. Booth, D. R. Cooper, C. Price, Polymer, 16, 897, 1975.

УДК 541.64:539.2:542.61

#### СРЕДНЯЯ СТЕПЕНЬ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Дадиванян А. К., Адонц В. Г., Айрапетян Г. А.,  
Кан П. С., Левинтал С.

В растворах полимеров существует ближний ориентационный порядок — ориентация молекул растворителя относительно полимерной цепи [1—3]. В результате этого оптическая анизотропия и дипольный момент макромолекулы в растворе существенно зависят от используемого растворителя [1—18]. Учет ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи может объяснить также различие экспериментально наблюдаемых и рассчитанных теоретически величин энтропии смешения при растворении макромолекул [19—21].

Исследования концентрационной зависимости оптической анизотропии макромолекул и линейного инфракрасного дихроизма набухших полимеров показали, что относительно макромолекул ориентируются только молекулы растворителя, находящиеся в непосредственном контакте с по-