рактеризовать основные отличия в изменении типа реализации водородной связи и ее энтальпии образования для ароматических полиамидов.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт искусственного волокна
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
11 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *П. М. Пахомов, С. А. Баранов,* Ж. прикл. спектроскопии, *29*, 1978.
2. *С. Г. Ефимова, М. В. Шаблыгин, М. М. Иовлева, С. П. Папков,* Высокомолек. соед., *Б19*, 69, 1977.
3. *М. В. Шаблыгин,* Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1968.
4. *А. А. Беляев, Е. П. Краснов, А. Е. Степанян,* Высокомолек. соед., *А20*, 386, 1978.

УДК 541.64:532.72

ПРОНИЦАЕМОСТЬ, ДИФФУЗИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ *н*-АЛКАНОВ В ПОЛИМЕРАХ

Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С.

В связи с необходимостью углубления представлений о механизме переноса различных низкомолекулярных веществ через полимерные материалы возрастает интерес к изучению влияния строения и природы молекулы пенетранта на коэффициенты проницаемости P, диффузии D и растворимости σ в полимерах [1—8]. Если ранее обстоятельные исследования зависимости P, D и σ от строения и свойств углеводородов имелись только для полиэтилена [9—10] и натурального каучука [11, 12], то в последние годы круг изученных полимеров расширился [1—3, 6—8] и тем самым создались предпосылки для обобщений.

В данной работе измерены коэффициенты проницаемости и диффузии, а по ним вычислены коэффициенты растворимости *н*-алканов C_1—C_4 и некоторых других углеводородов в поливинилтриметилсилане (ПВТМС), поли-4-метилпентене-1 (ПМП), полидиметилсилоксане (ПДМС) и ПС.

ПВТМС, полученный анионной полимеризацией, имел молекулярную массу $1{,}5 \cdot 10^6$ и плотность 0,89 *г/см*^{3}. Мембраны ПВТМС толщиной 50—200 *мкм* были отлиты из растворов в толуоле и доведены до постоянного веса вакуумированием при 60° С в течение 2—3 недель. Мембраны ПМП ($M = 2{,}5 \cdot 10^5$) были получены экструзией из расплава при 240—290° С и имели плотность 0,84 *г/см*^{3} и толщину 60 *мкм*. Образец ПДМС марки RP-60 имел плотность 1,18 *г/см*^{3}, толщину 1 *мм* и содержал около 10% наполнителя SiO_2. Присутствие таких количеств наполнителя в ПДМС, согласно [2], не должно существенно влиять на коэффициенты диффузии и проницаемости. Мембрана аморфного атактического ПС имела плотность 0,95 *г/см*^{3} и толщину 25 *мкм*.

Измерения проницаемости проводили масс-спектрометрическим методом на приборе МИ-1309 при температуре 22° С и давлении пенетранта в пределах 50—500 *тор* для углеводородов C_1—C_3 и 20—100 *тор* для C_4. Значения D определяли по методу Дэйнеса — Баррера [12], а в некоторых случаях — по нестационарным участкам интегральной кривой проницаемости. В указанных выше интервалах давлений значения P и D остаются постоянными. Коэффициенты растворимости определяли динамическим методом, т. е. по формуле

$$\sigma = P/D \qquad (1)$$

Ранее было показано, что σ для углеводородов C_1—C_2 в ПВТМС близки при определении их динамическим и статическим методами [7]. Полученные значения P, D и σ приведены в таблице.

Один из возможных подходов к выявлению факторов, влияющих на скорость диффузии, и тем самым к установлению механизма переноса низкомолекулярных веществ в полимерах является построение корреляций, связывающих P, D и σ с теми или иными константами диффузантов. Так, предлагалось строить различные линейные корреляции $\lg \sigma$ от приведенного параметра Леннарда — Джонса [9], температуры кипения $T_к$ [13, 14], критической температуры $T_{кр}$ [13, 14], приведенной температуры $T_{кр}/T$ [10] или ее квадрата [10]. Коэффициент диффузии связывали с молекулярной массой [6, 8, 15] или с числом атомов углерода в молекуле диффузанта [7]. При построении таких корреляций иногда пытаются

Коэффициенты проницаемости ($см^3см/см^2сек \cdot атм$), диффузии ($см^2/сек$) и растворимости ($см^3/см^3 \cdot атм$) углеводородов в полимерах при 22°С

