

в пределах ошибки опыта постоянными, хотя в отдельных случаях наблюдалась тенденция к уменьшению α с ростом [Si] и увеличения числа звеньев ПСИ. Например, для пары газов O_2-N_2 α уменьшалось от 2,3 при [Si]=14% до 2,1 при [Si]=25%.

Коэффициенты газопроницаемости ПКС определены для образцов с соотношениями ММ блоков, соответствующими наиболее высоким значениям Q , что представляет интерес с точки зрения производительности мембранны.

Авторы благодарят сотрудников НПО «Пластмассы» и ГНИИХТЭОС за предоставленные образцы и результаты анализа ПКС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ямаширо Х., Хирайо М., Шелл У. Дж., Нетленд К. С. // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1985. № 2. С. 101.
2. Russo M. // Plast. Elast. Materials. 1971. V. 37. № 2. С. 128.
3. Райгородский И. М., Багаева Г. П., Макарова Л. И., Савин В. А., Андрианов К. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 84.
4. Котов Ю. И., Шелонина И. М., Жданова В. В., Америк В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2620.
5. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974.

Поступила в редакцию
11.VIII.1987

УДК 541.64 : 539.199

РАЗМЕРЫ ПОДВИЖНЫХ И СВЯЗАННЫХ УЧАСТКОВ МАКРОМОЛЕКУЛ В ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Григорьев В. П.

Линия поглощения ЯМР в частично кристаллических полимерах при достаточно высоких температурах становится двухкомпонентной [1]. По данным ЯМР можно определить динамическую степень кристалличности ε [2], т. е. отношение числа сегментов, которые движутся со временем корреляции, большим некоторого характеристического, к общему числу сегментов. Обнаружено, что ε постепенно уменьшается с температурой и переход занимает широкую температурную область. Причина этого заключается в увеличении с температурой числа подвижных звеньев. Согласно существующим структурным представлениям, первичным кристаллическим образованием является пластинчатый кристаллит или ламель [3, 4]. Толщина ламели существенно меньше длины одной макромолекулы. При рассмотрении температурного изменения ε естественно считать, что вдоль отрезка цепи, заключенного между кристаллитами, чередуются подвижные и малоподвижные, связанные звенья. Отношение числа связанных звеньев к общему числу звеньев в этих отрезках можно определить из соотношения

$$\mu = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon},$$

где ε_0 — предельное значение ε , к которому она стремится в конце перехода.

Плавность перехода от связанного состояния звеньев к подвижному напоминает переход спираль — клубок в полипептидах [5, 6]. Восполь-

зумеся в связи с этим при оценке длины подвижных и связанных участков цепей формализм теории, описывающей этот переход, считая параметры теории эмпирическими постоянными.

Рассмотрим цепь, состоящую из N элементов.

Следуя работе [6], для свободной энергии цепи из N элементов можно записать выражение

$$F = f \sum_{i=1}^N a_i + \sigma \sum_{i=1}^N (a_i - a_{i+1})^2, \quad (1)$$

где символ $a_i = 0$ для элемента в свободном состоянии; $a_i = 1$ для элемента в связанном состоянии; f — свободная энергия элемента в связанном состоянии; σ — гипотетическое значение энергии на границе раздела между связанными и свободными элементами. Выражение (1) соответствует нулевому значению F в том случае, если все элементы свободны. Приближенное значение статистической суммы цепи при $N \gg 1$ имеет вид

$$Z = \left\{ \frac{1}{2} [B + 1 + \sqrt{(B-1)^2 + 4BD}] \right\}^N, \quad (2)$$

$$\text{где } B = \exp\left(\frac{f}{kT}\right), \quad D = \exp\left(\frac{\sigma}{kT}\right).$$

Из соотношений (1) и (2) следуют выражения для числа элементов в связанном n_a и свободном состояниях n_b и для числа границ раздела n

$$n_a = \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln B}, \quad n_b = N - n_a, \quad n = \frac{\partial \ln Z}{\partial \ln D} \quad (3)$$

