

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ
В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

***Л. А. Осинцева, Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев,
З. Я. Берестнева, В. А. Каргин***

Определяющая роль конформационных изменений цепи в ряде свойств полимеров хорошо известна. В работах [1, 2] убедительно показано, что деформационные свойства полимеров при определенных условиях обусловлены только подвижностью структурных элементов надмолекулярных образований. При этом конформации цепей не изменяются. Очевидно, что некоторые свойства полимеров будут определяться подвижностью как цепей, так и структурных элементов более высокого порядка. Поэтому было важ-

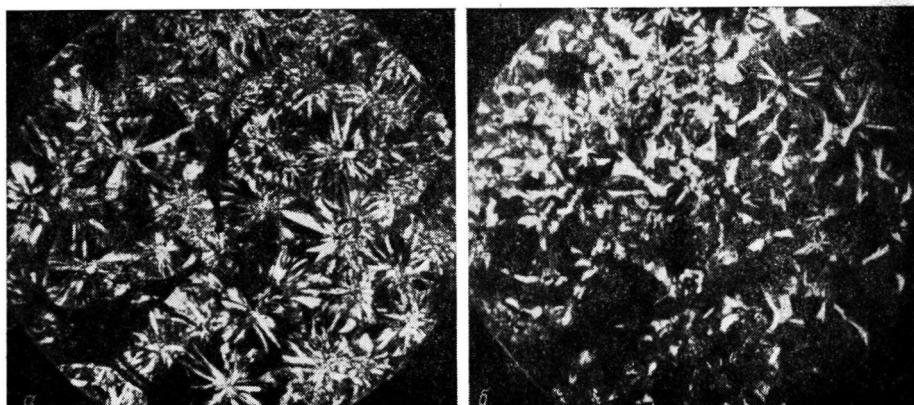


Рис. 1. Надмолекулярные структуры образцов полипропилена:
а (рисунок слева) — время кристаллизации 4 часа (образец 1); б — 15 мин. (образец 2)

но выяснить зависимость молекулярной подвижности от организации надмолекулярных структур. Для этого был использован метод ЯМР. Форма сигнала ЯМР определяется характером молекулярной подвижности в образце, зависящим, в свою очередь, от его упорядоченности. Области различного порядка в полимерах связаны с их морфологией. Так, при образовании ламелли в процессе кристаллизации может возникать большое число дефектов и несовершенств, включающих вакансии решетки и изгибы складок полимерной цепи [3]. Полимерные цепи на сгибе обладают большей подвижностью, поэтому процесс протонной релаксации на этом участке полимерной цепи происходит по-иному, чем в жесткой решетке. Изменение надмолекулярных структур полимера в процессе термообработки отражается на плотности распределения дефектов. При отжиге закаленного полиэтилена миграция дефектов вдоль полимерной цепи и залечивание некоторых из них сопровождается изменением спектра ЯМР [4]. Наличие в полимерах граничных областей сферолитов [5] или так называемых пустот [6], представляющих собой пространственные дефекты, также отражается на молекулярной подвижности в пленках. Методом ЯМР исследовали характер молекулярной подвижности в поликристаллическом полипропилене (ПП) с различной надмолекулярной структурой. Расплавленный при 200° ПП был закристаллизован при $T_{\text{кр}} = 134^\circ$ в виде пленок толщиной 0,1 мм. Кристаллизация проводилась в течение 4 час. (образец 1) и 15 мин. (образец 2). Образцы 1 и 2 были закалены при комнатной температуре.

