

и  $\sigma$  и  $E$  уменьшаются, хотя то обстоятельство, что их значения в минимуме превышают соответствующие величины для 100%-ного ПЭФ-10, позволяет надеяться на повышение механических характеристик алкилен-ароматического полиэфира в отдельных участках композиционного экструдата.

Для 100%-ного ФГР-50 реализуются особенности поведения жесткого, полностью ароматического сополиэфира, включая получение фибрillизованных экструдатов с высокими значениями  $\sigma$  и  $E$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнёв В. Н. Смеси полимеров. М., 1980.
2. Куличихин В. Г., Васильева О. В., Литвинов И. А., Парсамян И. Л., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 5. С. 1161.
3. Куличихин В. Г., Билибин А. Ю., Антипов Е. М., Забугина М. П., Хохлов П. И., Плотникова Е. П., Скороходов С. С., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 70.
4. Vadhar P., Kyu T. // Polymer Engng. Sci. 1987. V. 27. № 3. P. 202.
5. Weng T., Hiltner A., Baer E. // J. Mater. Sci. 1986. V. 21. P. 744.

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

Поступила в редакцию  
11.03.90

УДК 541.65:532.72

© 1990 г. Ю. Б. Мельниченко, Л. А. Булавин, В. В. Шилов,  
В. В. Клепко

#### САМОДИФФУЗИЯ СВОБОДНОЙ И СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ЖЕЛАТИНОВЫХ ГЕЛЯХ

Методом квазиупругого рассеяния нейтронов исследованы особенности самодиффузии воды в желатиновых гелях различной концентрации. Определены полный коэффициент самодиффузии, а также его составляющие, соответствующие вкладам одиночественных (френкелевских) и коллективных (лагранжевых) диффузионных движений молекул растворителя. Массоперенос свободной воды в порах геля происходит по одиночественному механизму. При повышенных концентрациях полимера наблюдается микропространственный эффект, проявляющийся в перекачке одиночественных диффузионных мод в коллективные.

В последнее время большое внимание уделяли фундаментальным теоретическим и экспериментальным исследованиям транспорта малых частиц сквозь полимерные гели. Теоретически было показано, что мобильность частиц в сетке геля может быть описана моделью самодиффузии броуновских частиц в системе хаотично расположенных фиксированных препятствий (центров рассеяния) [1, 2]. В рамках такого подхода при небольших концентрациях центров рассеяния (мономеров) мобильность частиц может ограничиваться вследствие их прямого рассеяния препятствиями, а также из-за гидродинамического самовзаимодействия (self interaction). Последнее возникает вследствие отражения гидродинамических возмущений, появляющихся при перемещении частицы, от центров рассеяния. По мере увеличения концентрации препятствий непосредственное влияние на мобильность может оказать структура геля. Наличие густо сплетой трехмерной сетки может привести к «клеточному» эффекту (caging), когда перемещения частиц происходят по замкнутым траекториям, ограниченным размером поры геля  $\xi$ , а также к «микропространственному эффекту» (micro space effect), проявляющемуся в кооперативном характере поведения частиц на пространственных масштабах порядка  $\xi$ .

В данной работе исследована самодиффузия молекул растворителя воды в желатиновых гидрогелях. Из-за наличия на макромолекулах желатины многочисленных полярных и ионных групп часть молекул растворителя в таких гелях оказывается связанной с полимером водородными связями [3]. В предыдущей работе [4] исследовали процесс самодиффузии воды в желатиновых гелях с помощью макроскопических измерений. Было установлено, что этот процесс полностью определяется эффектом гидродинамического самовзаимодействия. Цель данной работы – изучение самодиффузии воды в желатиновых гелях методом квазиупругого рассеяния нейтронов (**КУРН**) позволяющим наблюдать за самодиффузией молекул на предельно малых временах наблюдения  $\sim 10^{-(10-13)}$  с. Как будет показано, в таком эксперименте можно определять как полный коэффициент самодиффузии воды, так и его составляющие, соответствующие вкладам свободной и связанной воды.

