

должен иметь большие значения  $\tau_{\max}$ , поэтому можно сделать вывод о наибольшей стабилизирующей эффективности эпоксидного олигомера марки ДЭПФК.

Дополнительно информацию об эффективности стабилизатора за определенное время может дать изменение величины  $\lg(T_{2a}/T_{2a}^0)$ , поскольку чем меньше изменение подвижности макромолекул за время деструкции, тем эффективнее стабилизатор. Так, наименьшее изменение  $\lg(T_{2a}/T_{2a}^0)$  в интервале от  $\tau_{\max}$  до 180 мин. наблюдается для образца ПВХ, стабилизированного олигомером ДЭПФК. Это подтверждается данными по дегидрохлорированию.

Таким образом, по времени ядерной спин-спиновой релаксации можно изучать кинетику термодеструкции в полимерах и оценивать эффективность действия различных стабилизаторов.

Казанский инженерно-строительный  
институт

Поступила в редакцию  
9 VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Кадиевский, В. М. Чернов, А. Ш. Агишев, В. Д. Федотов, Сб. Некоторые вопросы физики жидкостей, Казань, вып. 5, 1974, стр. 73.
2. S. Meiboom, D. Gill, Rev. Scient. Instrum., 29, 688, 1958.
3. E. L. Hahn, Phys. Rev., 80, 580, 1950.
4. D. W. McCall, D. R. Falkone, Trans. Faraday Soc., 66, 262, 1970.
5. А. И. Маклаков, Докторская диссертация, Казань, КГУ, 1971.
6. В. В. Куренев, Кандидатская диссертация, Казань, КГУ, 1971.
7. Kihira Yasuharu, Matsusaka Kikuo, Marikami Sciro, Polymer, 16, 265, 1975; Экспресс-информация, «СВМ», 1975, № 31.

УДК 541.64:532.72

## ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ ДВУХАТОМНЫХ И ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРАХ

Брудев А.С., Николаев Н.И.

Исследования по селективности газопроницаемости полимерных мембран показали, что диффузия в них низкомолекулярных веществ существенным образом зависит от характера взаимодействия диффундирующих молекул с макромолекулами полимера [1, 2]. При диффузии многоатомных молекул это взаимодействие несферично и его свойства во многом определяют степень селективности массопереноса через мембрану.

Благодаря несферичному характеру молекулярного поля сил для молекулы, находящейся в произвольной ячейке полимерной матрицы, существует направление наиболее вероятного скачка. Для двухатомной линейной молекулы это направление совпадает с ее осью. Из-за корреляции между направлением скачка и ориентацией оси молекулы возникает корреляция между диффузионными скачками.

Характер этой корреляции можно учесть, воспользовавшись методами, применяемыми в статистической механике макромолекул для расчета их статистических размеров [3]. Тогда формула для коэффициента диффузии принимает вид

$$D = \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle = \frac{1}{6} Z^{-1} \int d\{\vec{\delta}\} R^2 \exp[-E_{\vec{\delta}}/kT] \quad (1)$$
$$Z = \int d\{\vec{\delta}\} \exp[-E_{\vec{\delta}}/kT],$$

где  $E_{\vec{\delta}}$  — конфигурационная энергия для последовательности диффузионных скачков в единицу времени. Поскольку характерное время пребыва-

ния частицы около равновесного положения много больше времени единичного скачка, конфигурационную энергию в (1) можно рассматривать в виде суммы энергий для отдельных пар скачков. В этом случае, очевидно, учитывается корреляция между двумя последовательными скачками. Опуская детали расчета, приведем конечную формулу для коэффициента диффузии двухатомных (линейных) молекул

$$D = \frac{1}{6} \delta_{\text{эфф}}^2 \Gamma, \quad (2)$$

где  $\Gamma$  — число диффузионных скачков в единицу времени,  $\delta_{\text{эфф}}$  — величина эффективного диффузионного скачка, причем

$$\begin{aligned} \delta_{\text{эфф}} &= \delta f_{\text{несф}} \\ f_{\text{несф}} &= (1 + \langle \cos \alpha \rangle \langle \cos \beta \rangle) / (1 - \langle \cos \alpha \rangle \langle \cos \beta \rangle) \end{aligned} \quad (3)$$

