

потока. Идентификация термодинамической природы процесса фазового разделения в системе полиакриламид — вода в турбулентном потоке представляет большой интерес и для этого необходимы дальнейшие исследования, в частности морфологии надмолекулярных частиц и термодинамических свойств системы.

Научно-исследовательский институт химии
Саратовского государственного университета
им. Н. Г. Чернышевского
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Pennings, J. M. A. A. van der Mark, H. C. Booij, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 236, 99, 1970.
2. A. F. Henson, J. R. Mitchell, P. R. Mussellwhite, J. Colloid Interface Sci., 32, 162, 1970.
3. S. Matsuzawa, K. Yamaura, H. Yanagisawa, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 250, 20, 1972.
4. В. И. Кленин, Н. К. Колнибологчук, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б15, 389, 1973.
5. Z. Pelzbaumer, R. St. John Manley, J. Macromolec. Sci., B4, 761, 1970.
6. S. Ya. Frenkel; Pure and Appl. Chem., 38, 117, 1974; С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Сб. Теория формования химических волокон, «Химия», 1975, стр. 91.
7. П. А. Глубиш, Применение полимеров акриловой кислоты и ее производных в текстильной и легкой промышленности, «Легкая индустрия», 1975.
8. Н. Н. Савицкая, Ю. Д. Холодова, Полиакриламид, «Техника», 1969.
9. W. Scholtan, Makromolek. Chem., 14, 169, 1954.
10. В. И. Кленин, Сб. Труды молодых ученых, изд-во Саратовского ун-та, 1965, стр. 160; В. И. Кленин, О. В. Кленина, Н. К. Колнибологчук, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 32, 39, 45; В. И. Кленин, О. В. Кленина, J. Polymer Sci., C 16, 1011, 1967.
11. A. Penning, Сб. Физическая химия полимеров за рубежом, «Мир», 1970, стр. 111.
12. W. Nagashiro, T. Tsunoda, M. Tanaka, M. Oikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 2597, 1975.

УДК 541.64:539.3:532.78

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПРИ ЕГО ВЫТЯЖКЕ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Лапшина Н.Ф., Казарин Л.А., Козлов П.В.

В работе [1] впервые было упомянуто о явлении кристаллизации полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в том случае, если полимер подвергать вытяжке в адсорбционно-активной среде, в которой без приложения внешних механических сил кристаллизация не осуществляется.

Явление кристаллизации в указанном случае было обнаружено рентгеноструктурным методом при вытяжке ПЭТФ в метиловом спирте, никаких других сведений об этом в работе [1] не приводится и в ней нет каких-либо соображений о механизме явления. В силу вышеизложенного представляло интерес подробнее изучить это явление и сделать попытку к установлению его природы.

Для выполнения данной работы мы исходили из следующих соображений. В процессе контакта пленки из ПЭТФ с адсорбционно-активной жидкостью средой возможна, по-видимому, кристаллизация полимера в очень тонком поверхностном слое пленки. Вследствие весьма малого объема такого слоя, т. е. малого количества кристаллической фазы, рентгеноструктурный метод не может ее обнаружить, поскольку весь остальной объем

полимера остается аморфным. В то же время в процессе одноосной вытяжки в адсорбционно-активной среде в пленке возникают и развиваются микротрешины, как это было наглядно показано в работе [2]. Резко возрастает поверхность пленки, которая, кристаллизуясь, позволяет обнаружить кристаллическую фазу рентгеноструктурным методом, что и было замечено в работе [1].

Для установления справедливости изложенных соображений было необходимо определить кристаллическое состояние полимера в тонком поверхностном слое пленки, находившемся в контакте с адсорбционно-активной жидкостью. Это возможно осуществить с помощью ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения, получившей широкое распространение для изучения структурных и химических изменений в тончайших поверхностных слоях полимерных материалов [3].

