

Концентрационная зависимость эффекта микроформы θ_f , слабая и может быть представлена [12] как $f(c) = (1 - c/\rho)$, где ρ — плотность полимера.

Концентрационная зависимость эффекта макроформы более сильная. Для «плохого» растворителя функция $F(c)$ при $c[\eta] = 3$ равна нулю [13]. С учетом эффектов микро- и макроформы (рис. 4) получено значение оптической анизотропии статистического сегмента ПВС, равное $\Delta\alpha = +(50 \pm \pm 5) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Теоретический расчет [14, 15] оптической анизотропии мономерного звена ПВС дает значение $9,3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Тогда величина сегмента для макромолекулы ПВС $s = 5 \pm 1$.

Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
16 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, Изд-во АН СССР, 1960.
2. Н. В. Шестаков, Синтетический плазмозамещающий раствор — поливинол, Киров, 1965.
3. З. А. Чаплыгина, Л. Г. Михайлова, Патология и физиология, 12, 22, 1968.
4. А. Я. Сорокин, Н. В. Мейя, Т. П. Толмачева, М. Э. Розенберг, А. Я. Бройтман, Пласт. массы, 1970, № 11, 11.
5. В. И. Кленин, О. В. Клемина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
6. О. В. Клемина, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 1277, 1970.
7. Э. В. Фрисман, В. Н. Цетков, Ж. техн. физики, 25, 447, 1955.
8. S. Peter, H. Fasbender, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 196, 125, 1964.
9. Н. В. Цетков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
10. A. Peterlin, H. Stuart, Z. Phys., 112, 129, 1939; 113, 663, 1939.
11. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
12. В. Н. Цетков, А. Е. Грищенко, Г. А. Славецкая, Высокомолек. соед., 6, 856, 1964.
13. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., А9, 1511, 1967.
14. М. Ф. Вукс, Оптика и спектроскопия, 2, 494, 1957.
15. I. Jackson, S. Gill, J. Polymer Sci., 5, A-2, 795, 1967.

УДК 541(64+24):539.107

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ И КРИСТАЛЛИЗУЕМОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНАДИПИНАТОВ

В. С. Минкин, А. А. Мухутдинов, В. Н. Ястребов,
П. А. Курничников

Кристаллизуемость полиэтиленадипинатов (ПЭА), применяемых для получения уретановых эластомеров ($M \sim 2000$), в литературе описана достаточно подробно [1, 2]. Однако в литературе отсутствуют работы по исследованию молекулярной подвижности и влияния молекулярного веса на степень кристалличности, а также на характер надмолекулярных образований в ПЭА.

В данной работе представлены результаты исследований молекулярной подвижности и кристаллизуемости ПЭА различных молекулярных весов методом ЯМР и ДТА.

Объекты и методы исследования

ПЭА синтезировали на основе этиленгликоля и адипиновой кислоты, очищенных вакуумной перегонкой и перекристаллизацией соответственно. Среднечисленные молекулярные веса полиэфиров, определенные по концевым гидроксильным

и карбоксильным группам, а также эбуллиоскопическим методом (приведены в скобках) составляли: 300 (387), 600 (627), 970 (952), 1450 (1483), 2100 (2078), 2490 (2419), 2950 (3100), 3600 (3518). Влага по Фишеру не превышала 0,01 вес.%. Полученные полиэфиры хранили в течение 30 дней при 10–20° до полного формирования кристаллической фазы.

Исследование ПЭА проводили на радиоспектрометре широких линий РЯ-2301 с частотой 16 Мгц и на ядерном релаксометре типа [3], параметры которого приведены в работе [4]. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Для определения динамической степени кристалличности $\epsilon_{\text{дин}}$ полиэфиrow использовали нестационарный процесс, заключающийся в наблюдении спада ядерного сигнала после 90°-импульса радиочастотного поля. Кривые ДТА полиэфиrow снимали на дериватографе системы Паулик-Эрдеи со скоростью нагрева 3 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Известно [5], что форма сигнала ЯМР определяется не только положением цепей и групп в полимере, но и характером внутримолекулярного движения в нем. Если в образце имеются кристаллические и аморфные области с соответствующими временами корреляции $\tau_k \gg 10^{-4}$ сек. и $\tau_a \ll$

Рис. 1. Зависимость степени кристалличности (1) и температуры плавления ПЭА (2) от молекулярного веса