В формуле (3)  $\delta$  — величина диффузионного скачка для сферически-симметричной части потенциала молекулярного поля,  $\langle \cos \alpha \rangle$  — средний косинус угла вылета молекулы относительно направления наиболее вероятного скачка,  $\langle \cos \beta \rangle$  — средний косинус угла между осью молекулы и направлением диффузионного скачка. Усреднение в уравнении (3) определено в соответствии с формулами

$$\begin{aligned} \langle \cos \alpha \rangle &= Z_1^{-1} \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha \cos \alpha \exp[-E_1(\alpha)/kT] \\ Z_1 &= \int_0^\pi \sin \alpha d\alpha \exp[-E_1(\alpha)/kT] \\ \langle \cos \beta \rangle &= Z_2^{-1} \int_0^\pi \sin \beta d\beta \cos \beta \exp[-E_2(\beta)/kT] \\ Z_2 &= \int_0^\pi \sin \beta d\beta \exp[-E_2(\beta)/kT] \end{aligned} \quad (4)$$

Зависимости  $E_1$  и  $E_2$  в уравнениях (4) от угловых переменных  $\alpha$  и  $\beta$  обусловлены несферичным характером потенциала молекулярного поля, в котором находится диффундирующую частицу. В случае большой несферичности диффундирующих молекул угловые зависимости  $E_1(\alpha)$  и  $E_2(\beta)$  определяются симметрией молекулы

$$\begin{aligned} E_1(\alpha) &= E_{101}(1 - \cos \alpha) \quad \text{— для молекул симметрии } C_{\infty v} \\ E_1(\alpha) &= E_{201}(1 - \cos^2 \alpha) \quad \text{— для молекул симметрии } D_{\infty h} \end{aligned} \quad (5)$$

Зависимость  $E_2(\beta)$  имеет аналогичный вид. С учетом уравнений (5), выражение для  $f_{\text{несф}}$  в случае большой несферичности ( $E_{101} \gg kT$ ) и симметрии диффундирующей молекулы  $C_{\infty v}$  имеет следующий вид:

$$f_{\text{несф}} = 2\theta_{101}\theta_{102}/\theta_{101} + \theta_{102}, \quad (6)$$

где  $\theta_{lkj} = E_{lkj}/kT$ . Из соотношения (6) видно, что несферичный характер взаимодействия молекулы, имеющей симметрию  $C_{\infty v}$ , с макромолекулами полимера приводит к увеличению эффективного диффузионного скачка, подобно тому, как увеличивается длина статистического сегмента в молекуле полимера с увеличением потенциальных барьеров, ограничивающих свободу вращения в полимерной цепочке [4].

Для молекул симметрии  $D_{\infty h} \langle \cos \alpha \rangle = \langle \cos \beta \rangle = 0$ , а множитель  $f_{\text{несф}} = 1$ . Используя результаты работы [5], можно показать, что такой результат сохраняется и при учете следующих членов несферического разложения в уравнениях (5), зависящих только от симметрии молекулы. В этом случае для получения ненулевого результата следует учсть искажение симметрии молекулярного поля, обусловленное несферичностью ячейки полимерной матрицы. Если искажение приводит к эффективной симметрии  $C_{\infty v}$ , то тогда величина диффузационного скачка также будет расти.

Интересно отметить температурную зависимость множителя  $f_{\text{несф}}$ . В соответствии с уравнением (6) имеем

$$f_{\text{несф}} \sim \text{const}/T \quad (7)$$

Экспериментальные исследования [6–8] показали, что для больших интервалов изменения температуры нарушается классическая линейная зависимость  $\ln D$  от  $1/T$ . В работе [8] найдено эмпирическое соотношение, удовлетворительно описывающее температурную зависимость коэффициента диффузии двухатомных молекул симметрии  $D_{\infty h}$  ( $H_2$  и  $N_2$ )

$$D = \text{const } T^{-\alpha} e^{-Q/kT}, \quad \alpha > 1 \quad (8)$$

Сравнение формул (7) и (8) дает качественное согласие с экспериментом температурной зависимости множителя  $f_{\text{несф}}$ . Отметим, однако, что в соответствии с приведенным выше результатом для молекул  $H_2$  и  $N_2$  необходимо учсть искажение симметрии молекулярного поля. Если эффективная симметрия поля с учетом этого искажения будет отличаться от симметрии  $C_{\infty v}$ , то характер температурной зависимости множителя  $f_{\text{несф}}$  будет иной.

Полученные результаты согласуются и с другими экспериментальными данными. В частности, укажем на следующие обстоятельства.

1. Независимо от природы полимера, при условии близости молекулярных масс, молекулы, имеющие симметрию  $C_{\infty v}$ , должны диффундировать с большей скоростью, чем молекулы симметрии  $D_{\infty h}$  ( $D_{\text{CO}} > D_{N_2}$ ,  $D_{\text{HCl}} > D_{\text{CO}_2}$  (таблица)).

