

Синтезированные полимеры растворяются в ряде органических растворителей, таких как *m*-крезол, диметилсульфоксид, диметилацетамид, диметилформамид. Наилучшая растворимость наблюдалась в *m*-крезоле.

Строение полиимидоэфиров подтверждается данными спектрального анализа (рис. 3). Наличие в ИК-спектре полос поглощения при 1080, 1270 см^{-1} подтверждает образование сложноэфирной связи, а при 1720 и 1780 см^{-1} — имидной связи [3].

Институт химических наук АН КазССР

Поступила в редакцию
11 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Жубанов, Ж. У. Аимбетов, Изв. АН КазССР, серия химич., 1973, № 2, 60.
2. D. F. Lancrini, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1531, 1966.
3. Е. В. Гуцалюк, Б. А. Жубанов. Изв. АН КазССР, серия химич., 1971, № 5, 71.

УДК 541.64 : 539.2

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСПЛАВОВ ОЛИГОТЕТРАМЕТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНОГО ПЕРЕХОДА

В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, А. П. Лободина

В работах [1—3] на кривых изотермической зависимости поверхностного натяжения расплава γ_t некоторых олигоэфиров от их молекулярного веса M были обнаружены характерные минимумы в некоторой области молекулярных весов M_c . Анализ обнаруженных аномалий [1—3] в рамках существующих моделей структуры полимеров в аморфном состоянии [4—8] показал, что они удовлетворительно согласуются с представлением о внутримолекулярном переходе из «вытянутой» в «складчатую» конформацию макромолекул при $M \approx M_c$. Для получения дополнительной информации о природе этого перехода нами была исследована температурная зависимость γ_t фракций олиготетраметиленгликоля (ТМГ) в области M_c .

Объектами исследования служили широкие фракции (ТМГ) со средневязкостными молекулярными весами 500, 1070, 930 и 2200, изученные в работе [3]. Поверхностное натяжение расплавов в температурном интервале 30—90° определяли методом Вильгельми [1—3]. Погрешность измерений не превышала $\pm 0,5\%$.

Из рис. 1 видно, что температурная зависимость γ_t для образцов ТМГ с $\bar{M}_v = 500$ и 2200 является линейной, как и для большинства других полимеров [9]. Значения температурных коэффициентов $d\gamma/dT$, рассчитанные по наклону указанных прямых, для обоих образцов оказались равными $-8,1 \cdot 10^{-2}$ дин/см · град. Для образца ТМГ с $\bar{M}_v = 930$ в диапазоне температур 60—90° значения γ_t в пределах экспериментальной погрешности совпадали со значениями γ_t для ТМГ с $\bar{M}_v = 500$, однако при понижении температуры наблюдаются систематические отклонения от линейной зависимости в сторону увеличения γ_t . Для фракции ТМГ с $\bar{M}_v = 1070$ значения γ_t во всем температурном интервале измерений на $\sim 1,5$ — 2 дин/см ниже, чем у остальных образцов. Кроме того, для этого образца зависимость γ_t от температуры является почти экспоненциальной в области 30—70°, и лишь при более высоких температурах она становится линейной.

Представляется возможным объяснить полученные в данной работе экспериментальные результаты следующим образом. Как видно из модель-

ных представлений [1—3], минимальные значения γ_T для образца ТМГ с $\bar{M}_v = 1070$ свидетельствуют о наибольшей рыхлости молекулярной упаковки в этом образце, конформация макромолекул которого, по-видимому, является промежуточной между полностью вытянутой (для фракции ТМГ с $\bar{M}_v = 500$) и полностью сложенной (для фракции ТМГ с $\bar{M}_v = 2200$) конформациями. Очевидно, линейная температурная зависимость γ_T для образцов ТМГ с $M_v = 500$ и 2200 свидетельствует о соответствующем изме-

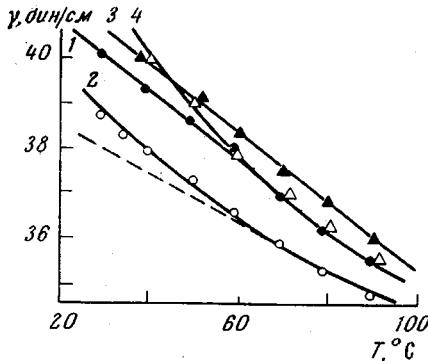


Рис. 1. Температурная зависимость поверхностного натяжения расплава образцов ТМГ с $\bar{M}_v = 500$ (1), 1070 (2), 2200 (3) и 930 (4)

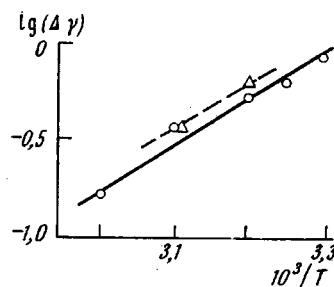


Рис. 2. Температурная зависимость процесса упорядочивания складчатых структур в координатах уравнения (1)

