

зационной сетки ненаполненного эластомера до и после термической обработки —  $1,32 \cdot 10^{-3}$  и  $1,31 \cdot 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup> соответственно.

В то же время термическая обработка способствует возрастанию динамической выносливости вулканизатов при многократном растяжении. Для ненаполненной резины динамическая выносливость в результате проведения термической обработки возросла в 2,4 раза, а для наполненной — в 1,5 раза. Аналогичные результаты получены и на мембранах, работающих в режиме динамического нагружения. Таким образом, наряду с  $\lambda$ - и  $\varphi$ -процессами физической релаксации [8]  $\pi$ -процесс также отвечает за динамическую выносливость резин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., 1978. 328 с.
2. Гуль В. Е., Кулезинев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М., 1972. 320 с.
3. Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А. // Матер. XI Всесоюз. симп. по реологии. Сузdalь, 1982. С. 271.
4. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
5. Соколова Л. В., Чеснокова О. А., Шершнев В. А. Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 314.
6. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
7. Антропова В. Н., Вакорина М. В., Ерченков А. И. // Производство шин, РТИ и АТИ. 1977. № 7. С. 20.
8. Акопян Л. А., Овручкая Н. А., Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1705.

Ленинградский филиал  
Научно-исследовательского института  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
23.III.1987

УДК 541.64:532.72

#### ПРИМЕНИМОСТЬ УРАВНЕНИЯ СТОКСА — ЭЙНШТЕЙНА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТРАНСЛЯЦИОННОЙ ДИФФУЗИИ В СТЕКЛООБРАЗНОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Вениаминов А. В., Казанникова А. В.

Уравнение Стокса — Эйнштейна [1]

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (1)$$

выведено из законов классической гидродинамики и, следовательно, не применимо к описанию движения объектов, меньших, чем кинетический элемент среды. Для формального использования уравнения в случае малых диффузантов вводится понятие микровязкости  $\eta_m$ , величина которой зависит от соотношения размеров диффузанта и кинетического элемента [2]. В полимерах роль кинетического элемента выполняет сегмент, объем которого составляет сотни кубических ангстрем. Объем  $V$  большинства молекул, диффузия которых доступна для измерения, существенно меньше. Зависимость коэффициента диффузии  $D$  от  $V$  определяется в этом случае не формулой (1) при  $\eta = \text{const}$ , а приближается к экспоненте [3]:  $D = A \exp(-BV)$ . Соответственно близка к экспоненциальной и зависимость

$$\eta_m(V) = kT / (6\pi D \sqrt[3]{3V/4\pi}) = C / \sqrt[3]{V} \exp(BV)$$

Однако для ряда полимеров в высокоэластичном состоянии наблюдалось достижение предельных значений  $D$  на зависимости  $D(V)$  при больших объемах диффузанта [2, 4].

Имеющиеся в литературе данные по диффузии в стеклообразном ПММА в основном описываются экспоненциальной зависимостью  $D$  и  $\eta_m$  от  $V$  (табл. 1). Зависимость  $\eta_m(V)$  показана на рисунке. Существенное отклонение от этой зависимости проявляется лишь в случае диффузии замещенного антрацена объемом  $270 \text{ \AA}^3$  [5] (рисунок, точка 15). Коэффициенты диффузии  $O_2$ ,  $Ar$ ,  $Ne$  [6] и  $H_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$  [3] измерены весовым методом, возможности которого, однако, ограничены условием  $D > 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ , что не дает возможности непосредственно исследовать при  $293 \text{ K}$  диффузию объектов с объемом более  $100 \text{ \AA}^3$  (измерения  $D$  воды и спиртов проведены при повышенной температуре, приводимые значения  $D$  для  $293 \text{ K}$  – результат экстраполяции). Коэффициенты диффузии до  $10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$  могут быть измерены с применением метода парамагнитных зондов [2].

