

ется уравнением $\eta = Kc^n$. Коэффициенты K и n этого уравнения изменяются при переходе от одной прямолинейной зависимости к другой и зависят от концентрации соли c_c следующим образом: $n = AC_c^m$; $\lg K = BC_c - D$, где A, B, D и m — эмпирические константы. В изученном интервале конверсий зависимость η от концентрации соли и полимера описывается системой двух уравнений

$$\begin{aligned}\lg \eta &= (0,034c_c + 0,42)\lg c + 0,018c_c - 2,16 \\ \lg \eta &= (0,05c_c + 0,97)\lg c + 0,015c_c - 2,66\end{aligned}$$

Отклонение расчетных данных от экспериментальных составляет $\sim 10\%$. Наряду с исследованием изменения вязкости в процессе полимеризации АН в средах с разной растворяющей способностью изучена зависимость деформации γ реакционных масс от времени t (рис. 3). До начала помутнения систем эта зависимость $\gamma(t)$ прямолинейна, реакционная масса течет с постоянной скоростью (рис. 3, кривая 1). Наступление фазового перехода приводит к потере текучести и появлению ярко выраженной высокоэластичности (рис. 3, кривая 2). Все перечисленные выше изменения, произошедшие в системе с момента фазового перехода, свидетельствуют о переходе раствора в студень.

Таким образом, впервые показано, что в отличие от ранее рассмотренных полимеризующихся систем [3] выделение полимерной фазы на определенной конверсии при полимеризации АН в водном растворе роданида натрия приводит к увеличению вязкости из-за застудневания реакционной системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yemelyanov D. N., Smetanina I. Ye., Vinogradov G. V. Rheol. Acta, 1982, v. 21, № 3, p. 280.
2. Лачинов М. Б., Королев Б. В., Древаль В. Е., Череп Е. И., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 22, № 9, с. 2220.
3. Malkin A. Ya., Kulichikhin S. G., Yemelyanov D. N., Smetanina L. Ye., Ryabokon N. V. Polymer, 1984, v. 25, № 6, p. 778.
4. Некрасов И. К., Кузовлева Р. В. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2607.
5. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 186.
6. Аналитический контроль производства синтетических волокон. М.: Химия, 1982, с. 186.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
3.VII.1985

УДК 541.64 : 543.422.23 : 547.841

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРА ТРИОКСАНА С ДИОКСОЛАНОМ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Слоним И. Я., Аршава Б. М., Урман Я. Г.,
Грузнов А. Г., Романов Л. М.

ПОМ и сополимеры триоксана с диоксоланом (СТД) применяются в технике в качестве конструкционных материалов [1]. Свойства ПОМ зависят от степени кристалличности, а СТД — и от состава и строения цепи. Для изучения гомо- и сополимеров формальдегида широко используется метод ЯМР. В частности, по спектрам ЯМР ^1H широких линий ПОМ была

определенена температурная зависимость динамической степени кристалличности ε_d [2], по спектрам ЯМР ^{13}C высокого разрешения растворов СТД установлена микроструктура цепи сополимера [3]. В данной работе использован метод ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле.

СТД получали сополимеризацией в массе при 76° в присутствии $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г $\text{BF}_3 \cdot \text{Bu}_2\text{O}$ в течение 60 мин с последующим удалением непрореагировавших мономеров. Показатель текучести расплава 6,0 г/10 мин при 190° . Из материала, стабилизированного прибавлением 0,5% Ирганокса 259 (производство фирмы «Циба Гейги») и 0,5% метиламина, методом литья под давлением изготавливали образцы в виде цилиндриков диаметром 6 и высотой 9 мм, плотно входящих в полость ротора для съемки спектров ЯМР. Такие же образцы изготавливали из дельрина 50 NC фирмы «Дюпон». ПОМ радиационной полимеризации [4] и параформ с содержанием формальдегида 98,6 вес.% (фирмы «Апольда», ГДР) в виде порошка набивали в ротор.

Спектры ЯМР ^{13}C снимали на спектрометре CXР-200 «Брукер» с мощной дипольной связью, кросс-поляризацией и вращением образца под магическим углом. Условия съемки спектров: частота 50,3 МГц; комнатная температура; напряженность высокочастотного поля на частотах резонанса протонов и углерода 1,2 и 4,8 мТл; длительность контакта спиновых систем ^1H и ^{13}C 1 мс; частота вращения ротора из дейтерированного ПММА 3 кГц; число накоплений 500–1000 с интервалом между циклами 5 с; ширина полосы 12 кГц. Значения интерферограммы отбирали в течение 100 мс, заносили в память объемом 24 Кбайта и перед фурье-преобразованием умножали на экспоненциальную функцию, отвечающую уширению линий на 10 Гц. Для разрешения близких пиков в спектре СТД использовали метод лоренц-гауссова сужения линий. Хим. сдвиги калибровали по сигналу СН в спектре адмантана при 29,2 м.д.

