

На рис. 2 представлены зависимости относительного двойного лучепреломления $\Delta n/\Delta n_{\nu=20}$ от частоты ν механического поля. Для двух кристаллических образцов сополимера с винилацетатом обнаружена дисперсия двойного лучепреломления в области частот $20 < \nu < 300$ *гц*. При этом с увеличением содержания этилена в сополимере, т. е. с увеличением степени кристалличности образцов, область дисперсии смещается в область более низких частот. Этот экспериментальный факт находится в качественном соответствии с простой теорией явления двойного лучепреломления [4, 5], основанной на рассмотрении кристаллических полимерных образцов в виде двухфазных систем, состоящих из кристаллической и аморфной фаз, характеризующихся своими временами релаксации τ_c и τ_a и функциями ориентации. Величина двойного лучепреломления Δn следующим образом может быть выражена через время релаксации кристаллической фазы τ_c , частоту механического поля ν и концентрацию кристаллической фазы x в образце

$$\Delta n = \frac{k_1 x}{1 + 4\pi\nu^2 \tau_c^2} + k_2(1-x) \quad (4)$$

Здесь k_1 и k_2 — коэффициенты, зависящие от степени ориентации и анизотропии поляризуемости структурных элементов, соответствующих кристаллической и аморфной фазам.

При увеличении x подвижность кристаллических образований уменьшается, т. е. увеличивается время релаксации τ_c , что и смещает область дисперсии фотоэластического коэффициента в область более низких частот для образцов, характеризующихся большей степенью кристалличности.

Для ПДМС, являющегося аморфным полимером, в исследованной области частот дисперсия практически не наблюдается.

Таким образом, частотная зависимость фотоупругости может быть использована как чувствительный метод изучения морфологических свойств кристаллических полимеров.

Сыктывкарский государственный университет
им. 50-летия СССР

Поступила в редакцию
13 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
2. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Е. П. Воробьева, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 198.
3. Р. Стейн, Сб. Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», 1966, стр. 131.
4. R. Stein, S. Onogi, K. Sasaguri, D. Keedy, J. Appl. Phys., 34, 80, 1963.
5. R. Stein, S. Onogi, D. Keedy, J. Polymer Sci., 57, 801, 1962.

УДК 541.64:543.422.23

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПО ДАННЫМ ЯМР

Жиженков В. В., Егоров Е. А.

Следуя Эндрюсу, изменение молекулярной подвижности в твердых телах можно трактовать в терминах диссоциации межмолекулярных (когезионных) связей [1]. Цель данной работы обсудить возможность оценки энергии диссоциации тех связей, которые препятствуют изменению конформации полимерных молекул и таким образом являются причиной перехода полимера в хрупкое состояние.

Для детектирования изменений молекулярного движения был выбран метод ЯМР. Объектами исследования явились волокна и пленки кристаллизующихся полимеров: полиамида 6, полиэтилена низкого давления, полипропилена, полиэтилентерефталата. Измерения проводили ниже температуры стеклования полимера T_g до температуры жидкого азота (77° К). Образцы представляли собой пучок волокон или стопку пленок с закрепленными в зажимах концами общим сечением около 5 мм². Температура образца изменялась ступенями через 10° К и поддерживалась постоянной во время записи спектра ЯМР с точностью $\pm 1^\circ$. Регистрировали ЯМР-спектры как ненагруженных, так и растянутых на 10–20% образцов. Растяжение проводили вдоль оси ориентации полимера при комнатной температуре, после чего образец охлаждали до рабочей температуры. В результате опытов были получены температурные зависимости второго момента $\overline{\Delta H^2}$ и ширины δH линии ЯМР для полимеров в напряженном и свободном состоянии.

