

что неравномерность сшивания должна увеличиваться с увеличением густоты сшивок.

Отметим, что в статье не делается никаких заключений по поводу типа распределения по циклам (уни- или полимодальным). Содержание статьи относится к рассмотрению фрагмента сетки в равновесных условиях. Никаких заключений о наличии или отсутствии фазового перехода или о существовании двух или нескольких фаз нами не делается. Эти интересные и пока не решенные вопросы требуют дальнейшего исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Herz J. E., Rempp P., Borchard W.* Advances Polymer Sci., 1978, v. 26, p. 105.
2. *Funke W.* Chimia, 1968, B. 22, № 3, S. 111.
3. *Андраник К. А., Емельянов В. Н.* Успехи химии, 1976, т. 45, вып. 10, с. 1817.
4. *Goring D. A. I., Rezanowich A. J.* Colloid Sci., 1960, v. 15, № 5, p. 472.
5. *Гравитис Я. А., Эриньш П. П., Цините В. А.* Химия древесины, 1976, № 2, с. 19.
6. *Erins P., Cinite V., Jakobsons H., Gravitis J.* Appl. Polymer Symp., 1976, № 28, p. 1117.
7. *Эриньш П. П., Гравитис Я. А., Цините В. А., Якобсон М. К., Озоль-Калнин В. Г., Лиепиньш М. Г.* В кн.: Тезисы кратких сообщений международного симпозиума по макромолекулярной химии. М.: Наука, 1978, т. 6, с. 144.
8. *Тополкаров В. А., Ошмян В. Г., Нисиченко В. П., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Берлин А. А., Ениколопян Н. С.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1515.
9. *Flory P. J.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press, 1953. 672 р.
10. *Gordon M., Ross-Murphy S. B.* Pure Appl. Chem., 1975, v. 43, № 1—2, p. 1.
11. *Dušek K., Prins W.* Advances Polymer Sci., 1969, v. 6, № 1, p. 1.
12. *Иржак В. И.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 535.
13. *Кучанов С. И.* Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: 1978. 367 с.
14. *Гравитис Я. А., Озоль-Калнин В. Г.* Химия древесины, 1977, № 3, с. 24.
15. *Берлин А. А., Творогов Н. Н., Коралев В. Г.* Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 5, с. 1073.
16. *Карякина М. И., Могилевич М. М., Майорова Н. В., Удалова А. В.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 466.
17. *Lipatova T. E.* Pure Appl. Chem., 1975, v. 43, № 1—2, p. 27.
18. *Душек K.* В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975, с. 14.
19. *Богданова Л. М., Домашнева Г. С., Иржак В. И., Сапожников Е. М., Розенберг Б. А.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1100.
20. *Берлин А. А.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.
21. *Липатова Т. Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974, 208 с.
22. *Gordon M., Temple W. B.* In: Chemical Applications of Graph Theory. London — New York — San Francisco: Academic Press, 1976, p. 299.
23. *Eichinger B. E.* J. Polymer Sci., 1976, № 54, p. 127.
24. *Forsman W. C.* J. Chem. Phys., 1976, v. 65, № 10, p. 4111.
25. *Ерухимович И. Я.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 114.

Институт химии
древесины АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
25.IX.1980

УДК 541.64:543.422.23:547.321

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЕТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЕТИЛЕНА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ МЕТОДОМ ЯМР

*Евдокимов А. М., Москалев В. В., Дорутина Т. С.,
Дрейзеншток Г. С., Таланов В. Т., Колонистов В. И.,
Перепелкин К. Е.*

Метод ЯМР¹⁹F широко применяют для исследования структуры и свойств волокон на основе фторопластов [1—5]. Однако большинство работ в этом направлении посвящено исключительно ПТФЭ. Между тем в последнее время растет интерес к практическому использованию других видов фторополимеров, в том числе к применению в различных областях

техники сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (СП) [6–9].

Работы по изучению структуры СП методом ЯМР немногочисленны: Мак-Бриэрти с сотр. изучили влияние температуры на скорость процессов ядерной релаксации ^{19}F [10], в работах Вилсона упомянуто о возможности наблюдения анизотропии в спектрах ЯМР ориентированного СП [11] и предложена методика определения относительного содержания звеньев тетрафторэтилена и гексафторпропиленла, основанная на измере-

