

ЛИТЕРАТУРА

1. W. B. Brown, G. A. Campbell, I. B. Howell, Polymer Preprints, **10**, 647, 1969.
2. N. G. McGrum, B. E. Redd, G. Williams, Anelogic and Dielectric effects in Polymer Solids, London, 1967, p. 478.
3. F. Stehling, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., **B7**, 255, 1969.
4. F. Rybnikar, J. Polymer Sci., **28**, 633, 1958.
5. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, В. И. Шепелев, Высокомолек. соед., **7**, 1894, 1965.
6. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон. Издгпром, 1957, стр. 313.
7. Ю. Н. Попов, К. Е. Норбек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **6**, 47, 1964.
8. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., **16**, 120, 1954.

УДК 541.64:539.107

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ВЯЗКОТЕКУЧИЕ СВОЙСТВА ПОЛИДИЭТИЛЕНАДИПИНАТОВ

*А. А. Мухутдинов, Ю. О. Аверко-Антонович,
В. С. Минкин, В. Н. Ястrebов, Ф. А. Гарифуллин,
В. Г. Лавров*

Синтез и применение сложных полизифиров на основе диэтиленгликоля и адииновой кислоты в литературе описаны достаточно подробно. Однако работы, посвященные исследованию подвижности макромолекул этих полизифиров, практически отсутствуют, в то время как полидиэтиленадипинаты (ПЭДА) широко применяются для получения полиуретанов, гибкость макромолекул которых главным образом зависит от свойств исходных компонентов.

В данной работе приводятся результаты исследований молекулярной подвижности методами ЯМР и термомеханических кривых, а также вязкотекучих свойств ПЭДА различных молекулярных весов в области скоростей сдвига, которые обычно наблюдаются в процессах синтеза и переработки полимеров.

Экспериментальная часть

ПЭДА с молекулярными весами 540, 980, 1460, 2500, 3280, 3680 и 3830 синтезировали в обычных условиях равновесной поликонденсации. Среднечисленный молекулярный вес полизифиров определяли по концентрации концевых НО- и НООС-групп. Влажность полизифиров (по Фишеру) составляла 0,01 вес. %. Полученные ПЭДА исследовали методом ЯМР-спинового эха по изменению времен спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации, которые измеряли на ядерном релаксометре типа [1] по методу Хана при $90-180^\circ$ для T_2 и $180-90^\circ$ для T_1 . Частота передающей системы, определенная кварцевым генератором, составляла 17 500 кГц. Импульсное задающее устройство (таймер) обеспечивало регулировку длительности 90° -импульса в пределах 1—4 мсек, 180° -импульса — 3—8 мсек.

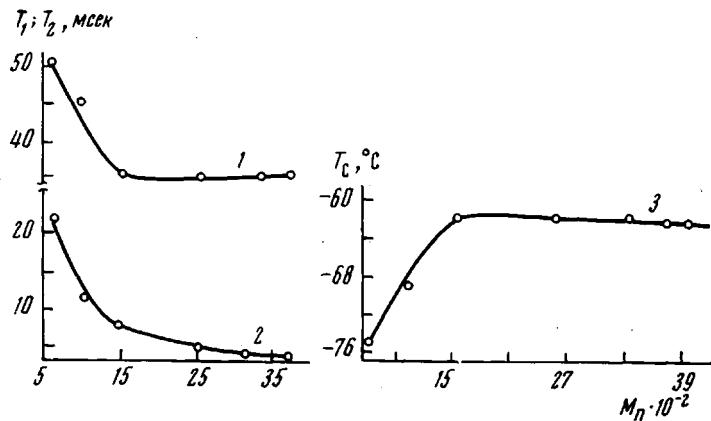
Температуры стеклования полизифиров определяли на термомеханографе, работающем в режиме постоянной нагрузки ($P = 2,4$ кГ/см 2) с автоматической записью [2]. Скорость охлаждения и нагревания составляла 2,5 град/мин.

Вязкотекучие свойства полизифиров исследовали на вискозиметре «Реотест RV» со сменными коаксиальными цилиндрами в интервале температур 25—150°.