Для приготовления гелей использована желатина производства завода «Полимер-фото» (Казань) со следующими характеристиками. Вязкость 10%-ного водного раствора при  $40^\circ \cdot 2 \cdot 10^{-2}$  Па·с; pH=6,2; изоэлектрическая точка 4,7. Вначале желатина набухала в соответствующем количестве дистиллированной  $H_2O$  в течение 2 ч. Затем смесь нагревали до  $45^\circ$  и тщательно перемешивали до полного растворения. Объемную долю полимера  $\phi$  рассчитывали в предположении аддитивности объемов воды и желатины при плотности последней, принимаемой равной  $1,465 \cdot 10^3$  кг·м $^{-3}$ . При этом учитывали, что желатина содержит 11% остаточной воды. Раствор заливали в тонкостенную алюминиевую кювету толщиной 80 мкм и диаметром 0,16 м, температуру которой поддерживали равной  $16 \pm 0,1^\circ$  с помощью жидкостного термостата. Полученный гель созревал в течение 12 ч, после чего приступали к измерениям. Желатина и условия приготовления гелей не отличались от таковых, использованных в предыдущей работе [4].

Измерения КУРН проведены с помощью многодетекторного спектрометра по времени пролета на атомном реакторе ВВР (ИЯИ АН УССР, Киев). Блок-схема и подробное описание экспериментальной установки приведены в работе [5]. В эксперименте использован монохроматический пучок нейтронов с энергией  $E_0=12,97$  мэВ. Абсолютное энергетическое разрешение спектрометра составляло 0,66 мэВ. Спектр нейтронов регистрировали в диапазоне углов рассеяния  $\theta=9,5-101,3^\circ$  и анализировали с помощью многоканального временного анализатора АИ 4096. Небольшая толщина гелевых образцов в кювете позволила пренебречь поправками на многократное рассеяние, так как доля рассеянных нейтронов не превышала 20% от интенсивности падающего пучка. Все измерения проведены при  $16^\circ$ .

Типичный спектр рассеянных нейтронов желатиновым гелем приведен на рис. 1. При анализе таких спектров исходят из того, что они могут быть разделены на две части, одна из которых соответствует квазиупругому рассеянию нейтронов, а другая – неупругому рассеянию. Квазиупругое рассеяние проявляется в некотором уширении  $\Delta E$  падающей линии (так называемое диффузное уширение) и обусловлено наличием низкоэнергетических диффузионных движений молекул жидкости. Измеряя величину  $\Delta E$  при различных значениях переданных импульсов  $|x|=4\pi\lambda^{-1} \sin \theta/2$  ( $\lambda$  – длина волны нейтронов), можно извлечь информацию о коэффициентах самодиффузии молекул растворителя в порах желатинового геля. Неупругое рассеяние нейтронов обусловлено обменом энергией с более высокоэнергетическими квантовыми движениями (заторможенными вращениями и трансляциями молекул жидкости, различными колебательными движениями атомов или групп атомов внутри молекул и т. п.). Таким образом, анализ спектров рассеянных нейтронов в принципе позволяет получать данные как о диффузии молекул жидкости, так и о квантовых движениях молекул (или атомов) жидкости.

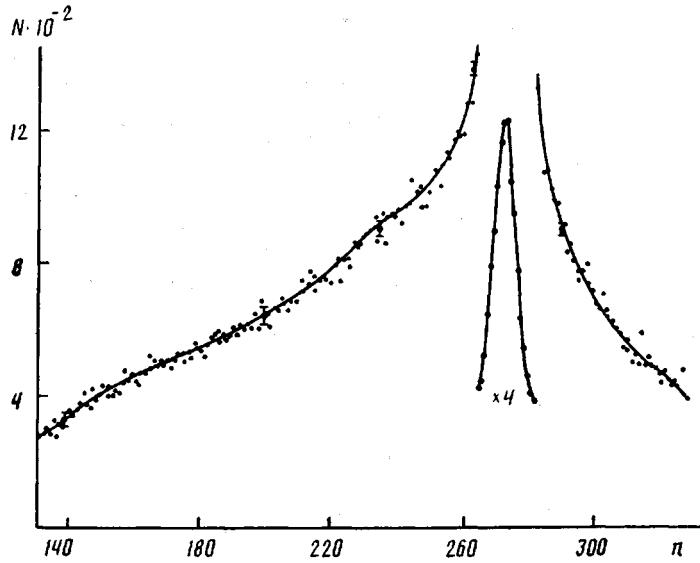


Рис. 1. Спектр рассеяния нейтронов желатиновым гелем с  $\phi=0,274$ . Угол рассеяния  $\theta=86,1^\circ$ .  $N$  — количество импульсов, отсчитанных  $n$ -ным каналом анализатора;  $n$  — номер канала (пропорционален энергии рассеянных нейтронов)

