

связей природной целлюлозы, носит термофлуктуационный характер. Этот вывод распространяется и на гидратцеллюлозу с нормальным строением, если она не подвергалась «закалке».

ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н., Нарзуллаев Б. Н. Ж. техн. физики, 1953, т. 23, вып. 10, с. 1678.
2. Журков С. Н. Физика твердого тела, 1980, т. 22, вып. 11, с. 3344
3. Регель В. Р. Механика полимеров, 1971, № 1, с. 98.
4. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 391.
5. Шерматов М., Султанов У., Куксенко В. С., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1613.
6. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред. Киев: Наукова думка, 1975. 206 с.
7. Козлов П. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 5, с. 660.
8. Иванов Ю. М. Лесной журнал, 1972, № 4, с. 76.
9. Иванов Ю. М. Лесной журнал, 1975, № 5, с. 90.
10. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 119.
11. Журков С. Н., Абасов С. А. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 450.
12. Любощиц М. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Минск: Белорусс. политехн. ин-т, 1950. 316 с.
13. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 585.
14. Ramiah M. V., Goring D. A. I. J. Polymer Sci. C, 1965, № 11, p. 27.
15. Журков С. Н., Егоров Е. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 5, с. 1155.
16. Берштейн В. А., Егорова Л. М. Механика полимеров, 1977, № 5, с. 854.
17. Иванов Ю. М. В кн.: Пластификация и модификация древесины. Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1970, с. 17.
18. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972, с. 59.

Центральный научно-исследовательский
институт строительных конструкций
им. В. А. Кучеренко

Поступила в редакцию
11.XII.1981

УДК 541.64:539.199

СВЯЗЬ КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ И МОРФОЛОГИИ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА

Озерецковский Б. В.

Надмолекулярные структуры полимеров изучают в настоящее время в основном электронно-микроскопическими методами. Известно, что надмолекулярная структура полимеров и конформация макромолекул зависят от температуры, скорости охлаждения, концентрации растворителя, условий полимеризации. Поэтому можно предположить, что образование той или иной надмолекулярной структуры вызвано в первую очередь изменением конформации полимерной цепи и межмолекулярных взаимодействий в этих условиях. Общую задачу можно сформулировать следующим образом: описать определенную надмолекулярную структуру полимера параметрами, характеризующими конформацию цепи (частота колебательных спектров, интенсивности полос поглощения и др.) и межмолекулярное взаимодействие. Если электронно-микроскопические методы позволяют только констатировать наличие тех или иных морфологических форм, то решение этой задачи поможет более полно понять механизм и причины возникновения большого многообразия надмолекулярных структур полимеров.

Данная работа посвящена сопоставлению конформации ПОМ, полученного в определенных условиях, с возникающей в этих же условиях морфологией полимера. Выбор объекта исследования обусловлен тем, что конформация макромолекулы ПОМ в кристалле известна. Сделано отнесение всех полос поглощения атомных групп [1–4] и детально изучены

условия образования различных надмолекулярных структур: сферолитов, эдритов, кристаллов [5]. Сферолиты и эдриты можно получить как при кристаллизации расплава, так и из раствора. Ниже приведены ИК-спектры образцов ПОМ, полученных в режимах сферолитной и эдритной кристаллизации из расплава и раствора. Наиболее чувствительной к конформационным изменениям цепи является область колебательных частот макромолекулы $700-1400 \text{ см}^{-1}$, поэтому мы будем рассматривать только этот участок спектра. ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UR-20.

