УДК 541.64:532(72+77)

# САМОДИФФУЗИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРА ИЗ РАСТВОРА

*Маклаков А. И., Двояшкин Н. К.*

Изучение характера поступательного движения молекул полимера в процессе кристаллизации представляет особый интерес, так как в ряде случаев скорость фазового перехода определяется скоростью подвода вещества к границе раздела фаз [1]. Подобного рода исследования практически не проводили из-за отсутствия приемлемой методики. Импульсный ЯМР с использованием градиента магнитного поля [2] позволяет достаточно быстро, в течение нескольких минут, измерить одну из характеристик поступательного движения — коэффициент самодиффузии $D$.

Цель работы — изучение самодиффузии молекул полиэтиленгликоля (ПЭГ) при кристаллизации из концентрированных растворов импульсным методом ЯМР.

Исследовали ПЭГ с $\bar{M}_n$=2000, характеристики которого приведены в работе [2]; растворителями служили дейтерированные бензол и ацетон, а также четыреххлористый углерод марки х. ч. Использование апротонных растворителей дает возможность следить за поведением только полимера. Исследовали образцы ПЭГ — бензол с исходной объемной долей растворенного полимера $\varphi_2(0)$=0,87; 0,63; 0,42 и 0,24, а также системы ПЭГ — ацетон и ПЭГ — $CCl_4$ с $\varphi_2(0)$=0,63 и чистый полимер. Методика проведения изотермической кристаллизации описана в работах [2, 3], температура кристаллизации $T_к$ изменялась от −15 до +40°. Значения $D$ полимера в жидкой фазе определяли методом ЯМР с использованием импульсного градиента магнитного поля [2], долю закристаллизованного ПЭГ — из измерений ядерной поперечной релаксации протонов, как в работах [2, 3]. Обе величины измеряли непосредственно по ходу кристаллизации образца. Температуру плавления $T_{пл}$ полимера определяли методом ДТА.

На рис. 1 представлены зависимости $D$ и доли закристаллизованного полимера $p_к$ ПЭГ, растворенного в бензоле, от времени кристаллизации $t_к$ при различных $T_к$. На начальных стадиях процесса обе величины растут со временем, на конечных — становятся почти постоянными и равными $D(\infty)$ и $p_к(\infty)$. Последние значения зависят от степени переохлаждения системы $\Delta T=T_{пл}-T_к$, количества и природы растворителя. В ходе кристаллизации ПЭГ из расплава величина $D$ остается практически постоянной.

В качестве параметра, определяющего степень изменения скорости трансляционного движения макромолекул в дальнейшем используется безразмерная величина $D^*=D(t_к)/D(0)$, где $D(0)$ и $D(t_к)$ — коэффициенты самодиффузии ПЭГ в начальный момент и в момент времени $t_к$ фазового перехода. На рис. 2 приведены зависимости $D^*$ от времени кристаллизации ПЭГ из различных растворов. Видно, что, несмотря на одинаковую степень переохлаждения ($\Delta T$=19°), характер изменения $D^*$ зависит от природы растворителя, причем значения $D^*(\infty)$ на конечных стадиях фазового перехода различны.

Обнаруженное возрастание $D$ и $D^*$ в ходе кристаллизации ПЭГ из растворов, по-видимому, отражает уменьшение концентрации кристаллизующегося компонента в жидкой фазе по мере протекания процесса. Как было показано в работе [4], концентрационная зависимость $D$ ПЭГ в бензольных растворах удовлетворительно описывается выражением

$$D=D_0 \exp(-\alpha\varphi_2), \qquad (1)$$

где $\alpha$ — константа, определяемая природой полимера и растворителя и практически не зависящая от температуры, $D_0$ — предэкспоненциальный множитель. Если полагать, что молекулы растворителя не входят в обра-

зующуюся кристаллическую решетку (как это было показано в работе [3]), то концентрацию ПЭГ в жидкой фазе образца в момент времени $t_к$, т. е. $\varphi_2(t_к)$, можно связать с долей закристаллизованного полимера $p_к(t_к)$ соотношением

$$\varphi_2(t_к)=\frac{1-p_к(t_к)}{\frac{1}{\varphi_2(0)}-p_к(t_к)} \qquad (2)$$

Если считать, что изменение $D$ в ходе кристаллизации связано лишь с уменьшением $\varphi_2(t_к)$, то подстановка формулы (2) в уравнение (1) дает,

