

Если предположить, что вклад T_{1d} для остальных образцов совпадает с его величиной для ПФА, то из уравнения (1) можно найти экспериментальные значения T_{1p} (рисунок, кривые 1'-4'). Для ПФА-1 и ПФА-К₁ с большими N_d , где релаксация через ПМЦ преобладает (T_{1p}^{-1}/T_{1d}^{-1} — велики), это предположение, по-видимому, хорошо выполняется. Для ПФА-К с небольшой N_p , ($T_{1p}^{-1} \approx T_{1d}^{-1}$), оно не выполняется в области промежуточных температур (200—300° К), где молекулярные подвижности этого образца и ПФА различны.

Величины T_{1p} , полученные экспериментально по уравнению (1) и рассчитанные по уравнению (3) при 120° К, хорошо совпадают (таблица), причем экспериментальные $T_{1p}^{-1} \sim N_p^2$. Та же зависимость следует из (3), если $\tau_c^{-1} \sim N_p$.

Для ПФА-1 и ПФА-К₁ экспериментальные T_{1p} не зависят от температуры, что получается и из уравнения (3), если $\tau_c \approx \tau_s$. Зависимость $T_1 = f(T)$ для ПФА-К объясняется аналогично, если учесть, что τ_c и τ_s — одного порядка.

Выводы

Изучен механизм ядерной магнитной релаксации в полимерах с со пряженными связями. В образцах с $N_p \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ядерная релаксация в основном определяется релаксацией через парамагнитные центры.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
2 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Маклаков, К. А. Гольдгаммер, В. И. Шепелев, Б. Г. Тарасов, Физика твердого тела, 10, 3421, 1968.
2. В. В. Куренев, А. И. Маклаков, Б. Г. Тарасов, Приборы и техника эксперимента, 1969, № 6, стр. 133.
3. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 888, 1954.
4. I. J. Lowe, D. Tse, Phys. Rev., 166, 279, 1968.
5. Г. Р. Хуцишили, Успехи физ. наук, 96, 441, 1969.
6. В. А. Бендерский, Б. Я. Коган, В. Ф. Гачковский, И. А. Шляпникова, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 253.
7. Л. Л. Бушвили, А. В. Кессених, Физика твердого тела, 6, 3016, 1964.
8. B. J. Hünif, J. G. Powles, A. E. Woodward, Polymer, 5, 323, 1964.

УДК 53:66.063.72:548.3:541.67

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И КРИСТАЛЛИЗУЕМОСТЬ

*Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, В. Г. Горбунова,
Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним*

В предыдущей работе [1] мы провели идентификацию строения ряда полиэфирных пластификаторов и разработали методику определения их молекулярного веса методом ЯМР. Задачей настоящей работы является изучение молекулярной подвижности и способности к кристаллизации некоторых полиэфирных пластификаторов.

Экспериментальная часть

Изученные полиэфирные пластификаторы можно разделить на две группы.

1. Пластификаторы на основе адииновой кислоты (АК) и различных гликолов общей формулы $BC-(AK-G)_n-AK-BC$, где G — гликоли: этиленгликоль (ЭГ), диэтленгликоль (ДЭГ), бутандиол-1,4 (БД-1,4), пентандиол-1,5 (ПД-1,5), гександиол-1,6 (ГД-1,6) и пропиленгликоль 1,2 (ПГ-1,2); BC — концевые α -бутиксильные группы.

2. Пластификаторы на основе АК, себациновой кислоты (СК) и ДЭГ при различном соотношении АК и СК.

Характеристика образцов дана в работе [1].

Спектры снимали на ЯМР-спектрометре широких линий ЦЛА [2] в интервале температур $-130 - +25^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Гомополиэфиры. По спектрам ЯМР широких линий в интервале температур $-130 - +25^\circ$ можно проследить за размораживанием молекулярных движений в полиэфирах и за изменением их способности к кристаллизации в зависимости от вида гликоля. Известно, что частично кристаллические полимеры выше температуры стеклования T_c дают двухкомпонентную линию ЯМР. Узкая компонента соответствует аморфным областям полимера, широкая — кристаллическим. По соотношению интегральных интенсивностей компонент определяется динамическая степень кристалличности $\varepsilon_{дин}$ [3], которая представляет собой отношение числа сегментов, движущихся с частотой, меньшей критической ($10^4 - 10^5 \text{ Гц}$), к общему числу сегментов. Для аморфного полимера спектр ЯМР представляет собой однокомпонентную линию во всем интервале температур, причем при повышении температуры линия постепенно сужается.