В работе использовали промышленные образцы полиэтилентерефталатных пленок толщиной 600–800 мкм. Из рулона вырезали двухсторонние лопатки с размерами рабочей части 5×20 мм, которые выдерживали в различных жидких средах, а также растягивали в них с помощью ручных подвижных зажимов до определенных степеней вытяжки. В качестве жидкостей сред использовали метиловый, пропиленовый, гексиленовый, октиловый спирты, этиленгликоль, олеиновую кислоту и четыреххлористый углерод. Наличие кристаллической фазы в ПЭТФ определяли рентгеноструктурным методом, измерением плотности и ИК-спектроскопией. Рентгенограммы получали на аппарате УРС-55 с Cu K_α-излучением, отфильтрованным никелевой фольгой толщиной 18 мкм. Измерение плотности пленок осуществляли по экспресс-методике, описанной в работе [4].

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 с приставкой для многократного нарушенного полного внутреннего отражения. Элементом внутреннего отражения служил кристалл KRS-5 с углом 45° и числом отражения 6. Скорость сканирования 64 см⁻¹/мин. Спектры записывали в интервале 1100–1500 см⁻¹.

Известно, что кристаллическому ПЭТФ соответствует вытянутая транс-конформация макромолекул, в то время как аморфному — гош-конформация [5]. Отжиг аморфных образцов ПЭТФ при 100–240° приводит к переходу от гош- к транс-конформации, которая является энергетически более выгодной [6]. В то же время одной из полос в ИК-спектре, характеризующей кристаллическое состояние полимера, т. е. соответствующей транс-конформации макромолекул ПЭТФ, является полоса 1343 см⁻¹ [7]. Правда, в работах [8, 9] было установлено, что транс-изомеры присутствуют в достаточно больших количествах и в аморфном ПЭТФ, поэтому относить эту конформацию макромолекул к кристаллическому состоянию полимера было бы не однозначно, если бы параллельно с ИК-спектроскопией не использовались рентгеноструктурный анализ и измерение плотности образцов.

Для определения содержания кристаллической части ПЭТФ был применен принцип, использованный в работе [10]: по ИК-спектрам рассчитывали отношение оптической плотности при 1410 см⁻¹ (D_2), интенсивность которой не меняется в результате кристаллизации (так называемый внутренний стандарт [11]), к оптической плотности при 1343 см⁻¹ (D_1), интенсивность которой меняется в процессе кристаллизации полимера. Указанные отношения (D_2/D_1) в зависимости от содержания кристаллической части ПЭТФ α , определенного по изменению плотности аморфных образцов, прогретых при 130° в различные промежутки времени, позволили построить калибровочную кривую (рис. 1), по которой можно количественно оценить содержание кристаллической части полимера, исходя лишь из данных ИК-спектроскопии.

К сожалению, кривая на рис. 1 свидетельствует о том, что отношение оптических плотностей D_{1410}/D_{1343} уже нечувствительно к степени кристалличности полимера выше $\alpha=15\%$. Это обстоятельство, по-видимому, обусловлено разными физическими причинами, определяющими кристалличность по методу ИК-спектроскопии. Так, степень кристалличности, измеряемая по относительной интенсивности пиков в ИК-спектре, может

зависеть от длины последовательности измеряемых конформаций в макромолекуле и при достижении определенной критической длины (обычно не сколько звеньев) ИК-спектр становится слабо чувствительным к α . Может быть поэтому изменения в ИК-спектре в случае ПЭТФ ограничены критическим значением $\alpha=15\%$.

На рис. 2 приведены ИК-спектры многократно нарушенного полного внутреннего отражения полиэтилентерефталатных пленок в исходном

Рис. 1. Зависимость отношения оптических плотностей D_2/D_1 от содержания кристаллической части α

Рис. 2. ИК-спектры пленок ПЭТФ:

a — исходный аморфный образец; *б* — закристаллизованный образец; *в* — вытянутый до 400% образец в среде метилового спирта; *г* — образец, выдержанный в среде метилового спирта