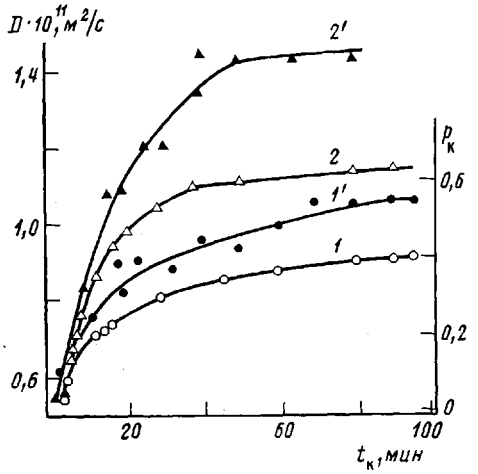


Рис. 1

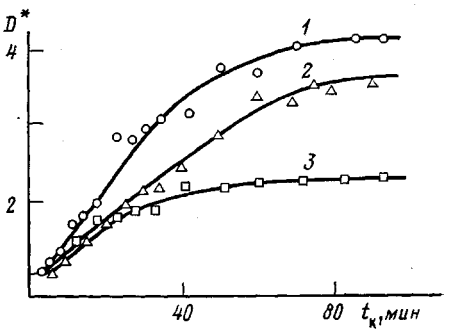


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости $p_к$ (*1*, *2*) и $D$ (*1'*, *2'*) ПЭГ от времени кристаллизации $t_к$ в системе ПЭГ – бензол при $\varphi_2(0)=0{,}63$, $T_к=22$ (*1*, *1'*) и 15° (*2*, *2'*)

Рис. 2. Зависимость безразмерного коэффициента $D^*$ ПЭГ, кристаллизующегося из растворов в ацетоне (*1*), $CCl_4$ (*2*) и бензоле (*3*) при одинаковых значениях $\varphi_2(0)=0{,}63$ и степени переохлаждения $\Delta T=19°$. $D(0)\cdot10^{11}$ $м^2/с$ для растворов в ацетоне, бензоле и $CCl_4$ составляют соответственно 1,0; 0,58 и 0,36

что кривая $D(t_к)$ должна описываться уравнением

$$D(t_к)=D_0\exp\left\{-\alpha\frac{1-p_к(t_к)}{\frac{1}{\varphi_2(0)}-p_к(t_к)}\right\} \qquad (3)$$

При этом предполагается, что образовавшиеся в растворе кристаллы ПЭГ не оказывают существенного влияния на процесс самодиффузии, поскольку, как было сказано выше, даже при кристаллизации ПЭГ из чистого расплава $D$ практически не меняется, хотя $p_к(\infty)$ при этом достигает значений 0,8–0,9. Так как величины $p_к(t_к)$ могут быть получены независимым методом из измерений ядерной поперечной релаксации в процессе фазового перехода, представляется возможным проверить справедливость предположений, сделанных при выводе уравнения (3): в этом случае должна существовать линейная зависимость $\ln D$ от параметра $\frac{1-p_к(t_к)}{\frac{1}{\varphi_2(0)}-p_к(t_к)}$. Это действительно наблюдается для изученных систем при различных $T_к$ и $\varphi_2(0)$ (рис. 3). Из рис. 3 следует, что параметр $\alpha$, определяющий наклон полученных прямых, действительно не зависит от $T$. Значения $\alpha$ для пар ПЭГ – бензол и ПЭГ – $CCl_4$ совпадают и равны

6,2, но несколько отличаются значения $\alpha$ для пары ПЭГ – ацетон, для которой $\alpha$=8,3.

Измерение $D$ в процессе кристаллизации полимера из концентрированного раствора дает возможность, используя соотношения (3) и (1), получить одновременно вид концентрационной зависимости коэффициента самодиффузии макромолекулы в системе полимер – растворитель.

Остановимся на зависимости величин $D(\infty)$ и $p_к(\infty)$ от $T_к$ для системы ПЭГ – бензол (рис. 1), для которой методом ДТА была получена фазовая диаграмма (рис. 4), соответствующая кристаллическому равновесию [5]. Используя эту диаграмму и правило «рычага» [5], нетрудно показать, что равновесное значение доли закристаллизованного полимера при $T_к$=22° равно 0,80, а при $T_к$=15° – 0,92. Как и ожидалось, эти величины

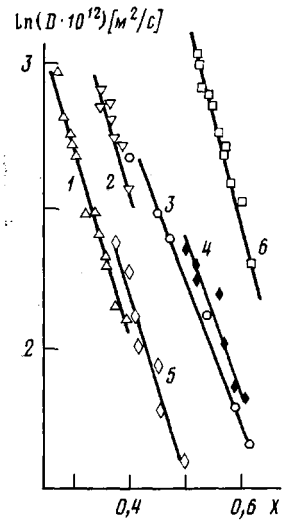


Рис. 3

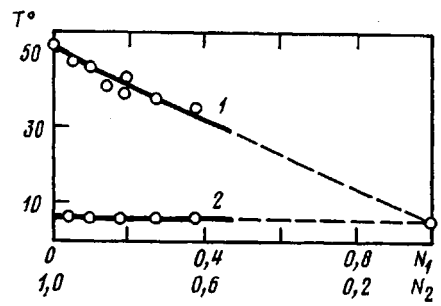


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\ln D$ от параметра $X = \dfrac{1-p_к(t_к)}{\dfrac{1}{\varphi_2(0)} - p_к(t_к)}$ в ходе кристаллизации системы ПЭГ – бензол с $\varphi_2(0)$=0,42 при $T_к$=10 (*1*) и 15° (*2*); $\varphi_2(0)$=0,63 при $T_к$=15 (*3*) и 22° (*4*); системы ПЭГ – $CCl_4$ с $\varphi_2(0)$=0,63 и $T_к$=22° (*5*) и системы ПЭГ – ацетон с $\varphi_2(0)$=0,63 и $T_к$=22° (*6*)