Структурные исследования указанных образцов ПП были выполнены с помощью микроскопа МИН-8. Надмолекулярная структура представлена на рис. 1. Для образца 1 (рис. 1, а) характерны крупные, хорошо развитые сферолиты; менее совершенные и неоднородные по размерам сферолиты наблюдаются в образце 2 (рис. 1, б). Сферолиты исследуемых образцов были как слабо положительные, так и слабо отрицательные. В образце 1

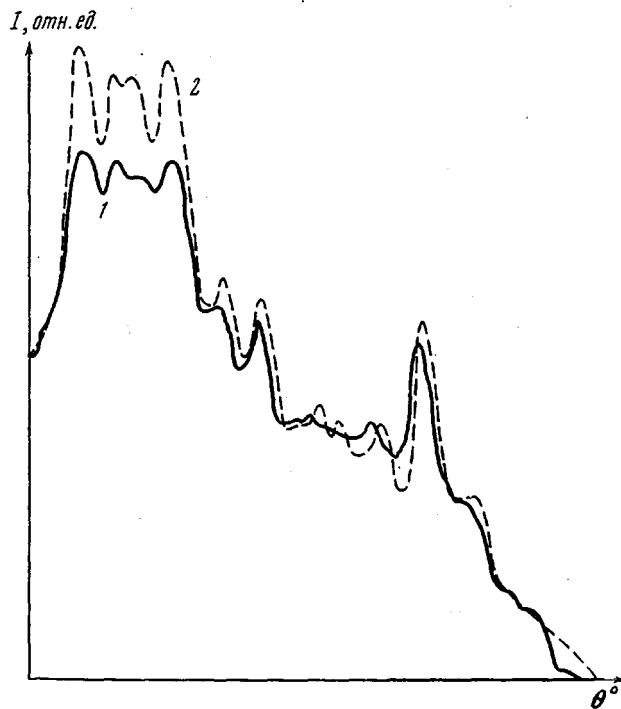


Рис. 2. Дифракционные кривые, полученные из рентгенограмм для образцов полипропилена с крупносферолитной (1) и неоднородной (2) структурами

преобладают сферолиты слабо отрицательные. Кристаллическая структура изучена по данным рентгеновской дифракции. Рентгенограммы сняты на УРС-50. Дифракционные кривые представлены на рис. 2. Исследуемые образцы отличаются по ширине рефлексов на рентгенограмме. Для образца 2 рефлексы более широкие. Причинами уширения рефлексов могут быть как искажения решетки, так и малые размеры кристаллитов.

Для записи спектра ЯМР образцы готовили в виде сэндвичей. Перед измерением их вакуумировали в течение нескольких часов при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ мм и запаивали в стеклянных ампулах. Спектры ЯМР были записаны для исследуемых образцов ПП в температурном интервале от -100 до 150° на спектрометре широких линий с постоянным магнитом конструкции Центральной лаборатории автоматики с частотой для протонов $16,3$ МГц [7]. Вторые моменты ΔH_2^2 определяли методом графического интегрирования (рис. 3) в виде зависимости второго момента линии поглощения ЯМР от температуры для двух образцов. В области низких температур вторые моменты образцов 1 и 2 совпадают. Видно, что уменьшение ΔH_2^2 с увеличением температуры происходит в две стадии. Температурные области уменьшения второго момента для образцов ПП заметно отличаются. Для образца 1 уменьшение ΔH_2^2 в области стеклования [8] наблюдается при более низких температурах, чем в образце 2. Однако вторая стадия уменьшения ΔH_2^2 у образца 1 происходит при более высокой температуре, чем у

образца 2. Обе кривые $\Delta H_2^2 = f(T)$ имеют область примерно постоянных значений ΔH_2^2 (плато) в достаточно широком интервале температур. Значение же ΔH_2^2 в области плато для образца 1 более высокое, чем для образца 2.