Углеводород	ПВТМС			ПДМС			ПМП			ПС		
	$P \cdot 10^7$	$D \cdot 10^7$	σ	$P \cdot 10^6$	$D \cdot 10^6$	σ	$P \cdot 10^7$	$D \cdot 10^7$	σ	$P \cdot 10^7$	$D \cdot 10^9$	σ
CH_4	1,0	1,0	1,0	6,8	11,3	0,6	0,82	—	—	0,037	5,8	0,64
C_2H_6	0,57	0,13	4,4	18,7	6,2	3,2	0,55	1,28	2,0	0,016	0,34	4,7
C_2H_4	0,91	0,27	3,4	15,5	7,5	2,1	0,74	0,52	1,4	0,020	1,4	1,4
C_2H_2	1,8	0,78	2,3	19,8	9,3	2,1	1,2	—	—	0,093	2,5	3,7
C_3H_8	0,27	0,0013[в]	39[в]	32,0	4,2	7,7	0,18	0,037	4,7	0,0098	0,01—0,03[г]	6,0[в]
C_3H_6	1,1	0,03	37	24,6	5,8	4,1	0,40	0,14	2,9	—	—	—
н-C_4H_{10}	0,09[а]—0,2[б]	0,0007[в]	126[в]	70,0	5,0	14	1,15	—	—	—	—	—

[а] Определен косвенно по D и σ.

[б] Определен по проницаемости ассимметричных мембран из ПВТМС с толщиной диффузионного слоя 0,2 и 1 *мкм*.

[в] Данные измерений кинетики и термодинамики сорбции [7].

[г] Определен по нестационарному участку интегральной кривой Дэйнеса — Баррера.

проверить их универсальность, анализируя данные для возможно большего числа молекул, различающихся геометрией, химической природой, полярностью и другими особенностями, от которых могут зависеть D, σ и P. В результате достоверность предсказаний, основанных на подобных корреляциях, может быть не слишком велика. Другой подход состоит в том, чтобы зафиксировав структурный фактор, т. е. в пределах одного гомологического ряда проследить закономерности изменения D, σ и P, стремясь при этом исключить влияние таких факторов, как полярность, наличие гетероатомов и кратных связей, степень разветвленности и т. д. В данной работе в качестве диффузантов были изучены углеводороды ряда *н*-алканов. Для них имеются и литературные данные о P, D и σ, более подробные, чем для соединений других классов, хотя и относящиеся почти исключительно к полимерам при температурах выше их температуры стеклования T_c.

Представлялось целесообразным связать σ и D с одной и той же характеристикой молекулы диффузанта с тем, чтобы на основе полученных корреляций можно было предсказывать коэффициент проницаемости в рядах гомологов. В настоящей работе измеренные и взятые из литературы значения P, D и σ для различных полимеров сопоставлены с числом атомов углерода n в молекуле низших алканов. На рис. 1 показана корреляция $\lg \sigma — n$ для ПВТМС, ПДМС, ПМП, ПС, ПЭ [9], НК [11, 12] и этилцеллюлозы (ЭЦ) [15] при комнатной температуре. Из рисунка видно, что для стеклообразных полимеров (ПВТМС, ПС, ЭЦ) характерны более высокие значения σ, чем для полимеров, которые при комнатной температуре находятся выше или вблизи T_c. Этот вывод не зависит от метода определения σ, так как он основан на значениях σ, измеренных как динамическим, так и статическим (объемным и весовым) методами. Можно отме-

тить, что для полимеров, имеющих T_c ниже комнатной, зависимость σ от n имеет вид степенной функции

$$\sigma=\sigma_0 n^b, \qquad (2)$$

тогда как для ПВТМС σ экспоненциально зависит от n.

На рис. 2 показана зависимость $\lg D$ от n при комнатной температуре для ПВТМС, ПДМС, ПМП, ПЭ [9], НК [11], полибисфенолкарбоната (ПК) [3]. Видно, что коэффициент диффузии низших алканов в указан-