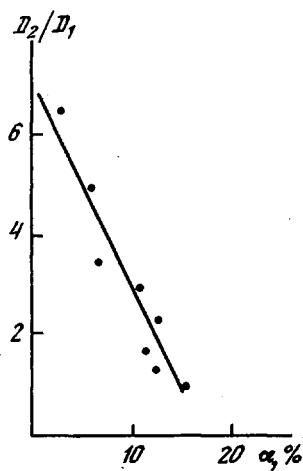


Рис. 1

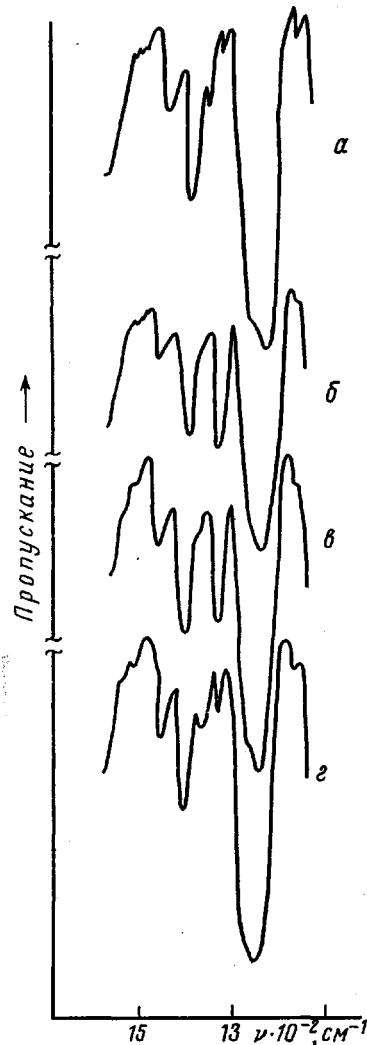


Рис. 2

аморфном состоянии (*а*), прогретых при 130° (*б*), подвергнутых вытяжке на 400% в среде метилового спирта (*в*) и выдержанных в метиловом спирте без вытяжки (*г*). Видно, что на всех этих спектрограммах полоса 1410 cm^{-1} («внутренний стандарт») не изменяется по интенсивности, в то время как полоса 1343 cm^{-1} существенно меняет свою интенсивность во всех случаях воздействия указанных выше факторов на пленку из ПЭТФ. Количественно эти изменения могут быть рассчитаны с помощью калибровочной кривой (рис. 1). Расчеты содержания кристаллической части в тонких поверхностных слоях пленок ПЭТФ представлены в табл. 1 и 2.

Чтобы убедиться в том, что кристаллизация происходит только в тонком поверхностном слое, мы в исследуемых образцах, ИК-спектры кото-

Таблица 1

Содержание кристаллической части в поверхностных слоях пленок ПЭТФ, выдержанных в различных жидкких средах

Среда	D_1	D_2	D_2/D_1	$\alpha, \%$
Воздух	0,038	0,242	6,4	1,5
Метиловый спирт	0,085	0,240	2,8	10,5
Пропиленовый спирт	0,075	0,250	3,3	9,0
Гексиловый спирт	0,056	0,230	4,1	7,0
Октиловый спирт	0,049	0,245	5,0	5,0
Этиленгликоль	0,042	0,236	5,6	3,5
Олеиновая кислота	0,052	0,224	4,3	7,0
Четыреххлористый углерод	0,051	0,257	5,0	5,0

Таблица 2

Содержание кристаллической части в пленках ПЭТФ, вытянутых в различных жидкких средах на 400%

Среда	D_1	D_2	D_2/D_1	$\alpha, \%$
Метиловый спирт	0,232	0,256	1,0	15,0
Пропиленовый спирт	0,180	0,232	1,3	14,0
Гексиловый спирт	0,160	0,234	1,5	13,5
Октиловый спирт	0,135	0,236	1,8	13,0
Этиленгликоль	0,134	0,254	1,9	12,5
Олеиновая кислота	0,155	0,247	1,7	13,0
Четыреххлористый углерод	0,115	0,229	2,0	18,0

рых показывали возрастание интенсивности полосы поглощения 1343 см^{-1} , соскабливали поверхностный слой и снова записывали спектр. В этом случае интенсивность полосы 1343 см^{-1} резко падала и приближалась к интенсивности, соответствующей аморфному полимеру.

Из приведенных таблиц и рис. 2 следует, что тепловая обработка существенно выше температуры стеклования полимера, выдерживание в различных жидкких средах при комнатной температуре и тем более вытяжка пленок в жидкких средах приводят к обогащению поверхностного слоя транс-изомерами ПЭТФ, т. е. к его кристаллизации, обнаруживаемой рентгеноструктурным методом [1].