Рис. 2. Зависимость T_1 (1), T_{2a} (2) и T_{2k} (3) от молекулярного веса ПЭА

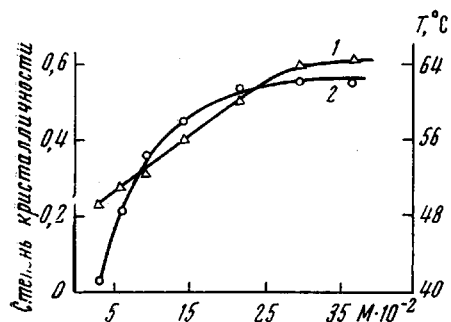


Рис. 1

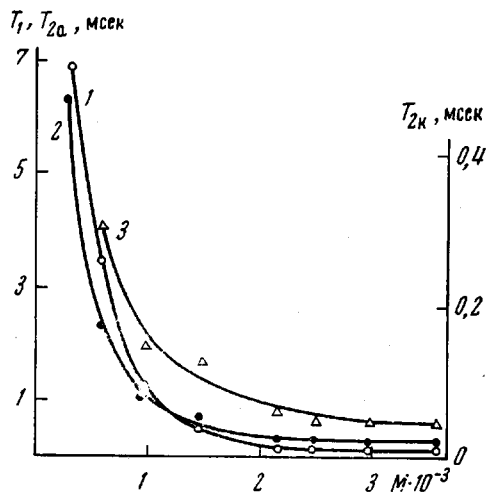


Рис. 2

$\ll 10^{-4}$ сек., то его можно считать двухфазной системой. При этом получается кривая ЯМР со сложной структурой, и по отношению площадей компонент можно определить степень кристалличности. Двухкомпонентная форма линии ЯМР, обусловленная молекулярным движением в аморфных областях, проявляется лишь при температурах более высоких, чем температура стеклования полимера.

Двухфазный характер частично закристаллизованного полимера проявляется не только в форме линии, но и в наличии двух времен спин-спиновой релаксации

$$A(t) = P_a \cdot e^{-t/T_{2a}} + P_k \cdot e^{-t/T_{2k}},$$

где P_a и P_k — количество протонов, находящихся в аморфной и кристаллической фазах соответственно, T_{2a} и T_{2k} — времена поперечной релаксации в аморфных и кристаллических областях. Разделяя спад ядерного сигнала на две составляющие после импульса 90°, можно получить с достаточной точностью $\epsilon_{\text{дин}}$. Из рис. 1 видно, что степень кристалличности ПЭА увеличивается с ростом длины макромолекул и достигает ~0,65 при значении молекулярного веса ~3000.

Сравнивая значения степени кристалличности для полиэфира с $M \sim 2000$, полученные методом ЯМР (0,52) и динамической калориметрии (0,63)

[6], следует отметить, что первый метод дает заниженные значения. По-видимому, это вызвано существенным различием этих методов и тем, что методом ЯМР при комнатной температуре определена степень кристалличности β -модификации кристаллов ПЭА. Можно предположить, что переход в α -модификацию либо сопровождается увеличением степени кристалличности, либо α -модификация обладает большим тепловым эффектом плавления, чем β -модификация.

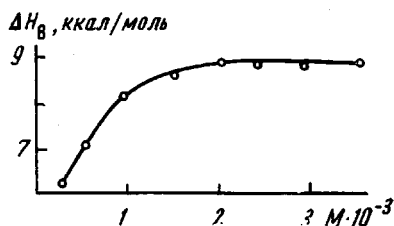


Рис. 3. Зависимость теплоты активации вязкого течения от молекулярного веса ПЭА

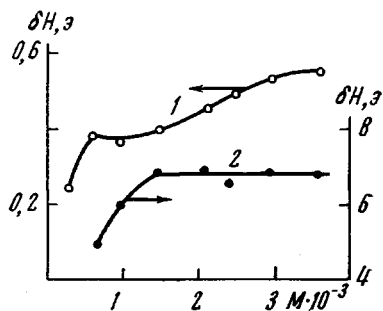


Рис. 4. Зависимость ширины линии поглощения δH от молекулярного веса ПЭА:

1 — узкая и 2 — широкая компоненты

С увеличением степени кристалличности полиэфиров повышается и температура плавления кристаллов (рис. 1, кривая 2). Это свидетельствует о росте размеров кристаллитов с увеличением молекулярного веса, поскольку мелкие кристаллические образования плавятся при более низких температурах [7]. Как видно из рис. 1, при увеличении молекулярного веса ПЭА выше 3000 степень кристалличности и температура плавления кристаллитов не меняются. По-видимому, дальнейший рост макромолекул приводит к некоторому нарушению регулярной структуры макромолекул полиэфиров.

Зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 , а также T_{2a} и $T_{2н}$ от молекулярного веса ПЭА представлены на рис. 2.

Согласно общепринятым представлениям, времена продольной T_1 и поперечной релаксации T_2 в основном характеризуют сегментальную подвижность макромолекул полимера. В этой связи можно предположить, что начиная с $M=2100-2200$, прекращается рост длины сегмента, так как энергия взаимодействия сегментальных протонов макромолекул полиэфира с остальными степенями свободы решетки остается без изменений. Такое же значение кинетического сегмента найдено и по данным теплоты активации вязкого течения (рис. 3).

