

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

$E, \text{ ккал/моль}$	N_2	CH_4	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-

лимерной цепью. Эти исследования выявили возможность определения числа молекул растворителя, ориентированных относительно макромолекулы, и степень их ориентации. Однако до настоящего времени не имеется теории, объясняющей существование ближнего ориентационного порядка.

В данной работе рассматривается зависимость энергии взаимодействия системы полимер – растворитель от величин, определяющих взаимное расположение молекул полимера и растворителя с целью определения параметров, характеризующих ближний ориентационный порядок.

Нами были исследованы системы полизобутилен (ПИБ) – бензол и полиэтилен (ПЭ) – бензол. Выбор этих систем определялся тем, что из всех полимеров, в растворах которых был исследован ближний ориентационный порядок, указанные обладают наиболее простой структурой, а молекула бензола является простейшей среди всех ароматических соединений.

Исследования оптической анизотропии макромолекул в тройных системах свидетельствуют о том, что молекулы растворителя ориентируются относительно макромолекулярных цепей независимо друг от друга [17]. Это проиллюстрировано на рис. 1, где приведены зависимости оптической анизотропии поливинилацетата от состава растворителя. Если бы на ориентацию молекул растворителя соседние молекулы не оказывали влияния, то величина оптической анизотропии полимера должна была изменяться пропорционально объемной доле анизотропного растворителя. В случае же сильного влияния зависимости оптической анизотропии от состава растворителя должна существенно отличаться от прямо пропорциональной. Как видно из рис. 1, кривая, описывающая зависимость измеряемой оптической анизотропии от объемной доли анизотропного растворителя, незначительно отличается от прямой. Это означает, что степень ориентации данной молекулы практически не зависит от того, какие молекулы ее окружают, и мы можем ограничиться расчетом взаимодействия углеводородной цепи с изолированной молекулой растворителя.

Для построения молекул использовали систему Chemgraf [22]. Известно, что ближний порядок макромолекулы в растворе аналогичен ее дальнему порядку в кристаллическом состоянии, поэтому в случае ПЭ рассматривается плоская *транс*-цепь, а в случае ПИБ – спираль 8₅. Группы =CH, =CH₂ и –CH₃ были заменены искусственными атомами, энергия взаимодействия которых хорошо описывает взаимодействие указанных групп [23, 24]. Такая замена делает зависимость энергии взаимодействия от величин, определяющих взаимное расположение молекул, более гладкой, что значительно облегчает исследование, а также уменьшает необходимое для расчетов машинное время почти на порядок. Вычисления проводили на системе ЭВМ Колумбийского университета, состоящей из ЭВМ IBM-360/91 и IBM-360-75.

Положение центра масс молекулы бензола относительно углеводородной цепи удобно определять цилиндрической системой координат *z*, *r*, α , ось которой *z* в случае полиэтилена проходит через плоскость *транс*-цепи на равном расстоянии от атомов углерода, а в случае полизобутилена совпадает с осью симметрии спирали. Взаимная ориентация молекул определяется углами θ , φ , ψ (рис. 2, б) [10]. Системы координат *z*, *r*, α и 1, 2, 3 в случае полиэтилена показаны на рис. 2, а. Симметрия молекул позволила ограничиться пределами изменения θ 0–90° и φ –90–+90°, для ψ брали значения 0 и 30°, значения α брали через каждые 30° в интервале (0–80°), значение *z* брали равным 0, исходное значение *r* – равным 5 Å. При данных значениях θ , φ , ψ , *z* и α находилось *r*, при котором энергия взаимодействия минимальна. Минимизацию энергии проводили методом

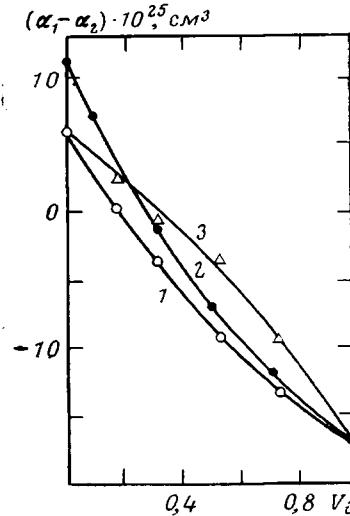


Рис. 1. Зависимость оптической анизотропии поливинилацетата от объемной доли изотропного растворителя:

1 — тетрахлорметан — бензол, 2 — тетрахлорметан — толуол, 3 — циклогексанол — бензол