Для спектров с задержкой развязки использовали импульсную последовательность, описанную в работе [5], длительность задержки t_3 варьировали от 0,5 до 60 мкс. Число накоплений 64, остальные условия те же.

Спектры ЯМР ^{13}C 25%-ного раствора СТД в гидрате гексафторацетона снимали на частоте 22,63 МГц на ЯМР-спектрометре WH-90 «Брукер».

Спектры ЯМР ^{13}C . В согласии с литературными данными [6] в спектре образцов ПОМ имеется один пик шириной 2 м.д. с хим. сдвигом 89 м.д.

В спектре образца СТД (рис. 1) наблюдаются три пика: при 92,3 (a), 88 (b) и 68 м.д. (c); сравнение со спектрами раствора [3] позволяет отнести их к центральным звеньям триад ЭММ (a), МММ (b) и МЭМ (c), где М и Э обозначают метиленоксидные $-\text{CH}_2\text{O}-$ и этиленоксидные $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ звенья. Интенсивность сигнала триад ЭМЭ слишком мала: он заметен в спектре раствора, а в спектре высокого разрешения в твердом теле «тонет» в шумах. Сигнала последовательностей ЭЭ, который, как следует из спектра полиэтиленгликоля и расчета по аддитивной схеме, должен иметь хим. сдвиг 72–73 м.д., в спектре СТД нет.

Методом, описанным в работе [3], по спектру СТД рассчитано содержание диоксолана 11 вес.%. В загрузке при синтезе брали 14%, расчет по спектру раствора образца в гидрате гексафторацетона дает 13 вес.%.

Спектр показывает, что цепь СТД состоит из блоков метиленоксидных звеньев со средней длиной $l_m=21$, разделенных изолированными этиленоксидными звеньями.

Спектры высокого разрешения в твердом теле с задержкой развязки. Задержка развязки позволяет разделить вклады областей различной жесткости (динамической кристалличности) в суммарную интенсивность сигнала. Используется различие в интенсивности диполь-дипольного взаимодействия $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$. Перед отбором значений интерферограммы мощная дипольная развязка $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ на короткое время выключается. Во время этой задержки намагниченность ^{13}C в кристаллических областях спадает быстрее, чем в аморфных, так как вследствие молекулярного движения диполь-дипольное взаимодействие в аморфных областях ослаблено. Постоянная спада T_{dd} в кристаллических областях ПОМ составляет 17, а в аморфных 92 мкс [6]. Поэтому кривая зависимости логарифма отношения амплитуд сигнала в спектрах с задержкой и без задержки $\ln(A/A_0)$ от длительности задержки t_3 (рис. 2) состоит из двух участков с большим и малым наклоном. Экстраполируя второй участок на $t_3=0$, можно оце-

нить долю кристаллических областей. Эту величину закономерно рассматривать как аналог ε_d , определяемой по спектру ЯМР ^1H широких линий [7]. Полученные значения ε_d (%) для исследованных образцов составляют 94 для радиационного ПОМ, 89 для параформа, 82 для дельрина, 69 и 39 для СТД для сигнала триад МММ и МЭМ.

Полученные значения ε_d можно сравнить с данными других измерений. Для радиационного ПОМ метод широких линий дает $\varepsilon_d=99\%$, рентгенографический метод 98% [8]. В спектре ЯМР широких линий низкомолекулярного ПОМ интенсивность узкой компоненты мала [2], что свидетельствует о высокой степени кристалличности параформа. Для дельрина по спектру ЯМР широких линий при комнатной температуре

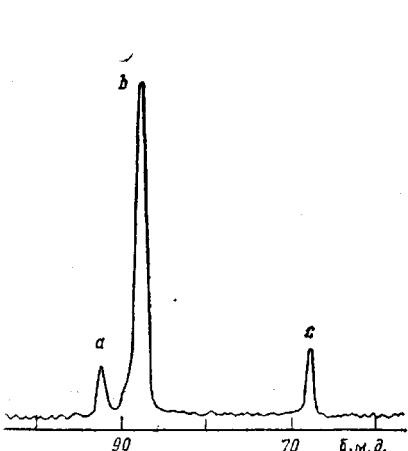


Рис. 1

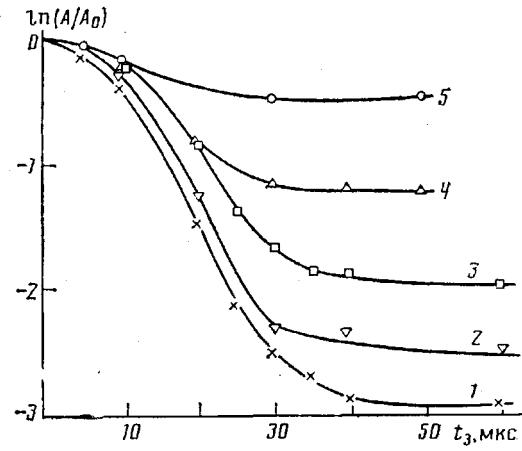


Рис. 2

Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле СТД. Искусственное сужение линий; 1000 накоплений с интервалом между циклами 5 с