Обсуждение результатов

Из рисунка видно, что T_1 для ПЭДА, начиная с $M_n \sim 1500$, становится неизменной. Согласно [3], T_1 и T_2 в основном характеризуют сегментальную подвижность макромолекул полимеров. В этой связи можно предположить, что, начиная с $M_n \sim 1500$, энергия взаимодействия сегментальных протонов макромолекул полиэфира с остальными степенями свободы решетки становится постоянной, что свидетельствует о прекращении роста длины сегмента. При таком же значении молекулярного веса полиэфира достигает постоянного значения и T_c . Следовательно, величиной кинетического сегмента в макромолекулах ПЭДА следует считать отрезок цепи с $M_n \sim 1500$.

Относительно малые размеры кинетического сегмента свидетельствуют о значительной гибкости полиэфирных цепей, а также уретановых олиго-



Зависимость T_1 (1); T_2 (2) и T_c (3) от молекулярного веса ПЭДА

меров и полимеров на их основе. Очевидно, этим же можно объяснить установленное ранее [4] наличие собственной гибкости цепей олигомеров сравнительно низкого молекулярного веса.

Увеличение молекулярного веса сильно сказывается на подвижности протонов, а следовательно, и на T_2 . По достижении значения кинетического сегмента уменьшение T_2 значительно замедляется. Вероятно, это вызвано не только увеличением молекулярного веса полиэфира, но и образованием зацеплений между макромолекулами вследствие появления сегментальной подвижности. Прочность таких зацеплений и время их жизни должны быть сравнительно невелики, так как увеличение молекулярного веса ПЭДА больше значения кинетического сегмента не приводит к изменению характера вязкого течения в области скоростей сдвига $(0,1-1,3) \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$ — оно остается ньютонаским.

Зависимости логарифма вязкости от $1/T$ для исследованных ПЭДА являются нелинейными, однако в сдвоенных логарифмических координатах они спрямляются, что позволяет описать данную зависимость эмпирической формулой

$$\ln \eta = \exp \left(A + \frac{\alpha}{T} \right),$$

где α — угловой коэффициент функции; $A = \ln(\ln \eta)$ при $1/T = 0$.

Приведенная формула может быть использована при расчете теплот активации вязкого течения ПЭДА.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
15 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Корепанов, А. И. Черницын, Сб. Парамагнитный резонанс, Изд-во КГУ, 1964.
 2. Б. Я. Тейтельbaum, Высокомолек. соед., 4, 655, 1962.
 3. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, ЯМР в полимерах, «Химия», 1965.
 4. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Н. А. Пилюгина, Высокомолек. соед., Б9, 695, 1967.
-

УДК 541.64:539.2:536

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

В. И. Кленин, Н. В. Узун, С. Я. Френкель

Исследованиям надмолекулярного порядка (НМП) в растворах полимеров придается большое значение [1–4].

Между тем, совокупность фактических данных о свойствах надмолекулярных структур (НМС) полимерных растворов все еще чрезвычайно ограничена. Это связано с острым дефицитом методов исследования. Применяемые методы [1–4] ответили на целый ряд принципиальных вопросов, однако информативные ограничения этих методов затрудняют получение всесторонней информации о свойствах НМС (в частности, в широкой области концентраций полимерных растворов).

В этой связи следует обратить внимание на то, что в исследованиях НМП в растворах полимеров не получили еще должного развития и распространения методы светорассеяния (исключая вариант анизотропного рассеяния света [4]). Одной из причин такого положения, по нашему мнению, является устоявшаяся в физической химии полимеров традиционность светорассеяния как метода определения молекулярных характеристик полимера: прежде всего, молекулярного веса и размера макромолекул.

Известно, что определение этих величин связано с предварительной очисткой раствора от «посторонних частиц загрязнения» (как сообщается в большинстве руководств и методических пособий). По-видимому, именно поэтому сложилось убеждение, что метод светорассеяния в принципе не применим к исследованию структуры растворов полимеров без их предварительной обработки. Между тем, процедура очистки имеет значение только в том случае, когда целью анализа является определение молекулярных параметров. В этом случае и НМС искажают картину рассеяния молекулярной составляющей раствора и поэтому оказываются в положении «посторонних частиц», как бы они ни были характерны для данной системы.

С другой стороны, такие способы очистки как центрифугирование или фильтрация могут приводить к нарушению нативности структуры раствора: отделению НМС от остальной части раствора и, как следствие, к бесполезности диагностики и исследования НМС методом рассеяния света.

В данной работе мы провели серию экспериментов по изучению НМС в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) в широком интервале концентраций (0,05–20 г/дл) методами спектра мутности [5] и углового рассеяния света [6].