

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:538.113

МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ДИАМАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ
ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН*Федотов С. И., Зеленев Ю. В., Федотов И. П., Волков Ю. А.*

В работе сопоставлены результаты исследования двулучепреломления с данными диамагнитной анизотропии волокон ПП и показано, что значения двулучепреломления и показателя преломления, рассчитанные по диамагнитной анизотропии (определен по методу Я. Г. Дорфмана), лучше согласуются с экспериментальными данными, чем значения этих характеристик, рассчитанные по величинам поляризуемостей связей —С—С—.

Известно, что применение метода диамагнитной анизотропии дает возможность подойти к решению задачи об оценке ориентации макромолекул в полимерах. Ни одно из физических свойств, имеющих отношение к кристалличности и плотной упаковке цепей полимеров, не изменяется столь очевидно, как магнитная анизотропия [1]. Тем не менее до последнего времени рентгеновские и оптические методы остаются основными методами изучения морфологии полимерных волокон. Одна из причин этого — недостаточная разработка методики анализа результатов измерений магнитной анизотропии.

В настоящей работе сопоставлены результаты исследования двулучепреломления (ДЛП) с данными магнитной анизотропии кристаллов и волокон ПП и показано, что значения ДЛП и показателя преломления, рассчитанные по магнитной анизотропии, лучше согласуются с экспериментальными данными, чем значения этих характеристик, рассчитанные по величинам поляризуемости связей —С—С—.

Диамагнитную анизотропию измеряли в весьма однородном магнитном поле (индукция магнитного поля $B=5000$ Гс), создаваемом электромагнитом ЯМР-спектрометра методом «щелка» Кришнана [2] по углу закручивания калиброванного кварцевого подвеса диаметром ~ 10 мкм. Образцы приготавливали из волокон полимера в виде пучка длиной 5 мм и массой ~ 10 мг и приклеивали шеллаком к стеклянной нити длиной 10 мм и диаметром 0,3 мм, которую приклеивали к кварцевому подвесу, связанному с крутильной головкой, в соответствии с методикой, описанной в работе [3].

В результате исследований влияния поляризуемости связей С—С и С—Н на оптические свойства углеводородных полимеров ряда парафинов были вычислены главные поляризуемости молекулярной цепи ПП.

Для повторяющегося звена полимера разными авторами получены различные значения поляризуемостей. Так, Денбай [4] нашел, что поляризуемость звена ПП вдоль цепи —С—С—С— равна $\alpha_{\parallel}=186,35 \cdot 10^{-25}$ см³, а в направлении, перпендикулярном цепи —С—С—С— $\alpha_{\perp}=168,73 \cdot 10^{-25}$ см³; Банн и Добине [5] подвергли сомнению величины поляризуемостей связи —С—С—С—, найденные Денбаем, в связи с завышенными значениями поперечной поляризуемости и сами получили следующие результаты: $\alpha_{\parallel}=163,12 \cdot 10^{-25}$ см³ и $\alpha_{\perp}=159,17 \cdot 10^{-25}$ см³. Таким образом, анизотропия поляризуемости цепи —С—С—С— по Денбаю равна $\Delta\alpha=\alpha_{\parallel}-\alpha_{\perp}=17,62 \cdot 10^{-25}$ см³, по Банну и Добине $\Delta\alpha=\alpha_{\parallel}-\alpha_{\perp}=3,95 \cdot 10^{-25}$ см³.

В работе Киди, Паузера и Штейна [6] поляризуемости, данные Денбаю, Банном и Добине, были заменены главными поляризуемостями элементарной ячейки кристалла ПП в соответствии с моделью его строения, данной Натта [7], и вычислены показатели преломления и ДЛП. По данным Денбая, значения показателя преломления n и ДЛП ($\Delta n=n_{\parallel}-n_{\perp}$) равны $n=1,57$ и $\Delta n=0,067$, а по данным Банна и Добине $n=1,51$ и $\Delta n=0,015$ для ПП со 100%-ной степенью кристалличности.

Сравнение с экспериментальными результатами, полученными на пленках [6, 8, 9], показывает, что значение ДЛП лучше согласуется с данными Денбая, а значение показателя преломления — с данными Банна и Добине. Так, по Паддену и Кейту показатель преломления пленки ПП с 70%-ной степенью кристалличности $n=1,510$. Бильчински наблюдал на вытянутых пленках ПП (40–70%-ная кристалличность) ДЛП в пределах 0,02–0,03 для элементарной ячейки. Если принять это значение только для цепи ориентации в кристаллической области, то величины ДЛП для элементарных ячеек, вычисленные по значениям поляризуемости связи —С—С—С— Денбаем и Банном для ПП с 50%-ной степенью кристалличности, равны 0,033 и 0,007 соответственно.

Представляет интерес сравнить эти данные по поляризуемости цепей $-C-C-$ с величинами магнитной анизотропии.