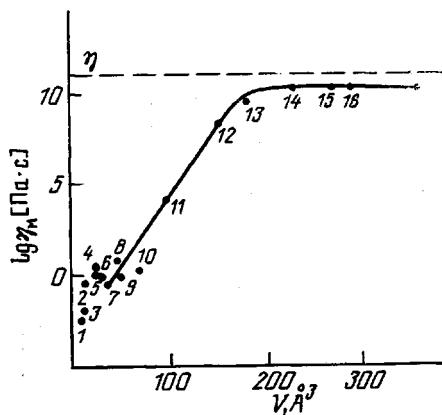
Существенно понизить предел измеряемых коэффициентов диффузии до  $10^{-19} \text{ см}^2/\text{с}$  позволяет голограммический релаксационный метод [5, 7, 8]. Основу метода составляет создание фотофизическим или фотохимическим способом неравновесного периодического распределения концентрации исследуемого вещества и наблюдение диффузионного изменения этого распределения по изменению интенсивности света, дифрагированного такой структурой. Голограммическим методом был измерен  $D$  камфорхинона<sup>1</sup> с  $V=149 \text{ \AA}^3$  в ПММА выше температуры стеклования ( $D \geq 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ ) [8]. Используемое на-ми значение коэффициента диффузии камфорхинона при  $293 \text{ K}$  вычислено в предположении, что энергия активации диффузии в стеклообразном ПММА составляет  $75 \pm 10 \text{ кДж/моль}$ . Предположение основано на том, что таково же значение  $E_D$  веществ с объемом молекулы меньше и больше объема молекулы камфорхинона: для  $C_2H_5OH$   $E_D=77 \text{ кДж/моль}$  [3], для замещенного антрацена ( $V=290 \text{ \AA}^3$ )  $E_D=75 \pm 9 \text{ кДж/моль}$  (наши данные).

Применение голограммической методики [5] дало возможность непосредственно измерить  $D$  антрацена ( $V=180 \text{ \AA}^3$ ) и ряда его производных ( $V=230-360 \text{ \AA}^3$ ).

Образцы ПММА толщиной 1 мм получены радикальной полимеризацией смеси MMA (ГОСТ 20370-74), ПММА марки СО-120 (10%), исследуемого антраценового соединения (1–2%), красителя-сенсибилизатора фотоокисления антрацена (0,3%) и инициатора полимеризации – ДАК (0,1%), помещаемых между стеклянными пластинами как описано в работах [5, 6]. Анализ ММР образцов<sup>2</sup> выполнен методом ГПХ на приборе «Уотерс-501»,  $M_w=8,84 \cdot 10^5$ ,  $M_n=3,72 \cdot 10^5$ . Неравновесное распределение концентрации антраценового соединения достигалось при его сенсибилизированном фотоокислении под воздействием интерференционного поля

<sup>1</sup> Объем молекулы этого соединения, как и производных антрацена, вычислен по инкрементам объема, приведенным в работе [9].

<sup>2</sup> Авторы благодарны Б. В. Ревнову и Н. Г. Подосновой за проведенный ими анализ ММР.



Зависимость микрвязкости ПММА при  $293 \text{ K}$  от объема диффундирующей молекулы. Номера у точек соответствуют обозначениям диффузанта по табл. 1

Таблица 1

Коэффициенты диффузии при  $293 \pm 2$  К и макроразмеры ПММА для соединений различного объема

Образец, №	Вещество	$V, \text{ \AA}^3$	$D, \text{ см}^2/\text{с}$	$\eta_m, \text{ Па}\cdot\text{с}$	Литература
1	He	5,3	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Вычислено по [10]
2	Ne	10	$3 \cdot 10^{-8}$	0,6	[6]
3	H <sub>2</sub>	10,3	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	Вычислено по [10]
4	O <sub>2</sub>	21	$6 \cdot 10^{-9}$	3	[6]
5	Ar	24	$10^{-8}$	1,1	[6]
6	N <sub>2</sub>	26	$1 \cdot 10^{-8}$	1	Вычислено по [10]
7	H <sub>2</sub> O	30	$3 \cdot 10^{-8}$	0,44	Вычислено по [10]
8	CH <sub>4</sub>	46	$2 \cdot 10^{-9}$	4,7	[3]
9	CO	49	$1,5 \cdot 10^{-8}$	0,54	[3]
10	CH <sub>3</sub> OH	67	$6 \cdot 10^{-9}$	1,4	Вычислено по [10]
11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	97	$6 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^4$	[3]
12	Камфорхинон	149	$10^{-17}$	$6 \cdot 10^8$	Оценка по данным работы [8]
13	Антрацен	180	$(2,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-18}$	$(2,9 \pm 0,7) \cdot 10^9$	Наши данные
14	Производные антрацена	230	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-19}$	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{10}$	Наши данные
15		270	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-19}$	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{10}$	[5]
16		290	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-19}$	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{10}$	Наши данные
17		360	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-19}$	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{10}$	Наши данные

Таблица 2

Макро- и макроразмеры ПММА различной ММ

ДАК, вес. %	$M_w \cdot 10^{-5}$	$\eta \cdot 10^{-10}, \text{ Па}\cdot\text{с}$ [11]	$\eta_{lim} \cdot 10^{-10}, \text{ Па}\cdot\text{с}$
0,1	8,84	14	2
0,2	7,55	8,0	3
0,4	6,45	4,8	5

двух плоских световых волн (длина волны 488, 514 или 633 нм, лазеры ЛГ-106М и ЛГ-38). При измерении дифракционной эффективности полученной периодической структуры использовали плоский пучок света лазера ЛГ-38 ( $\lambda=633$  нм).