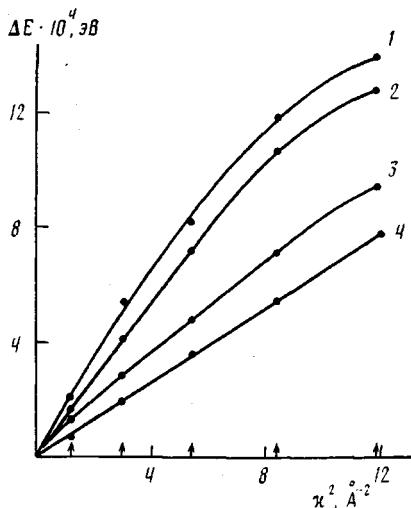


Рис. 2

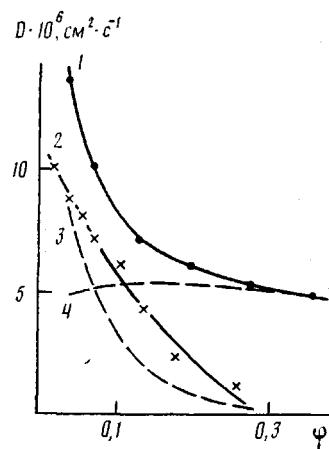


Рис. 3

Рис. 2. Энергетическое уширение квазиупругих пиков как функция квадрата волнового вектора при различных объемных долях желатины  $\phi$ : 0,032 (1); 0,063 (2), 0,129 (3) и 0,353 (4)

Рис. 3. Зависимость коэффициентов самодиффузии воды от  $\phi$ :  $D$  (1); данные макроскопических измерений [4] (2);  $D_0$  (3);  $D_k$  (4)

Для нахождения из экспериментальных данных величины  $\Delta E$  с учетом влияния прилегающей части спектра, соответствующей неупругому рассеянию, использовали методику, описанную в работе [6]. Полученные функции  $\Delta E(\chi^2)$  для некоторых из исследованных гелевых образцов представлены на рис. 2. Как видно характер зависимости  $\Delta E(\chi^2)$  существенно зависит от величины  $\phi$ . При  $\phi \ll 1$  линейный участок наблюдается лишь при малых  $\chi^2$ . Зависимость  $\Delta E(\chi^2)$  для наименьшей из исследованных концентраций желатины  $\phi=0,031$  близко напоминает таковую для чистой воды, приведенную в работе [6]. Протяженность линейного участка замет-

но увеличивается с ростом  $\kappa$ , и при больших концентрациях желатины функция  $\Delta E(\kappa^2)$  линейна практически во всем диапазоне изменения  $\kappa^2$ .

Наблюдаемые эффекты можно объяснить на основании подхода, учитывающего иерархию временных масштабов молекулярных движений в жидкости (быстрых одночастичных и более медленных коллективных движений) [7]. В соответствии с ним уширение квазиупругого пика можно представить в виде [8]

$$\Delta E = \Delta E_k + \Delta E_o, \quad (1)$$

где  $\Delta E_k$ ,  $\Delta E_o$  – соответственно вклад в уширение, обусловленный коллективной (лагранжевой) и одночастичной (френкелевской) составляющими диффузионных движений молекул. В модели Оскотского – Иванова [9, 10] для величины  $\Delta E$  получено выражение

$$\Delta E = 2\hbar D_{kp}\kappa^2 + \frac{2\hbar}{\tau_0} \left[ 1 - \frac{\exp(-2w)}{1 + D_o \kappa^2 \tau_0} \right], \quad (2)$$

где первому, линейному по  $\kappa^2$ , слагаемому можно поставить в соответствие диффузию лагранжевой частицы с соответствующим коэффициентом самодиффузии  $D_k$ , а второму – френкелевскую одночастичную диффузию с соответствующим коэффициентом  $D_o$ . В формуле (2)  $\exp(-2w) \approx 1$  – фактор Дебая – Валлера;  $\tau_0$  – время оседлой жизни молекулы в положении равновесия. Из анализа формулы (2) следует, что протяженность линейного участка зависимости  $\Delta E(\kappa^2)$  на рис. 2 и величина отклонения от линейности отражает соотношение между коллективными и одночастичными диффузионными модами молекул растворителя в геле.

Для количественного определения коэффициентов самодиффузии воспользовались асимптотиками функции  $\Delta E(\kappa^2)$  при малых и больших  $\kappa$ . Как следует из формулы (2),

$$\Delta E \approx 2\hbar(D_k + D_o)\kappa^2, \quad \kappa^2 \rightarrow 0 \quad (3)$$

$$\Delta E \approx 2\hbar D_k \kappa^2 + \frac{2\hbar}{\tau_0}, \quad \kappa^2 \rightarrow \infty \quad (4)$$

Таким образом, анализируя экспериментальную зависимость  $\Delta E(\kappa^2)$  при малых  $\kappa$  можно определить полный коэффициент самодиффузии

$$D = D_k + D_o, \quad (5)$$

а при больших  $\kappa$  – величину  $D_k$  используя соответственно уравнения (3) и (4). При известных  $D$  и  $D_k$  параметр  $D_o$  легко находится из формулы (5).