В соответствии с формулой Кирквуда [10] $\chi_d = -3,11 \cdot 10^6 / K\alpha$, связывающей поляризуемость α с диамагнитной восприимчивостью χ_d , имеем $\Delta\chi_d = -3,11 \cdot 10^6 / K \times (1/\alpha_{\parallel} - 1/\alpha_{\perp})$, где K – число электронов цепи повторяющегося звена ПП, содержащей девять атомов углерода и восемнадцать атомов водорода.

В работе [6] был произведен расчет по всем связям повторяющегося звена. Вычисление средней поляризуемости α_{cp} по данным поляризуемости цепи Денбая и Банна дает $\alpha_{cp} = (2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel})/3 = 174,6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и $\alpha_{cp} = 160,49 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ соответственно. На основании этих соотношений получим по Денбаю $\chi_d = -110,3 \cdot 10^{-6}$; $\Delta\chi_d = -5,8 \cdot 10^{-6}$; по Банну $\chi_d = -105,7 \cdot 10^{-6}$; $\Delta\chi_d = -1,2 \cdot 10^{-6}$.

Применим метод магнетохимического анализа к определению средней диамагнитной восприимчивости и анизотропии повторяющегося звена в кристалле ПП. Учитывая, что концевые атомы углерода одновременно принадлежат двум соседним элементарным ячейкам, исключим одну группу CH_2 . Как известно, средние мольные восприимчивости, приходящиеся на один атом углерода и водорода в парафинах, равны $-8 \cdot 10^{-6}$ и $-2 \cdot 10^{-6}$ соответственно [11]. Тогда диамагнитная восприимчивость цепи в элементарной ячейке $\chi_d = -(8 \cdot 8 + 2 \cdot 16) \cdot 10^{-6} = -96 \cdot 10^{-6}$.

Диамагнитная анизотропия обусловлена наличием магнитно-анизотропных метиленовых CH_2 - и метиновых CH -групп. По методу магнетохимического анализа, разработанного Дорфманом [11], можно подсчитать магнитную анизотропию атомов по формуле

$$\Delta\chi = 1,23 \cdot \sqrt{\chi_d \chi_p} - 1,5 \chi_p, \quad (1)$$

где $\Delta\chi$ – мольная анизотропия, χ_d – среднее мольное значение ланжевеновского диамагнетизма, приходящегося на один атом; χ_p – средняя мольная величина ванфлековского парамагнетизма, отнесенная к одному атому. Метиленовая группа CH_2 обладает парамагнетизмом $\chi_p = 0,6 \cdot 10^{-6}$, а метиновая группа CH – $\chi_p = 0,8 \cdot 10^{-6}$. Учитывая, что χ_p пропорциональна поляризуемостям атомов, получаем $\chi_{pc} = 0,31 \cdot 10^{-6}$ в метиленовой и $\chi_{pc} = 0,6 \cdot 10^{-6}$ в метиновой группе. Из соотношения (1) находим анизотропию атома углерода $\Delta\chi_c = -2,4 \cdot 10^{-6}$ в метиленовой и $\Delta\chi_c = -3,5 \cdot 10^{-6}$ в метиновой группе. В цепи элементарной ячейки находятся две метиленовые и три метиновые группы. Следовательно, средняя магнитная анизотропия атомов углерода $\Delta\chi_c = -10^{-6} \cdot (2,4 \cdot 2 + 3,5 \cdot 3) / 5 = -3,1 \cdot 10^{-6}$. Далее необходимо учесть диамагнитную анизотропию, вносимую атомами водорода. В группе CH_2 $\chi_{rh} = 0,18 \cdot 10^{-6}$ и $\Delta\chi_h = -0,8 \cdot 10^{-6}$; в группе CH $\chi_{rh} = -0,20 \cdot 10^{-6}$ и $\Delta\chi_h = -1,0 \cdot 10^{-6}$. Отсюда, для цепи ячейки $\Delta\chi_h = -10^{-6} \cdot (0,8 \cdot 4 + 1,0 \cdot 3) / 7 = -0,9 \cdot 10^{-6}$.

Таким образом, для магнитной анизотропии цепи ячейки принимаем значение $\Delta\chi = -4,0 \cdot 10^{-6}$.

На основании полученных магнитных характеристик проведем расчет поляризуемостей, показателя преломления и ДЛП. Средняя поляризуемость цепи $\alpha = \chi_d^2 / 9,2K = 156,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ (при $\chi_d = -96 \cdot 10^{-6}$). Для элементарной ячейки, содержащей четыре цепи, имеем $\alpha_c = 626 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Объем элементарной ячейки $V_c = 894,0 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Отсюда средняя поляризуемость на единичный объем $\alpha_{ud} = \alpha_c / V_c = 0,070$.

Используя формулу Лорентц – Лоренца $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha_{ud}$, вычислим показатель преломления $n = 1,497$.