нении плотности упаковки без нарушения взаимного расположения соседних сегментов, в то время как экспоненциальное возрастание значений γ_T при понижении температуры для фракции ТМГ с $\bar{M}_v = 1070$ (а также аналогичная тенденция для образца с $\bar{M}_v = 930$) отражает, вероятно, ускоренное повышение плотности упаковки макромолекул в результате их постепенного перехода в более упорядоченную складчатую структуру. Можно попытаться описать этот процесс обычной зависимостью типа

$$\gamma_T - \gamma_0 = \text{const} \cdot \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

где γ_T — экспериментальные значения поверхностного натяжения, γ_0 — значения поверхностного натяжения в отсутствие процесса упорядочения (рис. 1, пунктирная прямая), ΔE — энергия активации. Обработка результатов измерений для образцов ТМГ с $\bar{M}_v = 1070$ и 1450 в координатах уравнения (1) дает линейные зависимости (рис. 2), что подтверждает сделанное выше предположение об активационном характере процесса. Из наклона полученных параллельных прямых были рассчитаны значения энергии активации процесса упорядочения ΔE , которые оказались равными 10,7 ккал/моль. Интересно отметить, что близкое значение 10,3 ккал/моль получается при расчете энергии активации вязкого течения образца ТМГ с $\bar{M}_v = 1000$ по формуле

$$E_v = RB [T/(T - T_0)]^2 \quad (2)$$

(где R — газовая постоянная, B и T_0 — параметры уравнения Фогеля для описания вязкости переохлажденных жидкостей) при подстановке экспериментальных значений [10] $B = 1395^\circ\text{K}$ и $T_0 = 145^\circ\text{K}$ при температуре измерения 303°K . Количественное совпадение значений энергии активации позволяет предположить, что процесс упорядочения складчатых образований в расплаве ТМГ при понижении температуры протекает по механизму сегментального переноса.

Таким образом, на основании полученных в данной работе экспериментальных результатов можно сделать вывод о том, что понижение температуры расплава образцов ТМГ в области $M \approx M_c$ сопровождается усиле-

нием тенденции к переходу макромолекул из вытянутой в складчатую конформацию. Особый интерес представляет температурный диапазон ниже температуры плавления $T_{\text{пл}}$, соответствующий области термодинамической устойчивости кристаллической фазы полимера. Можно ожидать, что при $T < T_{\text{пл}}$ должно наблюдаться противоположное явление «разворачивания» цепей, поскольку, как известно [11, 12], наибольшей термодинамической стабильностью обладают полимерные кристаллы, образованные макромолекулами с полностью вытянутой конформацией. Видимо, именно конкуренцией этих двух противоположных эффектов объясняется резкое уменьшение скорости кристаллизации из расплава фракций полиоксиэтилена [13] в области молекулярных весов, близких M_c [1, 2], так как в этом случае стабилизация складчатых структур в переохлажденном расплаве полимера должна затруднять образование «критических» зародышей кристаллизации из выпрямленных макромолекул. Легко видеть, что отсюда следуют два вывода: 1) образцы с $M \leq M_c$ при малых переохлаждениях должны кристаллизоваться в вытянутой, а при больших переохлаждениях — в складчатой конформации; 2) образцы с $M > M_c$ независимо от степени переохлаждения должны кристаллизоваться преимущественно в складчатой конформации, причем высота складки, очевидно, будет определяться прежде всего размерами складчатых образований в расплаве. Эти выводы не противоречат имеющемуся экспериментальному материалу [13—15]. В заключение заметим, что тенденция в изменении структуры расплава при понижении температуры в область $T < T_{\text{пл}}$ была обнаружена нами ранее при исследовании температурной зависимости вязкости некоторых кристаллизующихся олигоэфиров [10].

Авторы выражают благодарность А. Е. Файннерману за полезную дискуссию.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
15 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, А. П. Лободина, В. К. Майструк, В. П. Привалко, А. Е. Файннерман, Высокомолек. соед., *Б15*, 725, 1973.
2. Ю. С. Липатов, А. П. Лободина, В. К. Майструк, В. П. Привалко, А. Е. Файннерман, Macromolecules, *7*, 255, 1974.
3. А. П. Лободина, Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1974, вып. 16.
4. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
6. R. E. Robertson, J. Phys. Chem., *69*, 1575, 1965.
7. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., *A15*, 1154, 1973.
8. В. П. Привалко, Ю. В. Пасечник, Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., *Б15*, 381, 1973.
9. G. L. Gaines, Jr., Polymer Engng Sci., *12*, 1, 1972.
10. В. П. Привалко, В. Ф. Шумский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., *A14*, 764, 1972.
11. J. D. Hoffman, SPE Trans., *4*, 315, 1964.
12. P. H. Lindenmeyer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, *231*, 593, 1969.
13. Ю. К. Годовский, Н. М. Гарбар, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., *A15*, 813, 1973.
14. J. P. Arlie, D. Spegt, A. Skoulios, Makromolek. Chem., *104*, 212, 1967; Compt. rend., *C260*, 5774, 1965.
15. D. R. Beech, C. Booth, N. Dodgson, K. K. Sharpe, J. K. S. Waring, Polymer, *13*, 73, 1972.