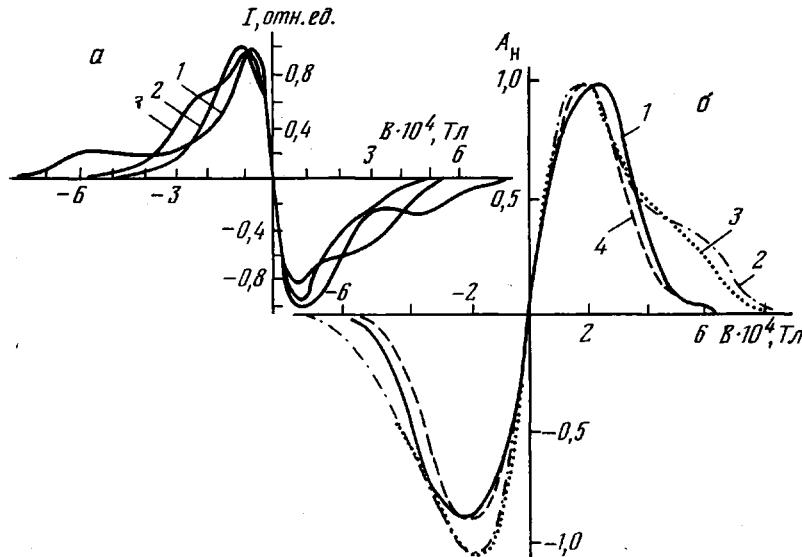


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{19}F волокон из ПТФЭ (а) и СП (б), зарегистрированные при различных углах ϕ между осью волокна и вектором индукции магнитного поля B : а – $\phi=0$ (1), 55 (2) и 90° (3); б – $\phi=90$ (1), 0 (2), 15 (3) и 70° (4). A_H – нормированная амплитуда производной сигнала ЯМР ^{19}F

нии интегральных интенсивностей в спектрах ЯМР ^{19}F высокого разрешения блок-сополимера [12].

Ввиду отмеченной скучности литературных данных по этому вопросу мы поставили перед собой цель – исследовать характер подвижности и ориентации макромолекул в волокнах на основе сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и сопоставить их с аналогичными данными для волокон на основе ПТФЭ, полученных в одинаковых условиях и обработанных идентичными методами.

Для исследования были взяты нити СП и ПТФЭ, полученные по методам, описанным ранее в работах [6, 7] и [13] соответственно. Спектры ЯМР ^{19}F регистрировали на модернизированном спектрометре РЯ2301 при частоте 30 МГц с помощью датчика автодинного типа. Постоянная времени синхронного детектора 1 с; скорость прохождения спектра $\sim 0,03$ Гц/с. Приставка для температурных измерений и система контроля температуры образца описаны ранее [14]. Обработка экспериментальных данных и введение поправок при расчете вторых моментов сигналов ЯМР ^{19}F проведены стандартным способом [1].

На рис. 1 представлены спектры ЯМР ^{19}F волокон из ПТФЭ и СП, зарегистрированные при различных углах ϕ между осью волокна и вектором индукции магнитного поля. Сигналы обоих типов волокон несимметричны; при параллельной ориентации разделение сигнала на широкую и узкую компоненты, соответствующие мало- и высокоподвижным участкам образца, наблюдается четко. Форма сигнала ЯМР существенно зависит от угла ϕ . Хорошо известно [1, 2], что для модели полимера, в котором межъядерные векторы перпендикулярны оси симметрии и их реориентации вокруг этой оси осуществляются с частотой, превышающей

ширину сигнала ЯМР, зависимость вторых моментов M_2 от угла φ может быть описана простой формулой

$$M_2(\varphi) = 5/4(M_{2\text{ изж}} \cdot 1/4(3 \cos^2 \varphi - 1)), \quad (1)$$

где $M_{2\text{ изж}}$ — второй момент изотропного образца при температурах, обеспечивающих условия «жесткой решетки» [1]. Величины $M_{2\text{ изж}}$ определены из температурных зависимостей M_2 в области низких температур (рис. 2). Зависимости $M_2(\varphi)$, рассчитанные по формуле (1) для волокон ПТФЭ, полученных нами (кривая 1), соответствующие данные для об-

Рис. 2. Зависимость второго момента M_2 сигнала ЯМР волокна из СП от температуры

Рис. 3. Зависимости второго момента сигналов ЯМР волокон из ПТФЭ (1) и СП (3) от ориентации волокна в магнитном поле. Кривая 2 построена по данным работы [15]

