

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XXV

1983

№ 9

### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:532.78:539.199

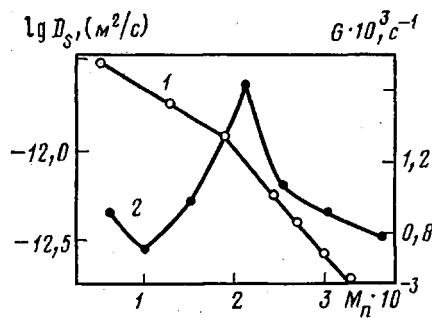
### ВЗАИМОСВЯЗЬ СКОРОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ТРАНСЛЯЦИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ

*Гиматдинов Р.С., Смирнов В.С.*

При исследовании изотермической кристаллизации и трансляционной подвижности молекул полиэфиров нами обнаружена не отмечавшаяся ранее взаимосвязь между скоростью кристаллизации и характером зависимости трансляционной подвижности макромолекул в аморфной фазе от ММ.

На рисунке представлены определенные импульсным методом ЯМР зависимости коэффициента самодиффузии  $D_s$  и скорости кристаллизации  $G$ , выраженной через полупериод, от ММ для типичного кристаллизующегося полиэфира — полиэтиленгликольадипината. Как видно, перегиб на зависимости  $\lg D_s$  от  $\lg M_n$  происходит практически в той же области молекулярных масс  $M_n^*$ , называемых критическими, в которой наблюдается максимальная скорость кристаллизации. При этом для  $M_n > M_n^*$  зависимость  $D_s(M_n)$  описывается формулой степенного  $D_s \sim M_n^{-2}$ , а величина большого периода (получаемая из данных по малоугловому рентгеновскому рассеянию) практически перестает зависеть от  $M_n$  и в изученном интервале температур кристаллизации остается приблизительно равной длине вытянутой макромолекулы, соответствующей  $M_n^*$  ( $\sim 0,01$  мкм). В то же время показатель степени в уравнении Аврами  $n$  изменяется скачком от 6 (при  $M_n < M_n^*$ ) до 3,5 (при  $M_n > M_n^*$ ).

Обнаруженную взаимосвязь между характером зависимости скорости кристаллизации и трансляционной подвижности от  $M_n$  можно объяснить в рамках модели образования зацеплений между полимерными цепями при достижении критической ММ. Как известно, представление о возможности образования зацеплений позволяет объяснить перегиб на зависимости  $\lg D_s$  от  $\lg M_n$ . Ограничение свободы движения макромолекул при образовании зацеплений приводит к уменьшению критической свободной энергии образования стабильного зародыша кристаллизации  $\Delta F^*$ . В результате при  $M_n > M_n^*$  резко возрастает скорость кристаллизации, связанная с  $\Delta F^*$  соотношением  $G \sim \exp[-(\Delta F^* + E_b)/kT]$ . Совместный учет в урав-



Зависимости коэффициента самодиффузии  $D_s$  при  $60^\circ$  (1) и скорости кристаллизации полиэтиленгликольадипината из расплава при переохлаждении на  $30^\circ$  (2) от ММ

нении для валовой скорости кристаллизации происходящего в результате образования зацеплений уменьшения свободной энергии нуклеации  $\Delta F^*$  и увеличения с ростом ММ энергии активации процесса диффузии  $E_a$  позволяет описать наблюдаемую зависимость скорости кристаллизации от  $M_n$ .

Казанский государственный  
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило в редакцию  
23.VI.1982

УДК 541(127+64)

## КИНЕТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ СОРБЦИИ ИОНОМЕРАМИ

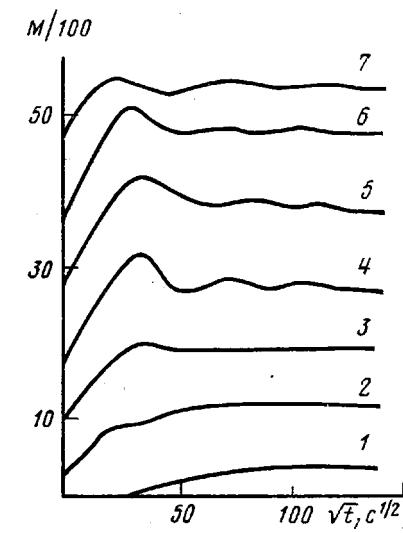
*Любимова В. А., Щеголев С. Ю., Ельяшевич Г. К.,  
Френкель С. Я.*

Как известно [1], иономеры проявляют необычное динамическое поведение в связи с тем, что присущие им времена релаксации сопоставимы со временем эксперимента. Особенности поведения иономеров определяются взаимодействиями между солевыми группами. Эти взаимодействия при определенных условиях приводят к образованию агрегатов солевых

групп, действующих подобно поперечным связям. Однако время жизни таких межцепочных контактов конечно. Плотность флюктуационной сетки солевых связей изменяется в зависимости от состава полимерной цепи и концентрации растворителя, который влияет на подвижность цепи.

Нами была исследована кинетика дифференциальной сорбции паров толуола и ТГФ статистическими сополимерами стирола и акриловой кислоты (3,8 мол. %) с различной степенью нейтрализации (0–100%) при 20°.

Иономеры были получены по известной методике [2]. Исследовали пленки толщиной ~100 мкм, полученные испарением раствора из 2%-ного раствора в ТГФ при комнатной температуре с последующей сушкой до постоянного веса. Пленки отжигали при 150° в течение 4 ч при давлении  $10^{-3}$  тор с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Методами низкотемпературной сорбции азота и ртутной пирометрии установлено отсутствие пор в пленках. Сорбционные эксперименты проводили на весах Мак-Бена в высоковакуумной сорбционной установке. Диффузионную ячейку термостатировали с точностью  $\pm 0,05^\circ$ , а всю сорбционную установку — с точностью  $\pm 0,3^\circ$ . Чувствительность кварцевой спирали составляла 0,7 мм/мд. Все измерения проводили в изобарно-изотермических условиях.



Изменение содержания  $M$  толуола (выраженного в г на 100 г полимера) в сополимере стирола с акрилатом натрия во времени  $t$  при 20° и различных инкрементах относительного давления: 0–0,72 (1), 0,72–0,75 (2), 0,75–0,80 (3), 0,80–0,83 (4), 0,83–0,86 (5), 0,86–0,90 (6), 0,90–0,93 (7)

При определенных концентрациях толуола в пленке на кинетических кривых сорбции наблюдаются экстремумы (рисунок), т. е. система приходит в равновесие, последовательно «выбрасывая» и поглощая раствори-