Экспериментальные значения коэффициентов диффузии ( $D \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{сек}$ ) двухатомных (линейных) молекул в полимерах [2, 9, 10]

Газ	ПЭ		Полибутадиен	Резина	Полихлорпропен	Полиоксиметилен
	$\rho = 0,964$	$\rho = 0,914$				
CO	0,096	0,332	0,82	1,35	—	—
$N_2$	0,093	0,320	0,74	1,10	0,29	0,021
$O_2$	0,170	0,460	1,20	1,58	0,43	0,037
$CO_2$	0,124	—	—	—	—	—
HCl	0,802	—	—	—	—	—

2. Для молекул симметрии  $D_{\infty h}$  коэффициент диффузии должен возрастать с увеличением расстояния между крайними атомами в молекуле, поскольку в этом случае возрастает несферичность молекулярного поля ( $D_{N_2} < D_{O_2}$  (таблица)).

Из данных, приведенных в таблице, видно, что увеличение плотности полимера способствует понижению симметрии ячейки полимерной матрицы, поскольку с увеличением плотности повышается степень селективности коэффициента диффузии (в полиэтилене  $D_{O_2}/D_{N_2} = 1,83$  при  $\rho = 0,964$  и  $D_{O_2}/D_{N_2} = 1,44$  при  $\rho = 0,914$ ).

3. Увеличение (до определенных пределов) размеров боковых групп в цепных молекулах полимера должно способствовать понижению симметрии ячейки полимерной матрицы, что приводит к увеличению коэффициентов диффузии. Такая закономерность отмечена в работах [11–13],

где показано, что увеличение размеров кислотного остатка в сложных эфирах целлюлозы, в частности для пленок из ацетата, пропионата, бутират и стеарата целлюлозы, сопровождается повышением коэффициента диффузии.

4. Полимеры, молекулы которых имеют боковую симметрию, т. е. симметрию заместителей при каждом углеродном атоме основной цепи, должны характеризоваться малой газопроницаемостью. В качестве примера можно указать низкую газопроницаемость политетрафторэтилена, поливинилденхлорида и т. п. В работе [14] исследовали влияние расположения заместителей в основной цепи макромолекул на влагопроницаемость аморфных винильных полимеров. Было установлено, что заместители, расположенные несимметрично к линейной молекуле, приводят к увеличению влагопроницаемости, а расположенные симметрично — к ее уменьшению. В работе [15] было установлено, что для сополимера винилхлорида с винилиденхлоридом увеличение числа звеньев винилиденхлорида (что способствует повышению боковой симметрии цепи) приводит к снижению его влагопроницаемости.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
27 VI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
2. J. Crank, G. S. Park, Diffusion in Polymers, N. Y., 1968.
3. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
4. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, Ж. техн. физики, 9, 1094, 1939.
5. В. Д. Борман, А. С. Бруев, Л. А. Максимов, Б. И. Николаев, Теорет.-математ. физика, 13, 241, 1972.
6. Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 25, 458, 1955.
7. R. M. Barrer, G. Skirrow, J. Polymer Sci., 3, 549, 1948.
8. G. J. Van Amerongen, J. Polymer Sci., 3, 307, 1950.
9. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 413, 1961.
10. А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина, Высокомолек. соед., A11, 887, 1969.
11. С. А. Рейтлингер, Ж. органич. химии, 14, 420, 1944.
12. Y. Yto, Chem. High Polymers, 18, 120, 1961.
13. Т. В. Шакина, И. А. Захаров, А. К. Хрипунов, О. П. Козьмина, Высокомолек. соед., Б12, 174, 1970.
14. S. W. Lasoski, J. Appl. Polymer Sci., 4, 112, 1960.
15. H. Watanable, K. Schinoda, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 60, 753, 1957.

УДК 541.64:537.3

#### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ

Воищев В. С., Белоглазов В. А., Сажин Б. И.,  
Батиров И., Русанов А. Л., Кориак В. В.

Изучение электрофизических свойств полипиромеллитимидов и поли-(N-фенил)бензимидазолов в зависимости от их химического строения показало [1–3], что они являются высокоомными органическими фотополупроводниками. При этом было показано, что свойства полипиромеллитимидов определяются донорно-акцепторным взаимодействием между соответствующими донорными (остатки диаминов) и акцепторными (остатки ароматических диангидридов) единицами, чередующимися в полимерной цепи, а свойства поли-(N-фенил)бензимидазолов зависят как от природы гетероциклических фрагментов, так и от степени сопряжения вдоль цепи макромолекулы.