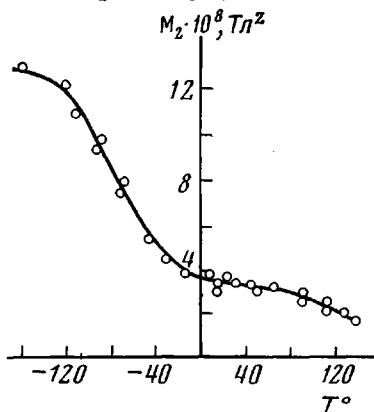


Рис. 2

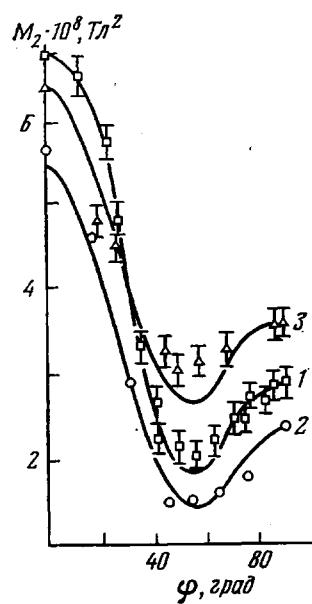


Рис. 3

разца ПТФЭ из работы [15] (кривая 2) и для СП (кривая 3) приведены на рис. 3. Можно видеть, что модель быстрого вращения хорошо описывает экспериментальные зависимости $M_2(\varphi)$. Для СП наиболее значительные отклонения от теоретической зависимости наблюдали при углах, близких к «магическому». Сопоставление кривых $M_2(\varphi)$ для ПТФЭ и СП свидетельствует о том, что вклад фрагментов гексафторпропилена в анизотропию второго момента в общем невелик. Степень ориентации в однотипных полимерах можно качественно оценить по разности между экстремальными значениями M_2 на зависимостях $M_2(\varphi)$. Поэтому из данных рис. 3 для образцов ПТФЭ и СП (кривые 1 и 3) можно сделать вывод, что среднемолекулярная ориентация в ПТФЭ выше, чем в СП. В последнем случае, как и следовало ожидать, показатель высокочастотной жесткости α , характеризующий динамическую степень кристалличности образца, ниже, чем в случае ПТФЭ: для СП $\alpha=0,58$, для ПТФЭ $\alpha=0,69$. Это показывает, насколько введение фрагментов гексафторпропилена увеличивает подвижность цепей ПТФЭ.

Характер молекулярной подвижности в изученном образце СП отражают температурные зависимости M_2 (рис. 2) и ширины сигнала ΔB (рис. 4). Из этих данных видно, что для СП имеются две области переходов: от -150 до 20 и от 20 до 140° .

При дальнейшем анализе температурных зависимостей M_2 и ΔB можно использовать приближенную формулу [1, 16] для оценки времен кор-

реляции

$$\tau_c \approx \frac{A}{X_t} \operatorname{tg} \left[\frac{X_t^2 - X_k^2}{X_0^2 - X_k^2} \right], \quad (2)$$

где τ_c — время корреляции, характеризующее молекулярную подвижность фрагментов макроцепи; A — постоянная; X — спектральный параметр ЯМР (M_2 или ΔB), причем X_t — его текущее значение, X_k — значение при развитом молекулярном движении, X_0 — значение при отсутствии данного вида движения.

Рассчитанные с помощью формулы (2) времена корреляции для обоих структурных переходов подчиняются уравнению Аррениуса (рис. 5).

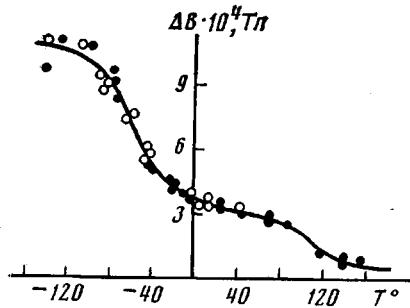


Рис. 4

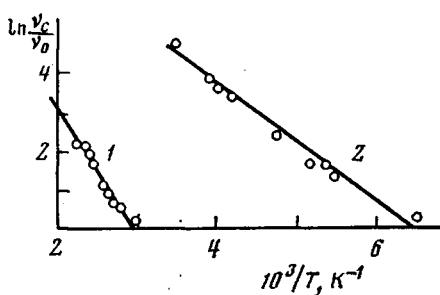


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость ширины сигнала ЯМР ΔB — волокна из СП от температуры (две серии измерений обозначены разными знаками)

Рис. 5. Аррениусовские зависимости частот корреляции для первого (1) и второго (2) переходов СП

Величины энергии активации E_a , определенные из аррениусовых зависимостей ширины сигнала, составили: $E_a = (12,6 \pm 4)$ кДж/моль для первого перехода и $E_a = (33,5 \pm 4)$ кДж/моль для второго перехода. Для времен корреляции, рассчитанных по данным об изменениях вторых моментов, получены следующие значения: для первого перехода $E_a = (8,4 \pm 2)$; для второго $E_a = (20 \pm 4)$ кДж/моль.