На свойства ПП существенное влияние оказывает соотношение и распределение изотактических и атактических компонентов цепи [9], а также методика приготовления образцов. Этим можно объяснить разброс данных по ЯМР в ПП и некоторые от-

личия полученных нами результатов от известных из литературы. Следует отметить существование корреляции значений ΔH_2^2 в области на плато с данными Слихтера и Менделла [10]. Измеренное значение второго момента при температурах ниже области стеклования составляет, примерно, 20 g^2 . Теоретический расчет величины ΔH_2^2 для спиральной конфигурации полипропиленовых цепей в кристаллатах дает значение $\Delta H_2^2 = 28,5 \text{ g}^2$ [11]. При этом не учитывается несовершенство молекулярной упаковки в кристаллатах. Кроме того, если, исходя из модели Хоземана — Бонара, предположить, что молекулы в межкристаллитной части имели плоскостную конфигурацию, то, используя формулу Ван-Флека, получим внутримолекулярную составляющую второго момента, равную 5 g^2 [12]. Поэтому для исследованного нами ПП со степенью кристалличности 55% (для образца 2) величина теоретически рассчитанного второго момента должна быть значительно меньше, чем $28,5 \text{ g}^2$. При этом экспериментально определяемая величина второго момента будет зависеть не только от степени кристалличности, но и от организации надмолекулярных образований. Линия ЯМР ПП при температурах, превышающих T_c , имеет сложную форму, однако степень кристалличности, определенная по соотношению площадей под широкой и узкой компонентами кривой, значительно расходится с данными других методов [3]. Кристалличность исследованных нами образцов была различной. Для образца 1 в области стеклования характерна большая подвижность, чем у образца 2. Возможно, что при закалке образца 2 могла возникнуть структура, промежуточная между аморфной и кристаллической формами ПП, так называемая смектическая [13]. Для смектической формы характерны большие препятствия для движения сегментов в аморфной области. Вероятно, что этот фактор и отражается на поведении образца 2 при размораживании. Нужно отметить, что оба образца ПП отличаются по значению величин ΔH_2^2 в области плато. Широкий температурный интервал, в котором величина второго момента сохраняется примерно постоянной, показывает, что в разных температурных областях в движении участвуют различные по величине участки молекулярной цепи (имеем целый набор времен релаксации). Величина ΔH_2^2 в области плато близка к теоретическому значению, определенному в предположении, что все метильные группы вращаются около трехмерной оси [14]. Отличие в значении второго момента для двух образцов ПП в этой области позволяет сделать вывод, что надмолекулярная организация образца 1 более совершенна, чем в образце 2. Вторая стадия уменьшения ΔH_2^2 подтверждает эти предположения. Действительно, уменьшение ΔH_2^2 , свя-

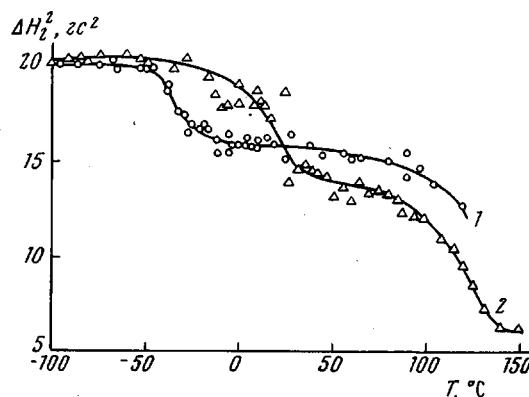


Рис. 3. Зависимость второго момента линии поглощения ЯМР от температуры для образцов полипропилена с крупносферолитной (1) и неоднородной (2) структурами