Приведенные данные показывают также влияние химической природы жидкостей на содержание кристаллической части в полимере. Так, в гомологическом ряду алифатических спиртов их активность в отношении кристаллизации ПЭТФ падает с увеличением длины алифатического радикала.

Таким образом, в результате проведенной работы получены данные, показывающие, что исследованные жидккие органические среды вызывают кристаллизацию лишь тонких поверхностных слоев пленок из ПЭТФ. В ненагруженном состоянии поверхность пленки мала и обнаруживаемая методом многократно нарушенного полного внутреннего отражения кристаллизация не регистрируется рентгеноструктурным анализом. В то же время, как известно, при вытяжке пленок в органических жидкких средах в них возникают и интенсивно развиваются микротрешины [2], резко повышающие размеры поверхности, тонкие слои которой подвергаются кристаллизации. Общий объем кристаллической части полимера, составляющий поверхностные слои, становится достаточным, чтобы она могла быть регистрируема рентгеноструктурным методом, что и было отмечено в работе [1] и в данной работе.

Приносим искреннюю благодарность В. И. Веттегреню и Э. Ф. Олейнику за полезное обсуждение результатов данного исследования.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Перцов, Я. Мухаммед, Ф. Н. Борисова, П. В. Козлов, Физ.-химич. мех. материалов, 8, 37, 1972.
2. Б. Д. Сумм, Я. Мухаммед, Н. В. Перцов, Т. П. Малыгина, П. В. Козлов, Физ.-химич. мех. материалов, 8, 33, 1972.
3. В. И. Якутин, О. Г. Струков, Успехи химии, 8, 150, 1972.
4. Е. С. Хорошая, Г. И. Ковригина, В. И. Алексеенко, Пласт. массы, 1961, № 10.
5. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976, стр. 300.
6. Т. Н. Плиев, Докл. АН СССР, 169, 626, 1966.
7. S. Krimm, Advances Polymer Sci., 2, 51, 1960.
8. P. G. Schmidt, J. Polymer Sci., A1, 1271, 1963.
9. T. R. Manley, P. A. Williams, Polymer, 10, 339, 1969.
10. И. И. Новак, В. А. Сушкин, Е. А. Иванова, Высокомолек. соед., A9, 2742, 1967.
11. Н. И. Стасьев, С. С. Гусев, В. И. Сушкин, Ж. прикл. спектроскопии, 24, 1111, 1976.

УДК 541.64:539.3:543.422.23

ВЛИЯНИЕ РАСТЯЖЕНИЯ И НАБУХАНИЯ НА ЗАТУХАНИЕ ПОПЕРЕЧНОЙ ЯДЕРНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ В СШИТЫХ КАУЧУКАХ

Федотов В. Д., Чернов В. М.

В последнее время было установлено, что форма затухания поперечной намагниченности в аморфных полимерах при температурах намного выше температуры стеклования определяется остаточными диполь-дипольными взаимодействиями, появляющимися вследствие анизотропии сегментального движения [1, 2]. В этой области температур отклик спин-системы полимеров на различные импульсные последовательности подобен отклику твердых тел [3–5], и в соответствии с этим в эластомерах наблюдаются затухания поперечной намагниченности гауссовой формы [6, 7], типичной для твердых тел. В других случаях наблюдаются экспоненциальные затухания, соответствующие лоренцевой форме линии, типичной для жидкостей (термопласти, аморфные фазы частично-кристаллических полимеров и т. д.) [8, 9]. В работе [2] было обнаружено, что время спин-спиновой релаксации T_2 в сшитых набухших полимерах при экспоненциальной форме затухания не зависит от температуры при температурах выше температуры стеклования T_c . Этот факт противоречит общепринятой точке зрения о том, что экспоненциальная форма затухания поперечной намагниченности в диамагнитных веществах выше T_c определяется быстрым жидкоподобным движением, при этом величина T_2 всегда должна расти с ростом температуры. Независимость T_2 от температуры обычно наблюдается только ниже T_c .

С целью установления природы затухания поперечной намагниченности в сшитых полимерах проведены исследования формы затухания в сшитом каучуке под воздействием растяжения и набухания, которые сильно влияют на анизотропию и скорость сегментального движения, что должно отразиться и на форме затухания поперечной намагниченности.