Наблюдаемые различия в величинах E_a , рассчитанные на основе измерений M_2 и ΔB , связаны с некоторой неопределенностью выбора числового коэффициента в формуле (2), а также с тем, что субъективное усечение крыльев сигнала ЯМР при расчете вторых моментов вносит трудноопределимую погрешность в конечные результаты расчета. Следует заметить, что для ориентированных образцов СП сигнал ЯМР ^{19}F является двухкомпонентным, что лишает понятие «ширина сигнала» ясного физического смысла. В измерениях, результаты которых представлены на рис. 2 и 4, исследовали изотропные образцы, сигнал которых почти симметричен. Однако, несмотря на абсолютные различия величин E_a , полученных из двух указанных наборов экспериментальных данных, их относительные величины (отношения энергий первого и второго переходов) не зависят от способа расчета и хорошо согласуются с соответствующим результатом, полученным с помощью эмпирической формулы Федина — Уо [17]. В работах [18–20] проведен анализ влияния различных видов движения в ПТФЭ на параметры спектров ЯМР. Показано, что при -63° во внутримолекулярные вращения вовлечены уже $2/3$ общего числа групп CF_2 . Дальнейший рост температуры приводит к тому, что в интервале от 0 до 40° во вращение вовлечены все группы CF_2 , а при температурах выше 10° начинается сегментальное движение. По данным Слихтера [21], для ПТФЭ имеется единственный переход в области от -63 до -40° , который характеризуется энергией активации 18,0 кДж/

/моль. Температурные границы перехода в ПТФЭ очерчены четче, чем границы переходов на соответствующих зависимостях M_2 или ΔB для СП. Можно полагать, что различия между литературными данными о молекулярной подвижности в ПТФЭ и полученными результатами для волокон СП можно объяснить влиянием дефектов в структуре ПТФЭ, обусловленными присутствием в составе СП фрагментов гексафторпропилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евдокимов А. М., Кольцов А. И., Улина В. В. Применение метода ядерного магнитного резонанса в изучении ориентированных полимеров. М.: НИИТЭХим, 1979, 28 с.
2. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах, М.: Химия, 1966. 339 с.
3. Слоним И. Я. Успехи химии, 1962, т. 31, вып. 5, с. 609.
4. McBrierty V. J. Polymer, 1974, v. 15, № 8, p. 503.
5. McCall D. W., Douglass D. C., Falcone D. R. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, № 4, p. 998.
6. Поздняков В. М., Дорогина Т. С., Жук В. А., Улитин О. Н., Перепелкин К. Е. Химич. волокна, 1977, № 2, с. 65.
7. Дорогина Т. С., Сорокин Е. Я., Перепелкин К. Е., Поздняков В. М., Жук В. А. Волокна на основе фторсодержащих полимеров. М.: НИИТЭХим, 1980, 20 с.
8. Фторуглеродные пластики: Каталог-справочник. Черкассы: НИИТЭХим, 1978, 80 с.
9. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978, 230 с.
10. McBrierty V. J., McCall D. W., Douglass D. C., Falcone D. R. J. Chem Phys., 1970, v. 52, № 2, p. 512.
11. Wilson C. W. J. Polymer Sci., 1962, v. 61, № 172, p. 403.
12. Wilson C. W. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 163, p. 16.
13. Варшавский В. Я. В кн.: Карбоцепные синтетические волокна. М.: Химия, 1973, с. 447.
14. Москалев В. В., Петров М. П., Касперович В. С., Жирнова Е. В. В кн.: Ядерный магнитный резонанс. Л.: Изд-во ЛГУ, 1969, вып. 3, с. 30.
15. McCall D. W., Slichter W. P. J. Polymer Sci., 1957, v. 26, № 113, p. 171.
16. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, 286 с.
17. Уо Дж., Федин Э. И. Физика твердого тела, 1962, т. 4, № 8, с. 2233.
18. Кольцов А. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1966. 21 с.
19. Smith J. A. Disc. Faraday Soc., 1955, v. 286, № 19, p. 207.
20. Nishioka A., Komatsu H. J. Phys. Soc. Japan, 1957, v. 12, № 3, p. 283.
21. Слихтер С. В кн.: Физика полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, с. 171.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
2.X.1980

УДК 541.64:621.3.018.44

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ В ПОЛИМЕРАХ ПО СКОРОСТИ СПАДА ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА

Шуваев В. П., Сажин Б. И.

Подвижность ионов χ является важнейшей характеристикой, определяющей многие закономерности и механизм электропроводности и других электрофизических свойств полимерных диэлектриков. Поэтому в нашей стране и за рубежом ведутся интенсивные поиски методов определения подвижности ионов в этих материалах. Наибольшее распространение [1–5] за рубежом получил способ определения χ ионов по начальной скорости спада заряда, нанесенного на поверхность плоского образца, как правило, полимерной пленки, например в коронном разряде. Вывод