В стеклообразном состоянии в полимерах, состоящих в основном из линейных макромолекул, сильные изменения конформации цепей, обусловленные поворотными-изомерными переходами, отсутствуют. Однако более слабые конформационные изменения могут происходить в результате колебательного движения звеньев цепи. Крутильные колебания звеньев могут приводить к изменению конформации целых отрезков макромолекул за счет накопления мгновенных углов поворота звеньев относительно положений равновесия. Такой механизм молекулярной подвижности, широко обсуждающийся в литературе, впервые был рассмотрен Бреслером и Френкелем [2]. Однако при достаточно низких температурах цепи теряют возможность менять свою конформацию (становятся жесткими). Полимер перестает быть пластичным и ведет себя как хрупкое твердое тело. Следовательно, наблюдая за молекулярной подвижностью, можно найти температуру, при которой полимер переходит из хрупкого состояния в нехрупкое (оставаясь в пределах стеклообразного состояния). Как правило, эта температура (T_{xp}) совпадает с одним из вторичных релаксационных переходов. При этом обычно наблюдается излом на зависимости второго момента $\overline{\Delta H^2}$ или ширины δH линии ЯМР от температуры. Чтобы определить, происходит ли в результате данного релаксационного перехода размораживание конформационного движения цепей, был использован метод, предложенный в [3]. Полимер подвергался действию растягивающей нагрузки. В хрупком состоянии это не должно приводить к изменению молекулярной подвижности. На движение, вызывающее конформационные изменения цепи, растяжение, напротив, должно повлиять, поскольку меняет взаимное расположение звеньев одной и той же макромолекулы и уменьшает набор возможных конформаций. Это отражается на ЯМР-спектрах. На рис. 1 в качестве примера представлены данные для полиамида 6. Выше температуры 180° К нагрузка тормозит движение макромолекул полиамида 6: второй момент ЯМР-спектра для нагруженного образца (кривая 2) оказывается больше, чем для ненагруженного (кривая 1). Таким образом, для полиамида 6 следует принять T_{xp} равной 180° К.

Будем полагать, что за переход полимера в хрупкое состояние ответственны когезионные силы, и постараемся определить энергию этих взаимодействий. До тех пор пока межмолекулярные связи не разорваны, звенья колеблются с малой амплитудой φ_1 , средний квадрат которой $\overline{\varphi_1^2} = kT/\chi_1$, где χ_1 — коэффициент жесткости колеблющейся системы. χ зависит от формы дна результирующей потенциальной ямы, в которой находится осциллятор. Форма ямы зависит как от внутримолекулярных, так и от межмолекулярных сил [4]. При разрыве межмолекулярных связей форма потенциальной ямы, а значит, и коэффициент жесткости должны измениться. Амплитуда колебаний звеньев в свободном (не связанном когезионными силами) состоянии φ_2 всегда больше, чем φ_1 , так как определяется в первом приближении только потенциалом внутреннего вращения макромолекулы. Если обозначить через n долю разорванных межмолекулярных связей, то, рассматривая полимер как ансамбль из связанных

и свободных звеньев, можно записать для среднеквадратичной амплитуды колебаний звеньев $\overline{\varphi^2}$ следующее выражение:

$$\overline{\varphi^2} = \overline{\varphi_1^2}(1-n) + \overline{\varphi_2^2} \cdot n = \overline{\varphi_1^2} + (\overline{\varphi_2^2} - \overline{\varphi_1^2})n \quad (1)$$

Пока межмолекулярных разрывов не наблюдается, $\overline{\varphi^2} = \overline{\varphi_1^2} = kT/\chi_1$ и должна выполняться прямо пропорциональная зависимость $\overline{\varphi^2}(T)$ (если χ_1 — постоянная величина). С появлением разрывов межмолекулярных связей зависимость $\overline{\varphi^2}(T)$ должна идти более резко (формула (1)), так как $\overline{\varphi_2^2} > \overline{\varphi_1^2}$ и n растет с увеличением T . Таким образом, температура излома кривой $\overline{\varphi^2}(T)$ отвечает моменту появления заметных разрывов когезионных связей. Как будет видно из дальнейшего, существует очень простое

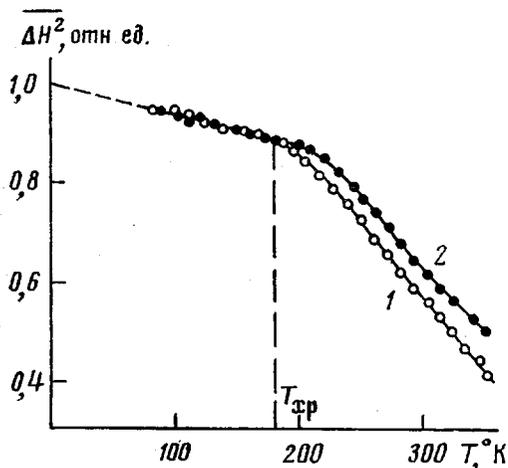


Рис. 1. Зависимость второго момента спектра ЯМР от температуры для ориентированного волокна полиамида 6 (кратность вытяжки $\lambda=5.0$): 1 — $\varepsilon=0$, $\sigma=0$; 2 — $\varepsilon=14\%$, $\sigma=40$ $\kappa\Gamma/\text{м.м}^2$