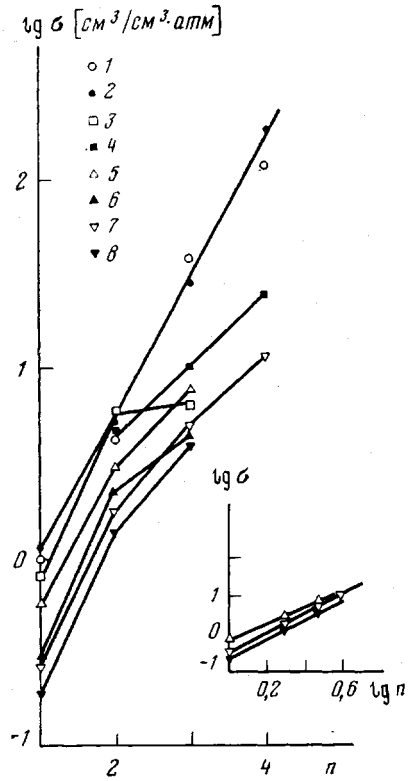

Рис. 1

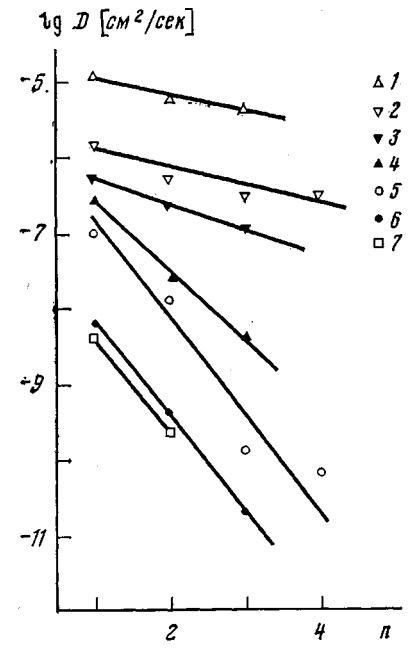

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg \sigma$ от n:

1, *2* — ПВТМС (*1* — данные динамического метода, *2* — весового метода [7]), *3* — ПС, *4* — ЭЦ [15], *5* — ПДМС, *6* — ПМП (данная работа и [1]), *7* — НК [11], *8* — ПЭ [9]

Рис. 2. Зависимость $\lg D$ от n:

1 — ПДМС (данная работа), *2* — НК [11], *3* — ПЭ [9], *4* — ПМП, *5* — ПВТМС, *6* — ПК (55°) [3], *7* — ПС

ных полимерах в пределах экспериментального разброса описывается уравнением

$$D=D_0 e^{-an}, \qquad (3)$$

где $a>0$ — коэффициент, зависящий от природы полимера.

Значения параметра b и коэффициента a, входящих в уравнения (2) и (3) соответственно, приведены ниже.

Полимер	ПДМС	НК	ПЭ	ПМП	ПС	ПК	ПВТМС
T_c, °К	153	203	250	302	353	423	440
a	0,5	0,5–0,8	0,75	2,1	2,8	2,85	3,0
b	2,3	3,1	2,7	2,3	–	–	–

Видно, что значения a возрастают с увеличением температуры стеклования полимера.

В работах [6, 8, 15] предлагалась иная зависимость D от n или молекулярной массы n-алканов

$$D=D_0'n^{-\alpha}, \qquad (4)$$

где $\alpha>0$. Мы проанализировали выполнимость указанной зависимости, используя те же значения D. Обе зависимости ((3) и (4)) характеризуются примерно одинаковым разбросом. В принципе экспоненту и степенную функцию можно было бы различить, если бы имелись данные о D в доста-

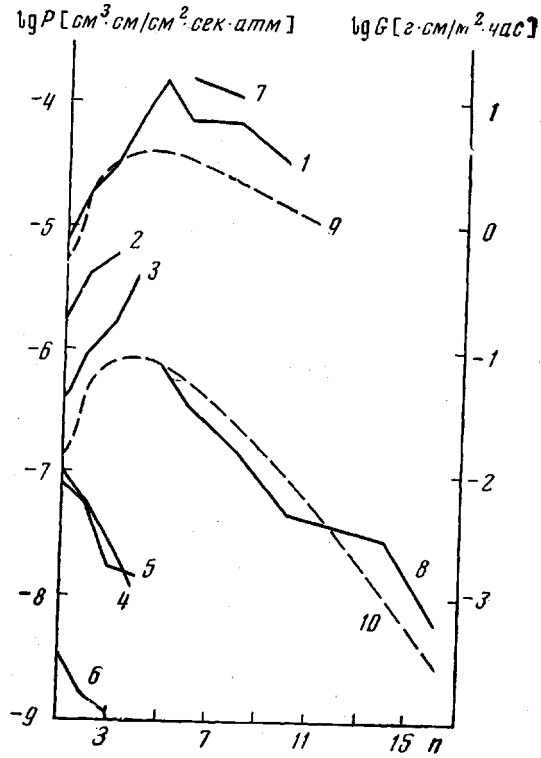

Рис. 3. Зависимость коэффициентов проницаемости $\lg P$ и $\lg G$ от n

Газопроницаемость: *1* — ПДМС [16]; *2* — ПЭ [9]; *3* — НК [11]; *4* — ПВТМС; *5* — ПМП; *6* — ПС. Испарение через мембрану: *7* — ПЭ [17]; *8* — нитрильный каучук [18]. Расчет: *9* — ПДМС (a=0,5; b=2,3); *10* — нитрильный каучук (a=0,8, b=3,0)