Вычисление средней длины непрерывных последовательностей связанных и свободных элементов при $D \rightarrow 1$ (отсутствие кооперативности) проведено в работе [6]. Рассматривая в настоящем сообщении общий случай $D \neq 1$, получим

$$\begin{aligned} n_a &= N \frac{B^2 + 2BD - B + B\sqrt{(B-1)^2 + 4BD}}{(B+1)\sqrt{(B-1)^2 + 4BD} + (B-1)^2 + 4BD} \\ n_b &= N \frac{\sqrt{(B-1)^2 + 4BD} + 2BD - B + 1}{(B+1)\sqrt{(B-1)^2 + 4BD} + (B-1)^2 + 4BD} \\ n &= \frac{2BDN}{(B+1)\sqrt{(B-1)^2 + 4BD} + (B-1)^2 + 4BD} \end{aligned}$$

Соответственно средние значения длины последовательностей связанных $\langle n_a \rangle$ и свободных $\langle n_b \rangle$ элементов равны

$$\begin{aligned} \langle n_a \rangle &= \frac{n_a}{n} = \frac{B - 1 + 2D + \sqrt{(B-1)^2 + 4BD}}{2D} \\ \langle n_b \rangle &= \frac{n_b}{n} = \frac{2BD - B + 1 + \sqrt{(B-1)^2 + 4BD}}{2BD} \end{aligned} \quad (4)$$

Для оценки параметра B в первом приближении можно воспользоваться значением теплоты плавления на 1 моль звеньев ΔH , т. е. записать, подразумевая под элементом звено

$$B = B_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (5)$$

В частности, для ПЭ $\Delta H = 4,01$ кДж/моль [4]. Учитывая, что в центре

перехода $\mu=\mu(T)$ параметр $B \approx 1$, $\mu=n_a/N$, получим

$$\frac{\Delta\mu}{\Delta T} \approx -\frac{\Delta H}{4\sqrt{D}RT^2} \quad (6)$$

Для линейного ПЭ ($\varepsilon_0=0,9$) $\Delta\mu=-1$ в интервале $\Delta T=40$ К, температура центра перехода соответствует $T=233$ К [1]. Из соотношения (6) следует, что $D=7,8 \times 10^{-3}$.

Удобно вычислить средние размеры подвижных и связанных последовательностей звеньев в центре перехода, так как при этой температуре, согласно выражениям (4)

$$\langle n_a \rangle = \langle n_b \rangle = 1 + \frac{1}{\sqrt{D}}$$

Таким образом, при $T=233$ К последовательность $\langle n_a \rangle$ содержит в среднем ~ 12 звеньев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Слоним И. Я., Любимов А. Н. ЯМР в полимерах. М., 1966. С. 162.
2. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Т. 1. М., 1983. С. 339.
3. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М., 1981. С. 438.
4. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М., 1966. С. 59, 125, 291.
5. Волькенштейн М. В. Молекулярная биофизика. М., 1975. С. 209.
6. Тюдзе Р., Каваи Т. Физическая химия полимеров. М., 1977, С. 99, 177.

Чувашский государственный
университет им. И. Н. Ульянова

Поступила в редакцию
13.VIII.1987

УДК 541.64 : 536.7

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ ЛАМЕЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Гаспарян К. А., Гаспарян Р. А., Мартынов М. А.,
Френкель С. Я.

При термодинамическом описании частично кристаллического состояния полимера обычно используют [1] термодинамический потенциал образования кристаллита толщиной l и поперечного сечения S

$$\Delta g_0 = 2\sigma_t S + c\sigma_b \sqrt{S} l - \Delta h(1 - T/T_{пл})Sl, \quad (1)$$

где σ_t и σ_b — удельные торцевая и боковая поверхностные энергии; Δh и $T_{пл}$ — удельная энталпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла; c — константа, определяемая формой кристалла. Легко видеть, что выражение (1) не учитывает макромолекулярную природу полимерной системы.

Известно [2, 3], что образование кристаллического состояния в полимере сопровождается конформационными изменениями аморфных областей, валентно-связанных с кристаллитом. В связи с этим удобно представить полимерную систему состоящей из большого числа микрообластей, включающих в себя кристаллит и валентно-связанную с ним аморфную фазу. Эти микрообласти в термодинамическом отношении можно рассматривать как замкнутые системы, в то время как кристаллическая и аморфная фазы в отдельности не могут быть рассмотрены как термодинамиче-