Вычисленные из экспериментальных результатов коэффициенты диффузии и  $\eta_m$  приведены в табл. 1. Полученные данные свидетельствуют о существовании предела зависимости  $\eta_m$  от объема (рисунок). Применение уравнения Стокса — Эйнштейна для описания диффузии в стеклообразном ПММА объектов объемом  $>200 \text{ \AA}^3$  не требует привлечения представления о вязкости, зависящей от объема диффузанта.

Чтобы убедиться в существовании предела именно зависимости  $\eta_m(V)$ , а не  $D(V)$  (как в работах [2, 4]), нужно сравнить  $D$  соединений существенно (на порядок) различающихся по объему. В качестве таковых использовали производные антрацена с объемом молекул 290 и  $1700 \text{ \AA}^3$ . Для улучшения совместимости последнего с полимерной матрицей ПММА заменен в обоих случаях сополимером MMA (80%) с гексилметакрилатом (20%). Полученные значения  $D$  составили  $(3,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-18}$  и  $(1,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$  и относятся как кубические корни из объема молекул, что и должно быть, если вязкость не зависит от объема диффузанта.

Предел  $\eta_{lim}$ , достигаемый  $\eta_m$  при увеличении объема диффундирующих молекул, по порядку величины близок к макроскопической вязкости полимера  $\eta$ . Однако  $\eta_{lim}$  и  $\eta$  не тождественны. Они описывают различные явления: первая — движение низкомолекулярного зонда в полимерном окружении, а вторая — взаимное перемещение макромолекул под действием внешней силы. Сшивание ПММА посредством добавления в реак-

ционную смесь диметакрилата этиленгликоля (10% от объема ММА) приводит к фактически неограниченному росту  $\eta$ , но не оказывается заметным образом на  $D$  антраценового соединения ( $V=290 \text{ \AA}^3$ ) и, следовательно, на  $\eta_{11m}$ . Изменение ММ полимера также не оказывает на  $\eta_{11m}$  столь сильного влияния, как на  $\eta$ . В табл. 2 приведены экспериментальные значения  $\eta_{11m}$  для систем антраценовое соединение ( $V=290 \text{ \AA}^3$ ) + ПММА различной ММ (варьировали при изготовлении образцов изменением концентрации ДАК) в сопоставлении с вычисленными согласно работе [11] значениями макроязкости ПММА  $\eta$ .

Следует также отметить, что уравнение (1) описывает диффузию частиц сферической формы. По данным работы [12], изменение формы диффузанта без изменения его объема приводит к небольшим (<20%) изменениям  $D$  в жидкой среде. При этом наблюдается увеличение  $D$  в ряду сферическая < плоская < линейная молекула. Влияние формы диффундирующей молекулы на  $D$  возможно также и для диффузии в полимерах; это может привести к некоторому разбросу значений  $D$  для молекул различных классов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эйнштейн А., Смолуховский М. // Брауновское движение. Л., 1936. 607 с.
2. Вассерман А. М., Коварский А. Л. // Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. 245 с.
3. Журков С. Н., Рыскин Г. Я. // Журн. техн. физики. 1954. Т. 24. № 5. С. 797.
4. Рейтлингер С. А. // Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 269 с.
5. Лашков Г. И., Вениаминов А. В., Ратнер О. Б. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 435.
6. Вениаминов А. В., Лашков Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 861.
7. Coutandin J., Ehlich H., Sillescu H., Wang C. H. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 3. Р. 587.
8. Zhang I., Wang C. H. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 11. Р. 2296.
9. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 494.
10. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г., Наметкин П. С. Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 536.
11. Таев А. А. // Физикохимия полимеров. М., 1963. 528 с.
12. Chan T. C. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 11. Р. 5862.

Государственный оптический  
институт им. С. И. Вавилова

Поступила в редакцию  
27.III.1987

УДК 541.64 : 539.199

#### ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ЭНЕРГЕТИКА МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСТИРОЛА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Третинников О. Н.

Ранее [1] было показано, что для поверхностных слоев пленок ПС характерно более высокое по сравнению с объемом полимера значение температуры стеклования, обусловленное повышенным содержанием на поверхности *транс*-конформеров полимерных цепей. При этом температура стеклования ПС и поворотно-изомерный состав макромолекул этого полимера связаны между собой соотношением

$$T_c = -B \left( \ln \frac{n_g}{2n_t} + \ln k \right), \quad (1)$$

где  $T_c$  — температура стеклования;  $n_g$  и  $n_t$  — соответственно концентрация гоши- и *транс*-поворотных изомеров цепи;  $B$  и  $k$  — константы.