Рис. 4. Фазовая диаграмма системы ПЭГ – бензол. $N_1$ и $N_2$ – мольные доли бензола и мономерных звеньев ПЭГ соответственно. *1* – кривая ликвидуса, *2* – кривая плавления чистого растворителя

несколько превышают экспериментальные значения $p_к(\infty)$, отвечающие конечным временам $t_к$=100 мин. Эти значения $p_к(\infty)$ для указанных выше температур составляют 0,42 и 0,63 соответственно. Таким образом, при одинаковых $\varphi_2(0)$ бóльшим $T_к$ соответствуют меньшие $p_к(\infty)$ и, согласно уравнению (3), меньшие значения $D(\infty)$, что и наблюдается экспериментально (рис. 1). По-видимому, возрастание $D$ вследствие уменьшения концентрации полимера при его кристаллизации больше, чем уменьшение $D$ из-за увеличения температуры $T_к$ (от 15 до 22°).

Из рис. 2 следует, что при одинаковых $\Delta T$ и $\varphi_2(0)$ значения $D^*(\infty)$ зависят от природы растворителя. Это можно объяснить, если учесть уравнение (3), из которого нетрудно получить

$$D^*(\infty) = \exp\left\{\frac{\alpha[1-\varphi_2(0)]}{\dfrac{1}{p_к(\infty)\varphi_2(0)} - 1}\right\} \qquad (4)$$

Для систем ПЭГ – бензол, ПЭГ – $CCl_4$ и ПЭГ – ацетон при $\varphi_2(0) = 0{,}63$ значения $p_к(\infty)$ равны 0,52, 0,71 и 0,80 соответственно. Подставляя эти значения и полученные ранее величины $\alpha$ в формулу (4), удалось оценить значения $D^*(\infty)$. Оказалось, что для указанных выше систем они равны 3,1, 6,0 и 12,5 соответственно. Это удовлетворительно согласуется с экспериментально определенными величинами $D^*(\infty)$ (2,2, 3,4 и 4,2 соответственно).

Следует заметить, что, вообще говоря, процесс самодиффузии макромолекул при кристаллизации полимера из раствора может искажаться из-за появления градиента концентрации вблизи поверхности образующихся кристаллических структур. Однако из-за большой вязкости раствора, большой концентрации зародышей и сильной локализации градиента концентрации эти искажения невелики, поэтому наблюдаемые закономерности могут трактоваться на основе законов, описывающих процессы самодиффузии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Манделькерн Л.* Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966. 336 с.
2. *Двояшкин Н. К., Маклаков А. И., Смирнов В. С.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2702.
3. *Двояшкин Н. К.* Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1980, 135 с.
4. *Маклаков А. И., Двояшкин Н. К.* Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 6, с. 424.
5. *Папков С. П.* Равновесие фаз в системе полимер — растворитель. М.: Химия, 1981, с. 17.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
23.III.1982

---

УДК 541.64:547.422

# ИЗУЧЕНИЕ ДЕСОРБЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛЕНОК

***Григорьев Ю. Н., Скоромнов И. В., Горелик Б. А., Семененко Э. И.***

Окись этилена (ОЭ) широко применяется для газовой стерилизации полимерных изделий медицинского назначения. Одной из наиболее важных проблем, ограничивающих применение газовой стерилизации, является удаление остаточной ОЭ из стерилизуемых объектов. В литературе имеется достаточно много публикаций по данному вопросу [1, 2]. Однако большинство работ носит качественный характер: в них, как правило, не приводятся количественные характеристики процесса сорбции ОЭ полимерными материалами. Нами предпринята попытка изучения взаимодействия окиси этилена с ПВХ, одним из наиболее широко применяемых полимеров в медицинских изделиях.

Сорбцию ОЭ изучали на непластифицированном ПВХ марки С-70 ($M_n = 1{,}04 \cdot 10^5$, $M_w = 2{,}05 \cdot 10^5$). Образцы в виде пленок толщиной 40–50 мкм были получены поливом из 2%-ного раствора ПВХ в ТГФ на целлофановую подложку. Остаточный растворитель экстрагировали в течение 120 ч диэтиловым эфиром в аппарате Сокслетта. После этого пленки вакуумировали до остаточного давления 1,3 Па и выдерживали при 70° в течение 4 ч. Содержание ТГФ в ПВХ, определенное на хроматографе «Беккер — Паккард 407» с пламенно-ионизационным детектором, составило не более 0,05%. После вакуумирования пленки подвергали термическому отжигу при 100—110° и давлении $1{,}5 \cdot 10^7$ Па в течение 5 мин. Рассчитанный объем ОЭ вводили шприцем при комнатной температуре в сорбционную ячейку, где полимер насыщался ОЭ при давлении $4 \cdot 10^4$ Па. Кинетику десорбции ОЭ из ПВХ изучали на термовесах TGS-2 («Перкин — Элмер») и в вакуумной ячейке с обогревом на ИК-спектрофотометре «Перкин — Элмер 577» (остаточное давление 13 Па).