точно широком диапазоне n для одного полимера. Поскольку получение подобных данных связано с экспериментальными трудностями, для уточнения вида зависимости D от n целесообразно привлечь результаты по проницаемости n-алканов в различных полимерах.

На рис. 3 показаны зависимости коэффициентов проницаемости от n для различных полимеров. Данные относятся как к газо- и паропроницаемости P, так и к процессу испарения через мембрану G. Анализ приведенных на рисунке данных позволяет проследить следующую закономерность. Коэффициент проницаемости через полимеры в высокоэластичном состоянии, т. е. через полимеры, для которых $T_c<T_{эксп}$ (ПДМС, ПЭ, НК) возрастает с увеличением n при малых n ($1<n<4$) и убывает при $n>5$—6 (единственное исключение — данные работы [6]). Коэффициент проницаемости через полимеры в стеклообразном состоянии (т. е. при $T_c>T_{эксп}$) (ПВТМС, ПМП, ПС) убывает с увеличением n уже для начальных членов гомологического ряда.

С помощью найденных корреляций для D и σ (рис. 1 и 2) рассчитаем вид кривой $P(n)$ во всем интервале значений n. Зависимость $P(n)$ для по-

лимеров в высокоэластичном состоянии должна иметь следующий вид:

$$P=An^be^{-an} \qquad (5)$$

При $b>1$ и $a>0$ эта функция имеет максимум при $n=b/a$ и две точки перегиба при $n=(b\pm\sqrt{b})/a$. Используя приведенные значения a и b, можно найти координаты максимума $n_{макс}$ и точек перегиба $n_{пер}$ для коэффициента проницаемости через различные полимеры, что и представлено ниже.

Полимер	ПДМС	ПЭ	НК	ПМП
$n_{макс}$	4,5	3,6	4–6	1
$n_{пер}$	1,5/7,5	1,4/5,8	2–3/6–10	0,4/1,8

Как видим, координаты максимума $P(n)$ не противоречат экспериментальным данным о проницаемости. Определив коэффициент A в уравнении (5) по значению P, измеренному для некоторого n, можно построить кривую $P=P(n)$ и сравнить ее с экспериментальной. Результат такого сравнения показан на рис. 3 для случая проницаемости через ПДМС. Расчетная кривая *9* основана на измеренных в данной работе параметрах A, b и a, а экспериментальные данные взяты из работы [16]. Координаты максимума, точек перегиба, а также весь ход расчетной кривой неплохо воспроизводят экспериментальную кривую. Не выпадает из указанной зависимости и ПМП, который при комнатной температуре находится хотя и выше T_c, но вблизи области стеклования. В область реальных значений $n=1—4$ попадает лишь координата точки перегиба, который можно отметить и на экспериментальной кривой.

Для ПВТМС зависимость $P(n)$ имеет вид

$$P=Ae^{(c-a)n}, \qquad (6)$$

где $c=2{,}303\ \lg \sigma_n/n=0{,}75$, как следует из данных рис. 1. Кривая $P(n)$ не имеет экстремумов и значения P монотонно уменьшаются с ростом n (рис. 3).

Кривые $P(n)$ и $G(n)$, как можно видеть из рис. 3, имеют аналогичный ход. Это связано с тем, что хотя $G(n)$ не является функцией D и σ, но определяется формулой

$$G=\bar{D}C, \qquad (7)$$

где $\bar{D}=\frac{1}{C}\int_0^{C_1} D(C)\,dC$ — средний коэффициент диффузии, а C_1 — растворимость жидкого углеводорода или его насыщенных паров в полимере, в *г/см*^{3}, величина $\bar{D}$, как и D, экспоненциально зависит от n [18], и ход кривой $G(n)$ при $n>n_{макс}$ определяется в основном зависимостью $\bar{D}(n)$. Действительно, как следует из рис. 3, ход кривой $G(n)$ в области больших n также удается передать зависимостью вида (5), причем $G(n)$ при больших n слабо зависит от выбора b.