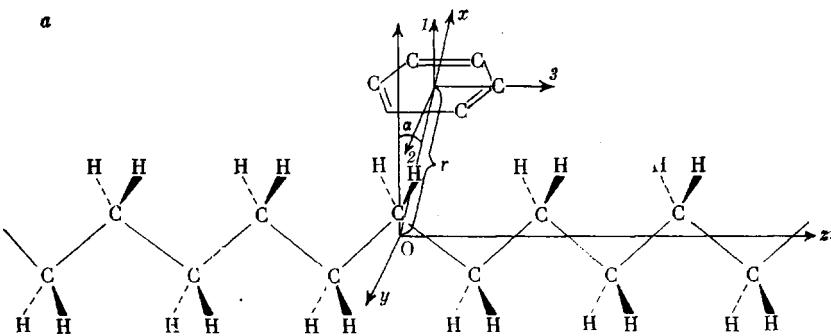


Рис. 2а

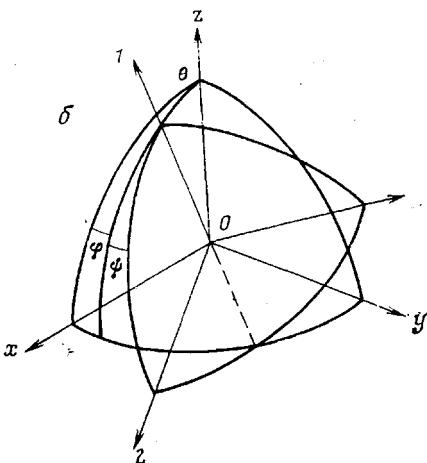


Рис. 2б

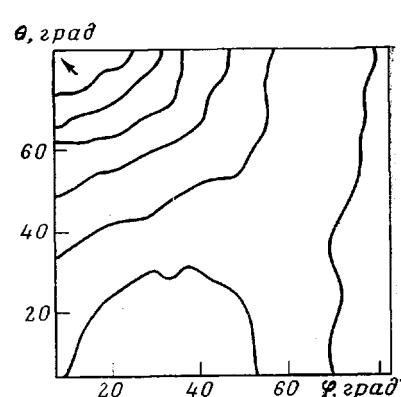


Рис. 3

Рис. 2. Ориентация молекулы бензола относительно полиэтиленовой цепи (а); взаимное расположение систем координат молекул полиэтилена и бензола (б)

Рис. 3. Карта энергии взаимодействия системы полиэтилен – бензол. Контуры проведены через интервалы 0,2 ккал/моль по отношению к наиболее глубокому минимуму, отмеченному стрелкой

градиентного спуска [22]. Проведение минимизации по r обусловлено тем, что в растворе молекулы плотно упакованы, поэтому мы рассматриваем состояния, соответствующие плотной упаковке.

Вычисления показали существенную зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от углов θ и φ . Одна из таких зависимостей приведена на рис. 3. Зависимость энергии взаимодействия от параметров, характеризующих ориентацию, означает, что должна существовать преимущественная ориентация молекул бензола относительно полимерной цепи. Исследования оптической анизотропии и линейного инфракрасного дихроизма позволяют определить среднее значение $\cos^2 \theta$. Поэтому для сравнения с экспериментальными данными найдем эту величину, которая может быть определена по соотношению

$$\overline{\cos^2 \theta} = \int \cos^2 \theta W(\Omega) d\Omega, \quad (1)$$

где $W(\Omega)$ – плотность вероятности, а Ω – совокупность переменных, определяющих положение центра масс молекулы растворителя и ее ориентацию.

В случае бульмановского распределения величина $\overline{\cos^2 \theta}$ равна

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{\int_{\Omega} \cos^2 \theta e^{-E(\Omega)/kT} d\Omega}{\int_{\Omega} e^{-E(\Omega)/kT} d\Omega} \quad (2)$$

Интегрирование может быть заменено суммированием, в этом случае, если мы имеем набор координат $\theta_i, \varphi_k, \psi_l, z_m, \alpha_n, r_p$, получим

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{\sum_{i,k,l,m,n,p} \cos^2 \theta_i e^{-E_{iklmnp}/kT} \sin \theta_i}{\sum_{i,k,l,m,n,p} e^{-E_{iklmnp}/kT} \sin \theta_i} \quad (3)$$

При этом координатам давались следующие значения: $\theta_i - 7,5, 22,5, 37,5, 52,5, 67,5, 82,5^\circ; \varphi_k - -82,5, -67,5, -52,5, -37,5, -22,5, -7,5, 7,5, 22,5, 37,5, 52,5, 67,5, 82,5^\circ; \psi_l - 0, 30^\circ; \alpha_n - 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180^\circ$.

Величина $\overline{\cos^2 \theta}$ оказалась равной 0,266 для системы полизобутилен — бензол и 0,215 для системы полиэтилен — бензол, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. Это значение несколько выше величины $\overline{\cos^2 \theta}$, полученной при исследовании ориентации малых молекул относительно жидкокристаллических матриц [25], что на самом деле не противоречит вышесказанному, так как молекулы красителей, использованные в работе [25], значительно более асимметричны по форме, чем молекулы бензола, и их ориентация относительно вытянутых молекул жидкого кристалла должна быть более совершенной.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что степень ориентации малых молекул относительно полимерных жидкокристаллических матриц может быть рассчитана теоретически. Это становится особенно важным в тех случаях, когда экспериментальное определение этой величины бывает сопряжено с рядом трудностей.

Авторы выражают глубокую благодарность д-ру Б. Хонигу и д-ру М. Левитту за полезное обсуждение. Часть программы была составлена Р. Аббой, Р. Борнхольдтом и Х. Тоунтасом, которым авторы особенно признательны.