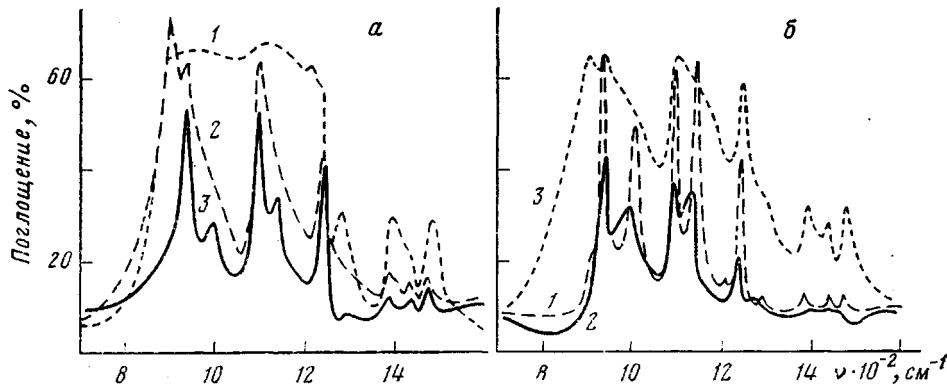


Рис. 1. ИК-спектры образцов ПОМ из расплава (а) и раствора (б): а – расплав при 190° (1), сферолитная кристаллизация (2), эдритная кристаллизация (3); б – 1%-ный раствор в ДМФ при 20° (1), пленка суспензии эдритов из 1%-ного раствора (2), сферолитная кристаллизация из 10%-ного раствора (3)

Конформация цепи ПОМ, полученного в расплаве в режимах сферолитной и эдритной кристаллизации. Как видно из рис. 1, а спектр расплава ПОМ при 190° имеет широкое интенсивное поглощение в области $903-1240 \text{ см}^{-1}$, которое представляет собой огибающую нескольких полос. Полосы деформационных колебаний $455, 634, 1390$, плечо $1430, 1483 \text{ см}^{-1}$, а также валентных колебаний СН-групп $2798, 2925, 2983 \text{ см}^{-1}$ в расплаве выглядят широкими и меньшей интенсивности, чем в спектре отверженных образцов.

Быстрое охлаждение тонкой расплавленной пленки ПОМ ($\sim 40 \text{ мк}$) приводит, согласно данным работы [5], к сферолитной кристаллизации. ИК-спектр этого образца в области колебательных частот макромолекулы имеет интенсивные полосы поглощения $903, 938, 1097$ и 1238 см^{-1} (рис. 1, а). Полный спектр сферолитного образца, который совпадает с опубликованной в литературе тригональной модификацией ПОМ [2, 4, 6], приведен в таблице. Очень медленное охлаждение пленки ($\sim 20 \text{ мк}$) расплава приводит преимущественно к эдридной кристаллизации [5]. В области спектра, чувствительной к конформационным изменениям макромолекулы, наблюдаются существенные изменения: полоса 903 см^{-1} отсутствует, появляются интенсивные полосы 997 и 1135 см^{-1} (рис. 1, а).

Таким образом, кристаллизация расплава ПОМ в режимах образования различных морфологических форм сопровождается и различными колебательными спектрами: $903, 938, 1097, 1238 \text{ см}^{-1}$ (условия сферолитной кристаллизации) и $938, 997, 1098, 1135, 1238 \text{ см}^{-1}$ (условия эдритной кристаллизации). Интенсивность полос $938, 1098, 1238 \text{ см}^{-1}$ в последнем случае несколько возрастает. Эти изменения в области колебательных частот связаны с различной конформацией макромолекул. Как отмечалось выше, вид колебательного спектра расплава (широкое интенсивное поглощение в области $903-1240 \text{ см}^{-1}$) дает основание предполагать, что расплав ПОМ представляет собой набор спиральных конформаций или нарушенных спи-

ральных участков полимерных цепей. В зависимости от условий кристаллизации расплава стабилизируется преимущественно одна конформация цепи, которая в дальнейшем при данных условиях формирует определенную надмолекулярную структуру.

Конформация цепи ПОМ, полученного в растворе в режимах эдритной и сферолитной кристаллизации. Нами был приготовлен 1%-ный раствор ПОМ в ДМФ при 150°, последующее медленное охлаждение раствора приводит к кристаллизации полимера. Спектр ПОМ, полученного в этих условиях и находящегося непосредственно в ДМФ при 20°, представлен на

ИК-спектры ПОМ в условиях образования различных морфологических форм (волновые числа, см⁻¹)*