Полученные описанным способом концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии  $D$ ,  $D_o$  и  $D_k$  приведены на рис. 3. На этом же рисунке представлена функция  $D(\phi)$ , полученная ранее [4] с помощью макроскопических измерений методом пропускания медленных нейтронов. Как видно, экспериментальные данные, полученные в работе [4], удовлетворительно согласуются с параметром  $D_o$ , соответствующим одночастичному механизму самодиффузии. Поскольку в работе [4] фактически изучен процесс массопереноса воды, который естественно отождествить с самодиффузией свободной воды, наблюдаемое согласие позволяет сделать вывод об одночастичном механизме самодиффузии свободной воды в порах желатинового геля.

Из рис. 3 также видно, что коэффициент самодиффузии воды, соответствующий коллективным движениям, слабо зависит от концентрации желатины. Увеличение ее содержания в единице объема геля приводит к росту доли связанной воды, совершающей медленные диффузионные движения вместе с макромолекулами желатиновой матрицы вокруг остающихся в среднем неподвижными центров равновесия. Возрастание доли связанной воды в системе находит свое отражение в существенном замедле-

ния массопереноса, обнаруживаемом с помощью макроскопических измерений, а также в «перекачке» одночастичных диффузионных мод в колективные, фиксируемой КУРН. Это приводит к стремлению отношения  $D/D_k$  к единице, и, начиная с значений  $\varphi \geq 0,4$ , самодиффузия растворителя происходит по коллективному механизму. Наблюдаемые эффекты, связанные с увеличением концентрации желатины и уменьшением размера пор  $\xi$ , соответствующего расстоянию между соседними узлами физических сшивок геля, могут быть объяснены микропространственным эффектом. Наблюдаемые процессы кооперирования молекул воды на микроскопическом уровне аналогичны таковым, проявляющимся в аномальном росте количества сшивок (уменьшении  $\xi$ ) в полиэлектролитных поликариламидных гидрогелях, а также в образовании кластеров ионов меди в поливинилацетатных гелях при уменьшении значения  $\xi$  до 20–30 Å ([11] и цитируемые там ссылки).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Altenberger A. R., Tirrell M. V. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 5. P. 2208.
2. Cukier R. I. // Macromolekules. 1984. V. 17. № 2. P. 252.
3. Maquet J., Theveneau T., Djabourov M. // Polymer. 1986. V. 27. № 7. P. 1103.
4. Мельниченко Ю. Б., Кленко В. В., Шилов В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 732.
5. Булавин Л. А., Васильевич А. А., Иваницкий П. Г., Кротенко В. Т., Слисенко В. И., Майстренко А. Н. // Физика жидкого состояния. 1984. № 12. С. 103.
6. Булавин Л. А., Васильевич А. А., Дорош А. К., Иваницкий П. Г., Кротенко В. Т., Слисенко В. И. // Укр. физ. журн. 1986. Т. 31. № 11. С. 1703.
7. Богомолов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М., 1964.
8. Булавин Л. А. Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Киев: КГУ, 1989. 42 с.
9. Оскотский В. С. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 4. С. 1082.
10. Иванов Т. К. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1966. Т. 46. № 10. С. 1120.
11. Katayama S. // J. Pharm. Soc. Japan. 1986. V. 106. № 12. P. 1069.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
13.03.90

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

УДК 541.64:547.1'128

© 1990 г. В. В. Вилюков, Л. Ф. Комолова, В. В. Киреев,  
И. В. Разумовская, Ю. Л. Чичагова, Н. Ф. Шевцова, М. А. Эрян

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОЛИГООРГАНОБОРСИЛОКСАНОВ

На основании анализа рентгеноэлектронных спектров олигоборсилоксанов, синтезированных гидролитической поликонденсацией продуктов взаимодействия фенилборной кислоты и метилтрихлорсилана, высказано предположение о стабилизации силоксановых связей исследуемых олигомеров вследствие перераспределения электронной плотности между атомами бора и кислорода.

Химическое модифицирование кремнийорганических полимеров элементоорганическими добавками широко используют для направленного изменения их физико-химических свойств [1]. Наиболее перспективной представляется модификация элементами пятой и третьей групп периодической системы, которые в силоксановой матрице проявляют донорно-акцепторные свойства и влияют не только на термическую устойчивость полимера, но и на его электронные свойства.