На рис. 1 показана температурная зависимость ширины линий δH (δH определяется как расстояние между экстремумами кривой). Кривые делятся на две группы: для полиэфиров на основе АК и ДЭГ и на основе АК и ПГ-1,2 линия ЯМР остается во всем интервале температур однокомпонентной, постепенно сужаясь при повышении температуры, в то время как для полиэфиров на основе АК и гликолов с линейной цепью (ЭГ, БД-1,4, ПД-1,5, ГД-1,6) линия ЯМР выше T_c становится двухкомпонентной, и широкая компонента кристаллических областей сохраняется вплоть до температуры плавления. Отсюда следует, что полиэфиры на основе АК и ДЭГ и на основе АК и ПГ-1,2 аморфны, а полиэфиры на основе АК и алкиленгликолов частично кристалличны. Температура стеклования, при которой появляется узкая компонента, лежит тем ниже, чем длиннее цепь алкиленгликоля. По-видимому, это связано с ослаблением межмолекулярного взаимодействия с ростом длины цепи гликоля. В работе [4], где изучали полиэфиры на основе ДЭГ и различных дикарбоновых кислот (АК, СК и др.), отмечался аналогичный факт. Для кристаллизующихся полиэфиров была рассчитана $\varepsilon_{дин}$. При температурах, близких к комнатной, когда молекулярное движение в аморфных областях полностью разморожено и кривые $\varepsilon_{дин} = f(T)$ выходят на плато, $\varepsilon_{дин}$ тем больше, чем длиннее цепь гликоля (рис. 2).

Сополиэфиры. Данные работы [4] и наши измерения показывают, что полиэфир на основе АК и ДЭГ является аморфным, а полиэфир на основе СК и ДЭГ — частично кристаллическим. Интересно было проследить за изменением способности к кристаллизации сополиэфиров АК — СК — ДЭГ в зависимости от их состава. Состав сополиэфиров определяли с помощью метода ЯМР высокого разрешения. На рис. 3 представлен спектр 50%-ного раствора полиэфира АК — СК — ДЭГ в четыреххлористом углероде. Химические сдвиги выражаются в δ -шкале.

