

11. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л., 1956. 468 с.  
 12. Koningsveld K., Stepto P. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 5. P. 1166.  
 13. Koningsveld K., Kleintjens L. A. // J. Polymer Sci. C. 1977. № 61. P. 221.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
2.II.1988

УДК 541. 64:532.72

## ДИФФУЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ И ДЕЙТЕРОПОЛИЭТИЛЕВЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ПАРОВ $H_2O$ и $D_2O$

Кондрашов Э. К., Рябых Л. И.

При исследовании диффузии воды в полимерах находят применение изотопные методы с использованием тритиевой метки [1] и тяжелой воды [2]. Однако изотопный эффект диффузии при этом не оценивался.

В настоящее время выявлено два типа изотопных эффектов: изотопный эффект, обусловленный различием масс изотопных ядер [3], и обнаруженный в последнее время магнитный изотопный эффект [4], связанный с различием магнитных моментов ядер.

Была осуществлена оценка изотопных эффектов при исследовании проницаемости ПЭ-пленки парами  $H_2O$  и  $D_2O$ . Различие  $H_2O$  и  $D_2O$  по массе составляет 10%, а по магнитному моменту — более 300% (0,86 ядерного магнетона у ядра дейтерия против 2,78 у ядра водорода).

Диффузионную проницаемость полимерных пленок определяли гравиметрическим методом с использованием стаканчиков специальной конструкции (рисунок), которая полностью предотвращает боковую утечку паров воды.

Проницаемость полиэтиленовых пленок толщиной 100 мкм  
при  $20 \pm 2^\circ$  при парциальном давлении паров  $H_2O$   
 $17,5$  мм рт. ст. и  $D_2O$   $15,2$  мм рт. ст.

Пленка	K, %	Пар	$Q$ , $\text{см}^3/\text{см}^2\cdot\text{сут}$
ПЭНП	$47 \pm 5$	$H_2O$	0,923
		$D_2O$	0,775
ПЭНП Дейтерополиэтиленовая	$54 \pm 5$	$H_2O$	0,611
	$52 \pm 5$	$H_2O$	0,269
		$D_2O$	0,234
ПЭВП	$70 \pm 5$	$H_2O$	0,328
	$88 \pm 5$	$H_2O$	0,269

Это было проверено при испытании стаканчиков с алюминиевой фольгой, когда в течение 1 мес не наблюдали испарения воды.

Результаты измерения количества прошедшей через пленку воды при указанном ниже парциальном давлении  $p$  таковы:

Пар	$H_2O$	$H_2O$ (раствор KCl)	$D_2O$
$p$ , мм рт. ст.	17,5	15,1	15,2
$Q$ , $\text{см}^3/\text{м}^2\cdot\text{сут}$	1,703	1,503	1,368

Полученные данные показали, что ПЭ менее проницаем для молекул D<sub>2</sub>O, чем для молекул H<sub>2</sub>O. При этом суммарный изотопный эффект диффузии, складывающийся из массового и магнитного изотопных эффектов, заметно влияет на проницаемость исследованных полимерных пленок.

Однако разделить суммарный эффект на два (массовый и магнитный изотопный) в выполнении эксперимента не представляется возможным.

Точно оценить влияние именно магнитного изотопного эффекта на диффузионную проницаемость можно при исследовании полимеров, содержащих вместо атомов водорода атомыдейтерия, так как в этом случае влияние массового изотопного эффекта диффузии исключено.

Поэтому исследовали пленки издейтериополиэтилена с содержаниемдейтерия 99% и ПЭ с различной степенью кристалличности *K* с тем, чтобы учесть влияние этого фактора. В связи с тем, что издейтериополиэтилена нам удалось изготовить пленки толщиной только 100 мкм, использовали пленки этой толщины.

Сравнение проницаемости ПЭ идейтериополиэтиленовых пленок с одинаковой кристалличностью свидетельствует об очень заметном влиянии магнитного изотопного эффекта на диффузионную проницаемость (таблица). Отношения величин объемных потоков (0,611/0,234=2,61) и магнитных моментов ядер ( $\mu_H/\mu_D=2,78/0,86=3,23$ ) близки.

Схема экспериментальной кюветы: 1 – кювета, 2 – пленка, 3 – уплотнение из резины на основе фторкаучука, 4 – крышка

Схема экспериментальной кюветы: 1 – кювета, 2 – пленка, 3 – уплотнение из резины на основе фторкаучука, 4 – крышка

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Финкель Э. Э. // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. № 5. С. 1650.
2. Маркин В. С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1974.
3. Schom A. H. // Phys. Rev. Letters. 1956. № 1. Р. 138.
4. Бучаченко А. Л., Галимов Э. М., Лешина Т. В., Молин Ю. Н., Сагдеев Р. З. Диплом № 300 на открытие «Закономерность радикальных химических реакций» // Б. И. 1985. № 46.

Поступила в редакцию  
12.II.1988

УДК 541.64:543

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРСИЛАНОВ МЕТОДОМ ЯМР

Лаврухин Б. Д., Чернявская Н. А., Стрелкова Т. В.,  
Жданов А. А.

При изучении радикальной полимеризации винилоргано(алкокси)силанов показано, что развитие цепи полимера обусловлено конкурирующими реакциями – присоединения к двойной связи винилорганосилана и передачей цепи за счет отрыва атома водорода от  $-\text{OC}\text{H}_2\text{R}$  или  $-\text{OC}\text{H}-\text{R}$ .