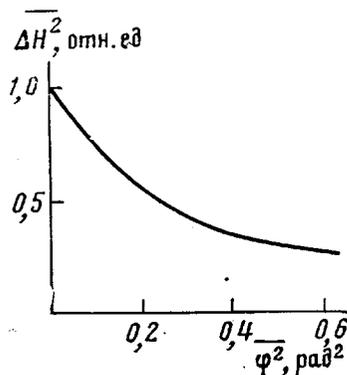


Рис. 2. Вычисленный второй момент спектра ЯМР парафиновой цепи в зависимости от среднеквадратичной амплитуды крутильных колебаний метиленовых групп

соотношение между этой температурой (обозначим ее T^*) и энергией диссоциации межмолекулярной связи. Поэтому, если каким-то образом определить T^* , то нахождение энергии межмолекулярного взаимодействия не составит труда.

Для нахождения T^* обратимся к данным ЯМР. Согласно расчетам, проведенным в [5], уменьшение второго момента ЯМР-спектра парафиновой цепочки однозначно связано с амплитудой колебания метиленовых (CH_2) групп относительно оси макромолекулы. Эта зависимость показана на рис. 2. Подобные зависимости могут быть получены и для других гибкоцепных полимеров. Из данных, представленных на рис. 1 и 2, и аналогичных графиков для других исследованных полимеров можно построить зависимость $\overline{\varphi^2}$ от температуры (рис. 3). Видно, что зависимость $\overline{\varphi^2}(T)$ состоит из двух участков. Линейность участка 1 свидетельствует о постоянстве коэффициента жесткости χ_1 для колебаний звеньев в связанном состоянии. T^* , найденная из графика $\overline{\varphi^2}(T)$, совпадает с температурой хрупкости полимера. Последнее оказывается справедливым для всех исследованных полимеров.

Пусть при разрыве межмолекулярной связи необходимо затратить энергию U . При малом числе разрывов (малых n) после распада когезионной связи освободившиеся звенья не перемещаются на заметные расстояния друг от друга из-за ограниченной гибкости цепи. Поэтому связь между ними может вновь восстановиться. Следовательно, как распад, так

и рекомбинация межмолекулярных связей будет описываться реакцией первого порядка, по крайней мере для $n \ll 1$. Тогда

$$n = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta S}{R} + \frac{U}{RT}\right)}, \quad (2)$$

где ΔS — разность энтропий для свободного и связанного состояния, которой при малых n можно пренебречь*. На рис. 4 приведен график зависимости n от величины RT/U , полученной из выражения (2) для $\Delta S = 0$. Из рис. 4 видно, что заметное число разрывов наблюдается со значе-

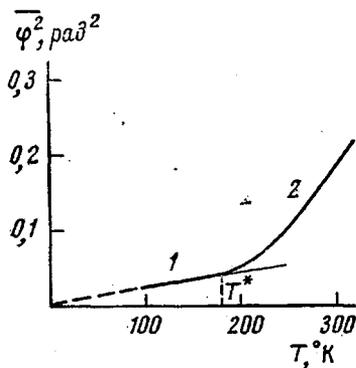


Рис. 3

Рис. 3. Влияние температуры на среднеквадратичную амплитуду колебаний звеньев для молекул ориентированного волокна полиамида 6 ($\lambda=5,0$; степень кристалличности $\kappa=0,6$)

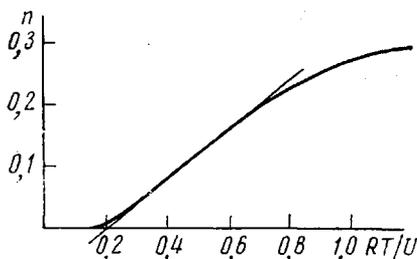


Рис. 4

Рис. 4. Расчетная зависимость доли разорванных когезионных связей от величины RT/U ($\Delta S=0$)