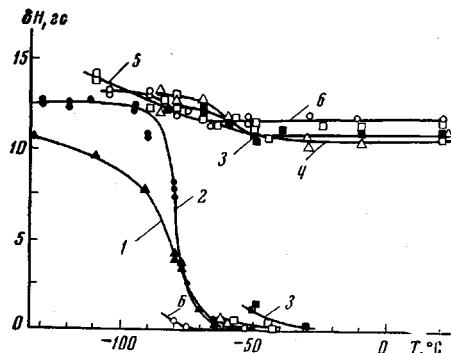


Рис. 1

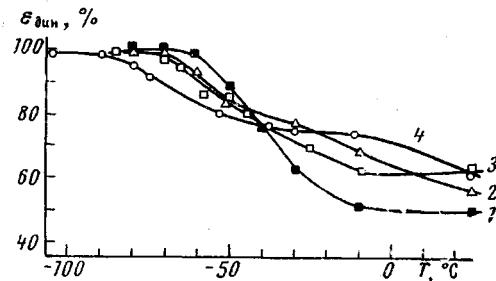


Рис. 2

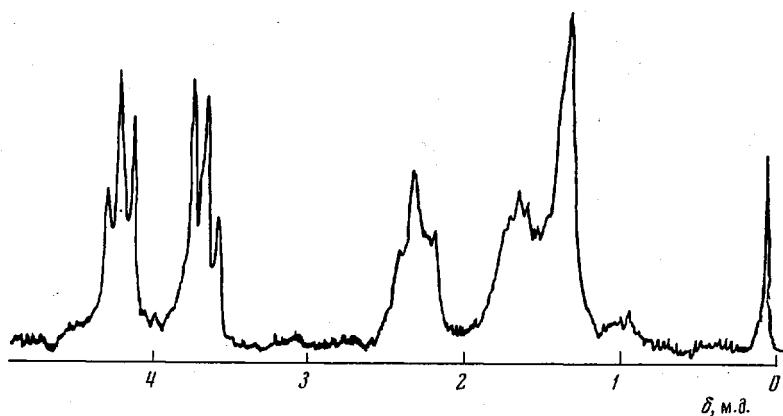


Рис. 3

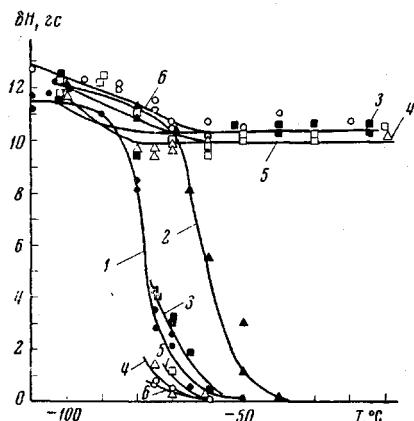


Рис. 4

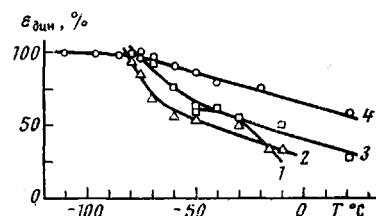


Рис. 5

Рис. 1 Зависимость ширины линии ЯМР от температуры для полизифиров АК и гликолов:

1 — ПГ-1,2; 2 — ДЭГ; 3 — ЭГ; 4 — БД-1,4; 5 — ПД-1,5; 6 — ГД-1,6

Рис. 2. Зависимость $\varepsilon_{дин}$ от температуры для полизифиров АК и гликолов:

1 — ЭГ; 2 — БД-1,4; 3 — ПД-1,5; 4 — ГД-1,6

Рис. 3. Спектр ЯМР сополизифира АК—СК—ДЭГ

Рис. 4. Зависимость ширины линии от температуры для сополизифиров АК-СК-ДЭГ:

АК : СК = 100 : 0 (1), 80 : 20 (2), 75 : 25 (3), 50 : 50 (4), 25 : 75 (5), 0 : 100 (6)

Рис. 5. Зависимость $\varepsilon_{дин}$ от температуры для сополизифиров:

АК : СК = 75 : 25 (1), 50 : 50 (2), 25 : 75 (3), 0 : 100 (4)

Сигнал при 0,06 δ принадлежит эталону — гексаметилдисилоксану, при 0,95 δ — концевым CH_3 -группам БС, сигнал в области 1,3 δ — протонам «внутренних» метиленовых групп — $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{СK}$, сигнал при 1,7 δ — метиленовым протонам СК, АК и БС типа $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$, сигнал при 2,35 δ — протонам метиленовых групп АК и СК, соседних с карбонилом — $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\underset{\parallel}{\text{O}}}{\text{C}} -$, сигнал при 3,6 δ — протонам ДЭГ

типа $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$, сигнал при 4,2δ — протонам ДЭГ и БС типа $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} -$.

По соотношению площадей сигналов при 0,95 и 2,35 δ и в области 1,3—1,7 δ можно определить содержание СК и АК в сополимере. Из рис. 4 видно, что уже при мольном соотношении АК : СК = 3 : 1, полимер приобретает способность к кристаллизации (линия ЯМР становится двухкомпонентной). С увеличением доли СК растет и динамическая степень кристалличности полиэфира (рис. 5).

Выводы

- Изучена молекулярная подвижность и способность к кристаллизации полиэфирных пластификаторов на основе адициновой кислоты и различных гликолов и на основе адициновой кислоты, себациновой кислоты и диэтиленгликоля.

- Показано, что сополиэфиры адициновой и себациновой кислот с диэтиленгликolem способны к кристаллизации, если содержание себациновой кислоты не меньше 25%.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
9 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Я. Г. Урман, Т. С. Храмова, В. Г. Горбунова, Р. С. Барштейн, И. Я. Слоним, Высокомолек. соед., А12, 160, 1970.
- А. Н. Любимов, А. Ф. Вареник, И. Я. Слоним, Заводск. лаб., 28, 991, 1962.
- И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, изд-во «Химия», 1966.
- T. Shiba t a, K. Hikichi, M. Kaneko, Repts Progr. Polymer Phys. Japan, 10, 387, 1967.

УДК 541.64:542.952/954

СИНТЕЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ

*В. Б. Петринска, Ю. Г. Кряжев, Э. И. Бродская,
Г. А. Кравченко*

Как сообщено [1,2], дегалогенирование полигалогенметанов металлическим литием в среде тетрагидрофурана (ТГФ) приводит к образованию полимеров с системой сопряженных связей (ПСС). Эта реакция («полиеновая конденсация») значительно расширяет возможности синтеза ПСС, позволяя получать полимеры с самыми различными боковыми заместителями, если в качестве исходных веществ использовать соединения общей форму-