Расчет	Расплав	Полимер в ДМФ	Кристаллизация в условиях образования		
			сферолитов	эдритов	спиральной формы
2979	2983 с	2989 с	2984 с	2980 сп	—
2919	2925 с	2927 с	2923 с	2960 сп 2923 с	2960 пл 2928 сп
—	—	—	—	2860 сл	2880 пл
2790	2798 сп	2797 сп	2796 сп	—	2800 сл
1486	1483 сп	1473 сл	1470 сп	—	1453 сл
1418	1430 пл	1435 сл	1430 сп	1430 сл	1400 сл
1409	1390 сп	1385 сл	1382 сп	1380 сл	1365 сл
1303	1283 сл	1283 сл	1290 сл	1270 сл	1280 сл
1224	Сильное поглощение	1240 о. с	1238 с	1238 с	1240 сл
—	1240–903	1205 сл	—	—	—
1137	То же	1150 о. с	—	1135 с	1118 с
1110	»	1098 о. с	1097 о. с	1098 о. с	—
1077	»	1015 о. с	—	997 с	1032 с
—	»	—	—	—	990 с
—	»	—	—	—	970 пл
956	»	940 о. с	938 о. с	940 о. с	940 с
928	»	—	903 о. с	—	—
—	»	—	—	—	855 сл
649	634 сп	635 сп	632 сп	630 сл	—
466	455 сл	460 сп	456 сп	460 сл	—

* Интенсивность полосы поглощения в относительных единицах: пл — плечо, сл — слабая, сп — средняя, с — сильная, о. с — очень сильная.

рис. 1, б. Наличие сильных полос поглощения 1015 и 1150 см⁻¹, отсутствие полосы 903 см⁻¹ и значительное ослабление полосы 1238 см⁻¹ существенно отличает спектр полимера в растворе от обычного ПОМ тригональной модификации (таблица).

Известно [5], что медленное охлаждение разбавленного раствора ПОМ приводит к эдритной кристаллизации. Спектр пленки, полученной высушиванием при комнатной температуре 1%-ного полимерного раствора, приведен на рис. 1, б. Как видно из рисунка, образцы ПОМ, полученного в условиях эдритной кристаллизации, имеют сильные полосы 997 и 1135 см⁻¹, полоса 903 см⁻¹ отсутствует, т. е. спектр совпадает со спектром ПОМ при эдритной кристаллизации расплава полимера. Выше показано, что ПОМ, полученный кристаллизацией 1%-ного раствора и находящийся непосредственно в ДМФ, имеет сильные полосы 1015 и 1150 см⁻¹. Удаление растворителя приводит к появлению полос 997 и 1135 см⁻¹. Сдвиг частот 1015→997 см⁻¹ и 1150→1135 см⁻¹ указывает, что параметры спирали макромолекулы несколько изменяются при удалении растворителя.

Сферолитная структура ПОМ образуется в полимерных растворах большой концентрации при удалении растворителя [5]. 10%-ный раствор полимера в ДМФ при 150° был охлажден и подвергнут вакуумной сушке

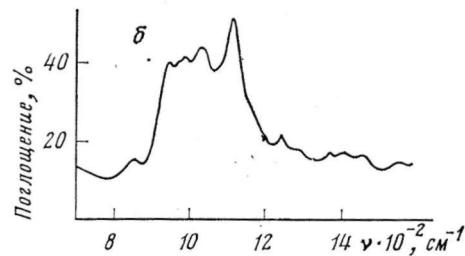
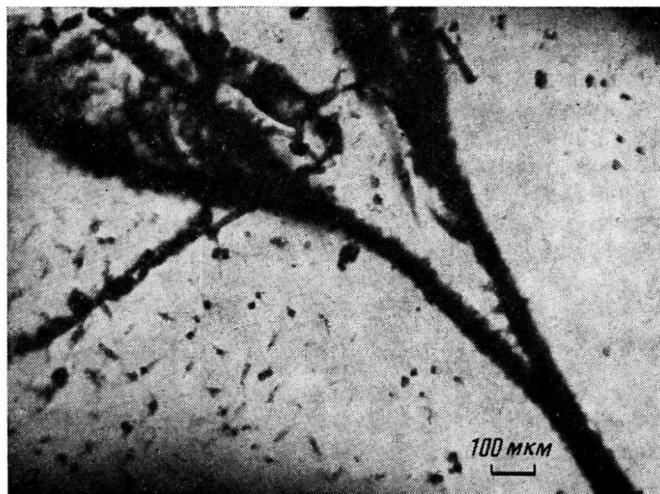


Рис. 2. Микрофотография (а) и ИК-спектры (б) вытянутой (спиральной) формы ПОМ

при комнатной температуре. Из рис. 1, б видно, что этот образец ПОМ имеет сильные полосы поглощения в области $903, 938, 1097, 1238 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, кристаллизация ПОМ в растворе в режимах образования различных морфологических форм сопровождается, как и в случае кристаллизации расплава, изменением колебательного спектра: $903, 938, 1097, 1238 \text{ см}^{-1}$ (режим сферолитной кристаллизации в растворе) и $940, 997, 1098, 1135 \text{ см}^{-1}$ (условия эдритной кристаллизации в растворе).