Рис. 2. Зависимость относительной амплитуды сигнала ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле от длительности задержки t_3 для радиационного ПОМ (1), параформа (2), дельрина (3), триад МММ в СТД (4), триад МЭМ в СТД (5)

$\varepsilon_d=70\%$ [2], по измерениям времени T_{10} релаксации углерода во вращающейся системе координат $\varepsilon_d=70\pm 5\%$ [9]. Строгого количественного согласия между величинами степени кристалличности, полученными разными методами, ожидать нельзя, так как двухфазная модель частично-кристаллического полимера является лишь первым приближением [7], однако качественное согласие несомненно.

Наиболее интересна, на наш взгляд, существенная разница в спаде намагниченности CH_2 -групп метиленоксидных и этиленоксидных звеньев. Полученные результаты можно интерпретировать так, что в метиленоксидной цепи этиленоксидные звенья играют роль дефектов: участки цепи с этими звеньями входят преимущественно в области с меньшей упорядоченностью и большей подвижностью. Несмотря на малое содержание этиленоксидных звеньев, общая кристалличность сополимера значительно снижается.

Таким образом, метод ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле не только объединяет возможности ЯМР ^{13}C высокого разрешения в растворе и ЯМР ^1H широких линий в твердом теле, но дает новую информацию о связи между химическим строением макромолекулы и фазовой структурой полимера в блоке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М.: Химия, 1968, с. 269.
2. Урман Я. Г., Слоним И. Я., Коновалов А. Г. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 9, с. 1651.

3. Булаг А. Х., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Слоним И. Я., Грузнов А. Г., Романов Л. М., Орешенкова Т. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 17, № 6, с. 413.
4. Пат. 1292224 (Франция), 1962.
5. Opella S. J., Frey M. M. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, № 19, p. 5854.
6. Cholli A. L., Ritchey W. M., Koenig J. L. Spectroscop. Letters, 1983, v. 16, № 1, p. 21.
7. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966, с. 159.
8. Розенберг Б. А., Струков В. В., Слоним И. Я., Урман Я. Г., Казарян Л. Г., Ениколовая Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 12, с. 878.
9. Veeman W. S., Menger E. M., De Boer E. Macromolecules, 1979, v. 12, № 5, p. 924.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
3.VII.1985

УДК 541.64 : 539.2

СТРУКТУРА ВЫСОКОНАПЛНЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК — НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ УГЛЕВОДОРОД

Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Санчес Алексис,
Бакеев Н. Ф.

Ранее было показано, что холодная вытяжка полимеров, содержащих различные низкомолекулярные добавки, во многих случаях приводит к молекулярной ориентации как высокомолекулярного, так и низкомолекулярного компонентов [1, 2]. Такая совместная ориентация наблюдается как для кристаллических [3], так и стеклообразных полимеров [4]. Механизм возникновения таких структур пока во многом не ясен и не одинаков в различных случаях. Решение вопроса о структуре таких систем затрудняется из-за сложной надмолекулярной структуры исходных кристаллических и стеклообразных полимеров, играющих роль матриц. С этой точки зрения весьма перспективно изучение структуры двойных композитов, в которых полимерной матрицей служат каучукообразные полимеры, структура которых в настоящее время достаточно охарактеризована. Введение низкомолекулярных добавок в этом случае можно осуществить в процессе набухания — хорошо изученного явления.

Цель данной работы — исследование структуры и структурных перестроек высоконаполненных композитов НК — низкомолекулярный углеводород, получаемых набуханием НК с последующей кристаллизацией углеводорода непосредственно в полимерной матрице.

В работе использовали пленки из спитого НК толщиной 0,5 и 1 мм. В качестве спивающего агента использовали перекись дикумила, продолжительность сшивания 50 мин при 150°.

Набухание образцов НК проводили в расплаве α -октадекана при 50°, либо в свободном состоянии, либо в зажимах растягивающего устройства. Затем образцы охлаждали ниже температуры кристаллизации α -октадекана и после очистки их поверхности определяли степень набухания весовым способом. Содержание α -октадекана в образцах НК контролировали также по отмыкке октадекана гептаном.

Деформацию набухших или исходных образцов проводили с помощью ручных подвижных зажимов. Образцы вырубали в виде двусторонних лопаточек с рабочей частью длиной 10 и шириной 4,2 мм.

Широкоугловые рентгенограммы получали на установке УРС-55 при комнатной температуре по стандартной методике.

В работе использовали реактивы квалификации х.ч. и ч.д.а. без дополнительной очистки.

Получаемые в данной работе композиции НК — низкомолекулярный углеводород (α -октадекан) существенно отличаются от композиций, рассмотренных в работах [1, 2]. Главное отличие заключается в том, что НК