Вследствие осевой симметрии модели цепи среднее значение магнитной восприимчивости $\chi_d = -96 \cdot 10^{-6}$ связано с восприимчивостью вдоль цепи $-C-C-C-$ χ_{\parallel} и поперечной восприимчивостью χ_{\perp} соотношением

$$(2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel}) / 3 = \chi_d$$

Откуда

$$\chi_{\perp} = \chi_d - \Delta\chi_d / 3$$

$$\chi_{\parallel} = \chi_{\perp} + \Delta\chi_d$$

Следовательно, $\chi_{\perp} = -94,7 \cdot 10^{-6}$ и $\chi_{\parallel} = -98,7 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{\perp} = 152,3 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и $\alpha_{\parallel} = 165,4 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Для элементарной ячейки, содержащей четыре цепи, имеем $\alpha_{\parallel c} = 652 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$; $\alpha_{\perp c} = 609 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Подсчет по формуле

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{2\pi(n^2 + 2)^2 \cdot (\alpha_{\parallel c} - \alpha_{\perp c})}{9\pi V_c}$$

дает значение ДЛП для ПП кристалла со 100%-ной степенью кристалличности $\Delta n = 0,05$.

Полученные значения показателя преломления и ДЛП хорошо согласуются с экспериментальными данными для пленок ПП [6]. Нами экспериментально изменено ДЛП волокон из ПП в зависимости от величины степени вытяжки λ . Вытяжку волокон проводили при 150° . При этом получили следующее соответствие между λ и Δn :

$\lambda, \%$	250	350	400	500
$\Delta n \cdot 10^3$	25,1	28,2	29,7	30,1

Как видно из этих данных, ДЛП находится в пределах расчетного значения, равного $50 \cdot 10^{-6}$. Измерение диамагнитной анизотропии волокон при $\lambda=700\%$ дает значение $\Delta\chi=-1,53 \cdot 10^{-6}$, что значительно больше максимальной величины анизотропии, вытекающей из данных по поляризуемости по Банну и Добине. При пересчете на 100%-ную кристалличность величина магнитной анизотропии должна быть равна $\Delta\chi=-2,7 \cdot 10^{-6}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Селевуд П. Магнетохимия. 2-е перераб. и доп. изд. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 457.
2. Krishnan K. S., Banerjee S. Phil. Trans. Roy. Soc. A, 1935, v. 234, № 739, p. 265.
3. Krishnan K. S., Mookherji A. Phys. Rev., 1936, v. 50, № 1, p. 860.
4. Denbigh K. G. Trans. Faraday Soc., 1940, v. 36, № 233, p. 936.
5. Bunn C. W., Daubeny R. Trans. Faraday Soc., 1954, v. 50, № 383, p. 1173.
6. Keedy D. A., Powers J., Stein R. S. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, № 11, p. 1911.
7. Natta G., Corradini P., Cesari M. Rend. accad. nazl. lincei, 1956, v. 8, № 21, p. 365.
8. Padden F. J., Keith H. D. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, № 10, p. 1479.
9. Wilchinsky Z. W. In: Meeting of the North Jersey section. New Jersey: Amer. Chem. Soc., 1959.
10. Kirkwood J. G. Phys. zeit., 1932, v. 33, № 1, p. 57.
11. Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. М.: Физматгиз, 1961, с. 231.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
2.II.1982

METHOD OF THE STUDY OF DIAMAGNETIC ANISOTROPY OF POLYPROPYLENE FIBERS

Fedotov S. I., Zelenev Yu. V., Fedotov I. P., Volkov Yu. A.

Summary

The results of the study of birefringence are compared with the data about the diamagnetic anisotropy of PP fibers. The values of birefringence and of refraction index calculated from the diamagnetic anisotropy are shown to be in better agreement with experimental data, than the values of these characteristics calculated from the values of polarizabilities of -C-C- bonds.

УДК 541.64:547.315.2:543.544

МЕТОДИКА АНАЛИЗА ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАММ ПОЛИМЕРОВ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Швецов О. Е., Каневский И. М., Жукова Т. Д.

Разработаны методы анализа хроматограмм полимеров ГПХ позволяющие по зависимости $\ln(H/M^{K+2}) \sim M$ определить параметр K в распределении Шульца и определить среднечисленные M_n , необходимые для исследований механизма полимеризации. Показано, что в сочетании с кинетическими данными анализ ММР из ГПХ сополимеров изопрена и акрилонитрила при радикальной сополимеризации в массе позволил однозначно сделать вывод о протекании квадратичного обрыва макрорадикалов практически только диспропорционированием.

В настоящее время гель-проникающая хроматография полимеров стала довольно доступным методом исследования ММР различных полимеров. Однако широкие возможности метода большинство авторов применяют далеко не полно: как правило, из хроматограмм определяют лишь среднечисленную (M_n), средневесовую (M_w), молекулярные массы и коэффициент полидисперсности $\bar{n} = M_w/M_n$. Между тем, в сочетании с результатами кинетических исследований анализ данных ГПХ позволяет сделать выводы о механизме полимеризации, в частности, о характере обрыва растворящих полимерных цепей.

Связь гель-хроматограммы с дифференциальными функциями ММР. Известно [1], что гель-хроматограмма показывает, какая масса введенного полимера имеет данный объем элюирования V

$$dm = kH(V)dV, \quad (1)$$

где $H(V)$ — ордината хроматограммы, dm — масса полимера с объемом элюирования от V до $V+dV$, k — постоянная прибора, m — масса полимера, введенного в хроматографическую колонку.