Легко видеть, что если бы для D выполнялась корреляция (4), то для $P(n)$ была бы справедлива формула

$$P=\sigma_0 D_0' n^{b-a}, \qquad (8)$$

не содержащая экстремумов в зависимости от n.

Таким образом, при наличии экспоненциальной зависимостти D от n удается предсказать ход изменения коэффициентов проницаемости в ряду *н*-алканов. Разный вид функциональной зависимости σ для высокоэластиков и стеклообразных полимеров (например, ПВТМС), а также изменение показателя степени a с изменением T_c свидетельствуют о различиях механизма переноса через полимеры в высокоэластичном и стеклообразном

состоянии. Обращает на себя внимание факт существенно большей растворимости углеводородов в стеклообразных полимерах по сравнению с полимерами в высокоэластичном состоянии.

Численные значения коэффициента диффузии одного и того же углеводорода в разных полимерах, находящихся в стеклообразном состоянии, могут варьироваться в пределах нескольких десятичных порядков, приближаясь у ПМП и ПВТМС к большим значениям D, характерным для высокоэластиков.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
11 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Tschamler, P. Pesta, D. Rudorfer,* Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., *27*, 25, 89, 209, 1973; *28*, 19, 1974.
2. *А. Э. Крейтус,* Диффузионные явления в полимерах, ч. 1, Труды III Всесоюзной конференции, Изд-во РПИ, Рига, 1977, стр. 152.
3. *S. P. Chen,* Polymer Preprints, *15*, 77, 1974.
4. *C. K. Rhee, J. D. Ferry, L. J. Fetters,* J. Appl. Polymer Sci., *21*, 783, 1977.
5. *J. P. Brun,* J. Appl. Polymer Sci., *18*, 1663, 1974.
6. *В. В. Архангельский, А. Е. Чалых, В. М. Рудой, В. А. Огарев,* Высокомолек. соед., *Б19*, 891, 1977.
7. *Ю. П. Ямпольский, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. В. Волков, Э. Г. Новицкий,* Диффузионные явления в полимерах, ч. 1, Труды III Всесоюзной конференции, Изд-во РПИ, Рига, 1977, стр. 207.
8. *Б. И. Голиков, А. Е. Чалых,* то же, стр. 115.
9. *A. S. Michaels, H. J. Bixler,* J. Polymer. Sci., *50*, 393, 1961.
10. *S. A. Stern, J. T. Mullhaupt, P. J. Garies,* AICh.E.J., *15*, 64, 1969.
11. *R. M. Barrer, G. Skirrow,* J. Polymer Sci., *3*, 549, 564, 1948.
12. *С. А. Рейтлингер,* Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
13. *G. J. Amerongen,* Rubber Chem. and Technol., *37*, 1065, 1964.
14. *M. Kawakami, S. Kagawa,* Bull. Chem. Soc. Japan, *51*, 75, 1978.
15. *P. Y. Hsieh,* J. Appl. Polymer Sci., *7*, 1743, 1963.
16. *W. L. Robb,* Ann. N. Y. Acad. Sci., *146*, Art 1, 1968.
17. *А. А. Эльберт, Ю. И. Дытнерский, Н. Ф. Кононов,* Ж. прикл. химии, *41*, 1790, 1968.
18. *A. M. Bergault, M. Mollard,* Rev. Inst. franç. petrole, *30*, 803, 1975.

УДК 541.64:547.458.81

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЖИДКИХ СИСТЕМАХ

Иоелович М. А., Каймань И. Ф.

Целлюлоза в процессе выделения, переработки, модификации и эксплуатации подвергается действию различных полярных жидких сред, которые могут оказывать на нее пластифицирующее действие. Это приводит к набуханию [1], уменьшению модуля упругости, увеличению деформации [2], ускорению установления сорбционного равновесия [3], понижению температурных переходов [4, 5] и изменению ряда других свойств.

Важным способом определения пластифицирующей способности низкомолекулярных жидкостей является изучение их влияния на температурные переходы целлюлозы. Выяснению этого вопроса посвящены работы [6, 7]. Однако при этом возникают затруднения, связанные с тем, что у целлюлозы имеется несколько температурных переходов, смещающихся при пластификации низкомолекулярными веществами в область более низких температур [5]. Поэтому изучение температурных переходов не-