мана — Бонара, предположить, что молекулы в межкристаллитной части имеют плоскостную конфигурацию, то, используя формулу Ван-Флека, получим внутримолекулярную составляющую второго момента, равную 5 g^2 [12]. Поэтому для исследованного нами ПП со степенью кристалличности 55% (для образца 2) величина теоретически рассчитанного второго момента должна быть значительно меньше, чем $28,5 \text{ g}^2$. При этом экспериментально определяемая величина второго момента будет зависеть не только от степени кристалличности, но и от организации надмолекулярных образований. Линия ЯМР ПП при температурах, превышающих T_c , имеет сложную форму, однако степень кристалличности, определенная по соотношению площадей под широкой и узкой компонентами кривой, значительно расходится с данными других методов [3]. Кристалличность исследованных нами образцов была различной. Для образца 1 в области стеклования характерна большая подвижность, чем у образца 2. Возможно, что при закалке образца 2 могла возникнуть структура, промежуточная между аморфной и кристаллической формами ПП, так называемая смектическая [13]. Для смектической формы характерны большие препятствия для движения сегментов в аморфной области. Вероятно, что этот фактор и отражается на поведении образца 2 при размораживании. Нужно отметить, что оба образца ПП отличаются по значению величин ΔH_2^2 в области плато. Широкий температурный интервал, в котором величина второго момента сохраняется примерно постоянной, показывает, что в разных температурных областях в движении участвуют различные по величине участки молекулярной цепи (имеем целый набор времен релаксации). Величина ΔH_2^2 в области плато близка к теоретическому значению, определенному в предположении, что все метильные группы вращаются около трехмерной оси [14]. Отличие в значении второго момента для двух образцов ПП в этой области позволяет сделать вывод, что надмолекулярная организация образца 1 более совершенна, чем в образце 2. Вторая стадия уменьшения ΔH_2^2 подтверждает эти предположения. Действительно, уменьшение ΔH_2^2 , свя-

занное с разупорядочением и плавлением кристаллических областей, и его смешение к высоким температурам для образца 1 есть следствие повышения температуры плавления с увеличением размера кристаллита, а также с уменьшением дефектности кристаллитов в образце 1 по сравнению с образцом 2.

Выводы

Вторые моменты спектров ЯМР ΔH_2^2 образцов полипропилена (ПП) с различной надмолекулярной структурой существенно отличаются. Характер температурной зависимости ΔH_2^2 зависит от степени дефектности и несовершенства надмолекулярных образований. Сегментальная подвижность межкламеллярной части цепей в образце ПП с более дефектной структурой проявляется при более высокой температуре (наличие перенапряжений в этой части цепи), а подвижность, связанная с процессом предплавления, при более низкой температуре, чем в менее дефектном образце.

Московский государственный педагогический
институт им. В. И. Ленина
Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
28 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
2. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.
3. P. H. Lindermeier, J. Polymer Sci., C1, 5, 1963.
4. N. Saito, Phys. Solid, 14, 197, 1964.
5. S. Matsuoka, J. Appl. Phys., 32, 2334, 1961.
6. F. A. Bettelheim, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 31, 523, 1958.
7. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, В. И. Глазков, Труды 4-й конференции по релаксационным явлениям в твердых телах, Металлургиздат, 1968, стр. 267.
8. F. P. Reding, J. Polymer Sci., 21, 548, 1958.
9. Г. А. Ермилова, Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, Пласт. массы, 1964, № 11, 28.
10. W. P. Slichter, E. R. Mandell, J. Appl. Phys., 29, 1438, 1958.
11. И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 609, 1962.
12. J. A. Sauer, A. E. Woodward, N. Fushillo, J. Appl. Phys., 30, 1488, 1959.
13. G. Natta, SPE Journal, 15, 3686, 1959.
14. A. S. Gutowsky, G. E. Pake, J. Chem. Phys., 18, 162, 1950.

УДК 541.64:678.7

ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОГЕКСАДИЕНА-1,3 И ИЗОПРЕНА НА α -АЛЛИЛНИКЕЛЬЮОДИДЕ

Л. М. Варданян, Нго Зуй Кыонг, Ю. В. Коршак,
Б. А. Долгоплоск

В ряде работ была показана высокая стереоспецифичность действия α -аллилгалогенидов никеля при полимеризации бутадиена [1—3].

Применение α -аллилникельюида приводило к получению стереорегулярного полибутадиена, содержащего $\sim 97\%$ звеньев в транс-конфигурации [3].

В настоящей работе описано получение стереорегулярных полимеров циклогексадиена-1,3 (ЦГД-1,3) и изопрена (ИЗ) и их совместная полимеризация на α -аллилникельюида.