Ереванский государственный
университет
Институт экспериментальной биологии АН АрмССР
Колумбийский университет,
США

Поступила в редакцию
2 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев, Докл. АН СССР, 153, 1062, 1963.
2. E. V. F. isman, A. K. Dadivanian, J. Polymer Sci., C 16, 1001, 1963.
3. K. Nagai, J. Chem. Phys., 47, 4690, 1967.
4. Э. В. Фрисман, В. И. Андрейченко, Высокомолек. соед., 4, 1559, 1962.
5. Э. В. Фрисман, А. Бао Чжу, Высокомолек. соед., 4, 1564, 1962.
6. Э. В. Фрисман, Г. А. Дюжев, А. К. Дадиванян, Высокомолек. соед., 6, 341, 1964.
7. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Л. Е. Де-Милло, Е. Н. Ростовский, Высокомолек. соед., 6, 384, 1964.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
9. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Высокомолек. соед., 8, 1359, 1966.
10. Р. А. Бадалян, А. К. Дадиванян, В. В. Сагателян, Термовые движения в жидкостях и растворах, Изд-во Самаркандского ун-та, 1969, стр. 441.
11. A. N. Gent, T. H. Kuan, J. Polymer Sci., 9, A-2, 927, 1971.

12. С. А. Агранова, С. Я. Френкель, В. И. Чернякова, Высокомолек. соед., А13, 2460, 1971.
13. A. Peterlin, P. Munk, Physical Methods of Chemistry, v. 1, N. Y., 1972, p. 271.
14. M. N. Liberman, L. C. Debolt, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 12, A-2, 187, 1974.
15. C. S. Oug, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 12, A-2, 1599, 1974.
16. А. К. Дадиванян, В. Х. Гарифян, Ш. А. Сарикисян, В. М. Асланян, Высокомолек. соед., А17, 745, 1975.
17. A. K. Dadivianian, Polymer Preprints, 16, 654, 1975.
18. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., Б16, 28, 1974.
19. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Ю. С. Бессонов, А. И. Подлесняк, Л. В. Адамова, М. В. Цилиногкина, А. К. Королева, Высокомолек. соед., А13, 2454, 1971.
20. Hsiang Shih, P. J. Flory, Macromolecules, 5, 76, 1972.
21. D. Patterson, Abstracts of American Chemical Soc. Met. ORPL, Washington, 1975, p. 20.
22. L. Katz, C. Levinthal, Ann. Rev. of biophys. and bioeng., 1, 465, 1972.
23. G. N. Ramachandran, C. M. Venkatachalam, S. Krimm, Biophys. J., 6, 849, 1966.
24. C. Levinthal, Sh. J. Wodak, P. Kahn, A. K. Dadivianian, Proc. Nat. Acad. Sci., 72, 1330, 1975.
25. В. Г. Румянцев, Н. Д. Верезин, Л. М. Блинов, И. Н. Компанеев, Кристаллография, 18, 1104, 1973.

УДК 541.64:536.495

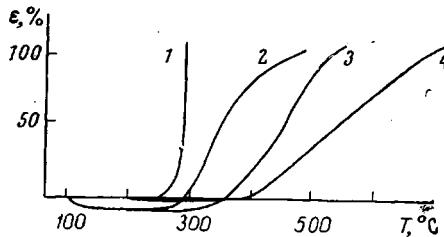
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ НА ВОЗДУХЕ

Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И.

Ранее показано [1–3], что при термообработке (выше 300°) поли-1,4-фениленсульфидов (ПФС) на воздухе или в инертной атмосфере образуются разветвленные и спиральные полимерные продукты, причем в работах [2, 3] отмечено влияние кислорода воздуха на процессы структурирования и свойства образующихся при этом продуктов.

Проведенные нами опыты по термообработке ПФС на воздухе или в атмосфере молекулярного кислорода при температурах 20–250° с одновременным контролем изменения массы образца, его элементного состава и объема газообразного окислителя показали, что в этих условиях свойства и элементный состав исходных образцов практически не изменялись. Поэтому в дальнейшем высокотемпературную обработку на воздухе мы осуществляли при температурах около 320°, что несколько выше температур размягчения, определенных по термомеханическим кривым ПФС (рисунок). При этом установлено, что с увеличением продолжительности термообработки ПФС на воздухе до 96 час. температура размягчения полимеров (по термомеханическим кривым) повышается.

Так, если исходный образец размягчается и течет при температуре около 280°, то после термообработки в течение 12 час. на воздухе температура размягчения его повышается до 300°, а через 48 час.—до 340°. Термообработанные ПФС в отличие от исходных не растворяются в вы-



Термомеханические кривые сжатия образцов исходного полифениленсульфида (1) и подвергнутых термообработке в течение 12 (2), 48 (3) и 96 (4) час.

96 час. температура размягчения полимеров (по термомеханическим кривым) повышается.

Так, если исходный образец размягчается и течет при температуре около 280°, то после термообработки в течение 12 час. на воздухе температура размягчения его повышается до 300°, а через 48 час.—до 340°. Термообработанные ПФС в отличие от исходных не растворяются в вы-