Таким образом, изменение условий кристаллизации приводит к изменению строения полимерных цепей, которые впоследствии образуют надмолекулярную структуру (морфологическую форму), соответствующую этим условиям. Иными словами, существует возможность спектральной характеристики определенной морфологической формы ПОМ. Ранее предлагали для полимерной цепи ПОМ различные типы спиралей 29₁₆, 9₄, 9₅. Наше данные свидетельствуют о том, что параметры спирали несколько изменяются в зависимости от условий существования макромолекул полимера. Изменение строения цепи ПОМ оказывает в дальнейшем влияние на надмолекулярную структуру.

Конформация цепи ПОМ, полученного в вязкой среде. В предыдущих разделах рассмотрены конформации цепей ПОМ, полученного в условиях образования хорошо изученных морфологических форм (сферолиты, эдриты). Полимеризация триоксана в вязкой среде полимеризата метилметакрилата [7] приводит к образованию вытянутой формы ПОМ (рис. 2, а). На крупных образованиях (отдельные экземпляры достигают 20–30 мм при толщине 0,3 мм) хорошо видно, что они имеют спиральную форму. Дифракционная картина спиральной формы свидетельствует о том, что она состоит из поликристаллических образований.

На рис. 2, б представлен ИК-спектр спиральной формы ПОМ. В кон-

формационно-чувствительной области спектра наблюдаются сильные изменения: полоса 903 см⁻¹ отсутствует, полоса 1240 см⁻¹ очень слабая, появляется дополнительное поглощение 970 (плечо), 990, 1032, 1118 см⁻¹. Таким образом, получение ПОМ в вязкой среде существенно изменяет конформацию цепи, и это в свою очередь приводит к фибрillярной надмолекулярной структуре — спиральной форме ПОМ.

Следует отметить, что широкий конформационный набор в полимере вызван тем, что его формирование происходит в условиях, далеких от равновесия, что приводит к образованию диссипативной системы. В связи с этим любая морфологическая форма полимера (разумеется, кроме монокристалла) имеет конформационный набор, однако, характерный для определенной морфологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tadokoro H., Yasumoto T., Murahashi S., Nitta I. J. Polymer Sci., 1960, v. 44, № 5, p. 266.
2. Carazzolo G. A. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 5, p. 1573.
3. Tadokoro H., Kobayashi M., Kawaguchi Y., Kobayashi A., Murahashi S. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 3, p. 703.
4. Novak A., Whalley E. Trans. Faraday Soc., 1959, v. 55, № 9, p. 1484.
5. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. М.: Химия, 1968.
6. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
7. Озерковский Б. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 4, с. 698.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
21.XII.1981

УДК 541.64:532.72

АНОМАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ ФИКА

Миркин М. А.

Принято считать, что в большинстве полимеров отклонение от закона Фика возникает вследствие конечных скоростей структурных изменений под влиянием напряжений, возникающих до и во время сорбции и диффузии. В подобных случаях коэффициент диффузии зависит не только от концентрации, но и от времени. Растворимость ограничивается значительными, медленно релаксирующими напряжениями, особенно при повышенном гидростатическом давлении, противодействующему процессу сорбции.

Для полимерных материалов характерен широкий спектр времен релаксации напряжений, обусловленный различными модами. Суммарный процесс водопоглощения отражает релаксационные изменения структуры, происходящие в пределах шкалы времени, определяемой температурой, гидростатическим давлением и свойствами системы полимер — сорбат.

Для нормальной фиковской кривой, наблюдавшейся при малых градиентах концентрации диффундирующего вещества, перепадах температур и давлений временная характеристика водопоглощения q удовлетворяет линейному дифференциальному уравнению первого порядка. Решением такого уравнения при постоянных начальных условиях является зависимость, не имеющая точки перегиба. Об этом свидетельствует первая производная по времени — положительная, убывающая на всем интервале изменения τ .

Для описания аномальной кривой, имеющей точку перегиба, воспользуемся следующим дифференциальным уравнением кинетики сорбции

$$\frac{dq}{d\tau} = \gamma(q_p - q) + \varphi(\tau)(q_p - q), \quad (1)$$