Характерно, что удовлетворительное совпадение значений кинетических сегментов, определенных различными методами, нами было установлено и для ПЭДА [4].

Исследование кристаллических ПЭА по изменению формы и ширины линии поглощения показало, что с увеличением молекулярного веса полиэфира δH узкой компоненты спектра, принадлежащая аморфной фазе ПЭА, растет вследствие увеличения в системе кристаллической фазы и ее упорядоченности (рис. 4, кривая 1). Зависимость широкой компоненты спектра ЯМР, обусловленной кристаллической фазой (рис. 4, кривая 2), свидетельствует о том, что ширина линии начиная с $M \sim 2000$ практически не меняется и степень упорядоченности в кристаллических областях ПЭА при дальнейшем увеличении молекулярного веса становится примерно одинаковой. Однако наиболее интересен тот факт, что по производной сигнала поглощения обнаруживается наличие в ПЭА областей промежуточной упо-

рядочности, что особенно заметно для полиэфиров с $M \sim 600$ и 970 (рис. 5, спектр 1). В работе [8] при изучении кристаллизации ПЭА по изменению времени поперечной релаксации было обнаружено наличие трех времен поперечной релаксации. Наличие промежуточного времени спин-спиновой релаксации T_2 объяснялось существованием третьей, промежуточной фазы, характер которой оставался неясным.

Изучение формы сигнала поглощения ЯМР и степени кристалличности в зависимости от молекулярного веса ПЭА позволяет сделать некоторые предположения относительно характера промежуточной фазы. Вероятно, наличие третьей компоненты, дающей средний максимум, связано с образованием структуры, промежуточной между аморфной и кристаллической областями за счет адсорбции части аморфной фазы на кристаллической фазе. Поэтому на форму линии большое влияние оказывает существование образующейся промежуточной фазы. Небольшая адсорбция заметна и по нелинейной зависимости δH узкой компоненты от молекулярного веса полиэфира (рис. 4, кривая 1).

Возможность адсорбции макромолекул аморфной фазы на поверхности кристаллитов была установлена и для полипропилена [9] методом электронной микроскопии. С увеличением молекулярного веса полиэфира наличие промежуточной фазы практически исчезает (рис. 5, спектр 2). По-видимому, в полиэфире с $M \sim 600-1000$ степень кристалличности ($\sim 30-35\%$) и размеры кристаллитов являются энергетически наиболее выгодными для адсорбирования максимального количества макромолекул аморфной фазы, а повышение степени кристалличности с увеличением молекулярного веса приводит к уменьшению аморфной фазы и более строгой упорядоченности промежуточной структуры.

Таким образом, промежуточная фаза в ПЭА должна представлять собой поверхностный слой кристаллитов с адсорбированными на нем макромолекулами аморфной фазы.

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

Поступила в редакцию
7. IV 1972

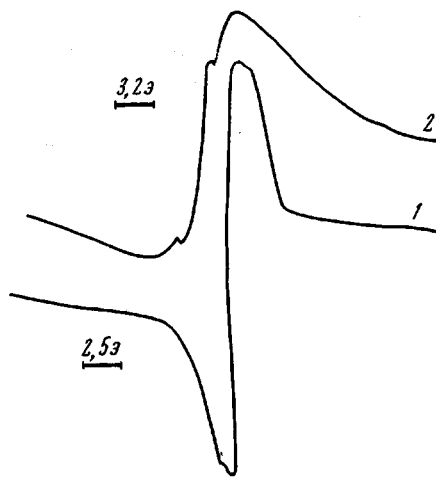


Рис. 5. Производная кривой поглощения ЯМР для ПЭА с $M=970$ (1) и 3100 (2)

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Takayanagi, T. Yamashita, J. Polymer Sci., 22, 552, 1956.
2. Б. Я. Тейгельбаум, Н. А. Пализов, Л. И. Маклаков, Н. П. Аношина, И. О. Муртазина, В. И. Коваленко, Высокомолек. соед., А9, 1672, 1967.
3. В. Д. Корепанов, А. И. Черницын, Сб. Парамагнитный резонанс, вып. I, Изд-во Казанского ун-та, 1964.
4. А. А. Мухутдинов, Ю. О. Аверко-Антонович, В. С. Минкин, В. Н. Ястребов, Ф. А. Гарифуллин, В. Г. Лаврова, Высокомолек. соед., В15, 599, 1973.
5. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, ЯМР в полимерах, «Химия», 1966.
6. А. А. Мухутдинов, Диссертация, 1970.
7. E. W. Fischer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 218, 97, 1967.
8. В. В. Куренев, Диссертация, 1971.
9. A. Keller, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 386, 1969.