ний $RT/U \approx 0,2$. Следовательно, излом зависимости $\overline{\varphi^2}(T)$ будет наблюдаться при температуре $T^* = T_{xp} \approx 0,2U/R$. Отсюда определим энергию взаимодействия

$$U (\text{ккал/моль}) = 5RT^* = 10T_{xp} \quad (3)$$

Полученные данные для исследованных полимеров сведены в таблицу. Наименьшая энергия межмолекулярных связей, как и следовало ожидать, наблюдается у полиэтилена. В таблице для сравнения приведены значения энергии активации E_a для молекулярного движения, приводящего выше T_{xp} к изменению конформации цепей. E_a определена из данных ЯМР по методу Гутковского и Пейка [7]. Видно, что значения U и E_a находятся в разумной согласии. Это и должно наблюдаться, если данный тип молекулярной подвижности обусловлен разрывом когезионных связей.

По-видимому, предложенным методом оценки энергии диссоциации межмолекулярных связей можно пользоваться не только для полимеров. Исследования ЯМР низкомолекулярных поликристаллов бензола и циклогексана [8, 9] показали, что при определенных температурах в твердом состоянии начинается переориентация молекул этих веществ в плоскости

* Будем считать, что изменение конформации цепи при малом числе разорванных связей (малых n) незначительно. Тогда все изменение энтропии будет связано с уменьшением высоты потенциального барьера, препятствующего вращению освобожденного звена. Следуя [6], легко показать, что в этом случае ΔS действительно будет малым (не более 1 кал/моль·град) и не повлияет на оценку энергии межмолекулярного взаимодействия.

кольца вокруг осей шестого порядка. Переориентация молекул связана с преодолением барьера вращения, создаваемого межмолекулярным взаимодействием соседних колец. Энергию межмолекулярных связей можно определить по формуле (3), приняв за T^* температуру начала сужения линии ЯМР, вызванного переориентацией молекул поликристаллов, подобно тому, как это имеет место у полимеров (рис. 1). Определенная та-

Энергия межмолекулярных связей в полимерах

Полимер	T^* , °К	U , ккал/моль	E_a , ккал/моль
Полиэтилен	150	1,5	1,5
Полиамид 6	180	1,8	1,9
Полипропилен	210	2,1	2,2
Полиэтилентерефталат	240	2,4	2,4

ким образом температура T^* равна 90° К для бензола и 150° К для циклогексана. Поскольку в образовании барьера вращения участвуют все шесть групп молекулы, то энергия активации E_a для переориентации равна $6U$. Оценка E_a , сделанная таким образом, дает значение 5,4 ккал/моль для бензола и 9,0 ккал/моль для циклогексана, что близко к экспериментальным значениям, полученным в [8, 9]: $3,7 \pm 0,2$ для бензола и 11 ± 1 циклогексана.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
13 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Д. Эндрюс, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 300.
2. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, Ж. эксперим. и теор. физ., 9, 1094, 1939.
3. Е. А. Егоров, В. В. Жиженьков, Механика полимеров, 1971, 24.
4. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 68.
5. E. R. Andrew, J. Chem. Phys., 18, 607, 1950.
6. С. Бенсон, Термохимическая кинетика, «Мир», 1971, стр. 304.
7. H. S. Gutowsky, G. E. Pake, J. Chem. Phys., 18, 163, 1950.
8. E. R. Andrew, R. G. Eades, Proc. Roy. Soc., A218, 637, 1953.
9. E. R. Andrew, R. G. Eades, Proc. Roy. Soc., A216, 398, 1953.

УДК 541.64:547.422:546.27

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ МЕЖДУ МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНА, ИНИЦИИРУЕМОЙ СИСТЕМОЙ $BF_3 + \alpha$ -ОКИСЬ

Таганов Н. Г., Кожратов Г. Н., Барзыкина Р. А.,
Коровина Г. В., Энтелис С. Г.

Известно, что ММР полимеров, образующихся в ходе сложных полимеризационных процессов, в значительной степени определяется соотношением скоростей различных реакций, протекающих в системе. Следовательно, по изменению ММР в ходе реакции можно судить не только о протекании той или иной реакции в системе, но и о константах их скоростей. Однако вплоть до настоящего времени в литературе практически отсутствуют работы, в которых изменение ММР в ходе реакции служило