

Таким образом, полученные данные показывают, что взаимодействие бис-хлорформиатов диолов с N,N'-бис-тристетилсилированными диаминами в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе — перспективный метод синтеза высокомолекулярных ПУ.

Все растворители и реагенты очищали по стандартным методикам. БХФБ получали согласно работе [5] взаимодействием диола с избытком фосгена в среде ТГФ. Продукт дважды перегоняли в вакууме (70–72°/133 Па). ТМС синтезировали согласно работе [6] взаимодействием ГМДА с триметилхлорсиланом в среде сухого бензола в присутствии триэтиламина. Продукт дважды перегоняли в вакууме (103–105/133 Па).

Поликонденсацию проводили под аргоном при эквимольном соотношении мономеров (по 0,6 моль/л). После добавления всего количества БХФБ перемешивание продолжали при 20° в течение 5–6 ч и реакционный раствор оставляли на ночь. Полимер выделяли выливанием реакционного раствора в холодную воду, где он выпадает в виде порошка, либо в виде каучукоподобной массы. Полимеры отфильтровывали, тщательно промывали водой, ацетоном и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Пленки поливали из 10%-ных растворов в трифторэтаноле на гидрофобизированную диметилдихлорсиланом стеклянную поверхность и растворитель удаляли при комнатной температуре. Пленки окончательно досушивали при 140–150° в течение 2 ч.

ИК-спектры полимеров снимали в виде пленок, нанесенных на пластинки NaCl из растворов в трифторэтаноле. Вязкость ПУ определяли в M-крезоле при 25°, $c=0,5$ г/дл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морган Л. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970.
2. Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Нагиев З. М., Урман Я. Г., Алексеева С. Г., Слоним И. Я. Makromolek. Chem., 1983, v. 184, № 2, p. 235.
3. Катсарашвили Р. Д., Харадзе Д. Р., Япаридзе Н. Ш., Омидзе Т. Н., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Makromolek. Chem., 1985, v. 186, № 5, p. 939.
4. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. Р., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1984, т. 10, № 2, с. 156.
5. Стилл Дж. К., Кемпбелл Т. В. Мономеры для поликонденсации/Под ред. Коршака В. В. М.: Мир, 1976.
6. Востоков И. А., Дергунов Ю. И. В кн.: Тр. по химии и хим. технологий. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1975, т. 44, № 1, с. 31.

Институт физиологии
АН ГССР

Поступила в редакцию
4.VII.1985

УДК 541.64 : 536.7

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРИСТИК НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЕТИЛЕНА ПРИ ОТЖИГЕ

Ширина Н. Г., Зубов Ю. А., Костромина С. В.

Известно, что в ПТФЭ между стеклованием (при ~200 К) [1] и плавлением (при 600 К) [2] имеется несколько вторичных релаксационных переходов, которые связаны с изменением характера молекулярного движения. С помощью диэлектрических измерений, механических динамических испытаний и метода ЯМР при комнатной температуре был выявлен релаксационный переход, который в литературе часто называют β -релаксацией, а в области 393–403 К — α -переход [3–7]. Кроме того, в области предплавления при 560–590 К обнаружено увеличение внутреннего трения и падение динамического модуля [4, 6], что также свидетельствует о релаксационном процессе.

Все авторы однозначно связывают β -переход с движением макромолекул в кристаллической фазе. Прямые структурные и теплофизические измерения указывают на то, что β -релаксация накладывается на фазовые превращения первого рода, которые происходят при 292 и 303 К [8, 9].

Данные, касающиеся α -перехода, противоречивы: в различных работах его относят к аморфным [4, 10, 11], кристаллическим [12] и паракристаллическим областям [5]; в работе [13] предполагают, что α -переход затрагивает и кристаллические и аморфные области.

Переход вблизи температуры плавления связывают с усилением движения молекул в кристаллических областях (начало плавления) [6].

Температурное поведение кристаллической решетки ориентированного ПТФЭ при 298–598 К было исследовано в работе [14]. Цель настоящей работы — исследовать с помощью рентгеновской дифракции под больши-

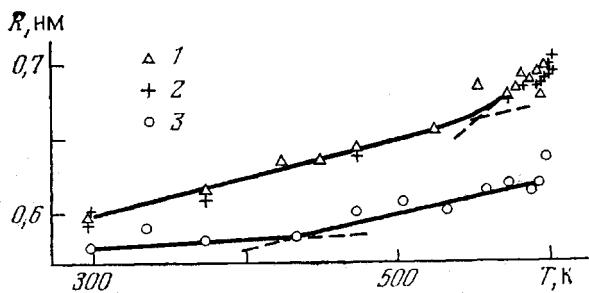


Рис. 1. Температурные зависимости межцепного расстояния R в некристаллических областях для аморфной (1) и паракристаллической фаз (3), а также для изотропных образцов (2)

ми углами поведение аморфной и паракристаллической областей в том же интервале температур 298–598 К и попытаться объяснить его с единых позиций — с точки зрения молекулярного движения.

Объектом исследования служили образцы ПТФЭ Ф-4Д с кратностью растяжения 2. Приготовление образцов и методика измерений описаны в работах [15, 16].

Для характеристики некристаллических областей использовали межцепное расстояние R , определяемое по формуле $R = \frac{\lambda}{1,8 \sin \theta}$, где θ — положение максимума

ма аморфного или паракристаллического гало [17], а также линейный коэффициент теплового расширения $\alpha_R = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT}$, полученный путем графического дифференцирования зависимости $R(T)$.

На рис. 1 показаны температурные зависимости межцепного расстояния R в некристаллических областях, снятые в экваториальном (перпендикулярно оси растяжения) направлении $R_{экв}$ и в меридиональном (параллельно оси растяжения) направлении $R_{мер}$. На этом же рисунке приведена также зависимость $R(T)$ для неориентированных образцов. Как видно, значения $R_{экв}$ меньше, чем для неориентированного образца. Следовательно, в экваториальном направлении макромолекулы в аморфных областях упакованы более плотно, чем в меридиональном направлении. Аналогичное явление наблюдали в ориентированном ПЭ в работе [18]. По-видимому, это связано с ориентацией макромолекул аморфной фазы в направлении оси растяжения. Ориентированные макромолекулы аморфной фазы и составляют паракристаллическую фазу, которую будем описывать с помощью $R_{экв}$. Отжиг паракристаллической фазы исследован в работе [16].

Кривая $R_{мер}(T)$ совпадает с зависимостью $R(T)$ для неориентированных образцов и, следовательно, является характеристикой изотропной аморфной фазы. Как видно из рис. 1, $R_{экв}$ и $R_{мер}$ отличаются друг от друга не только по величине, но имеют также различные температуры измене-

ния наклона: для $R^{\text{экв}}$ эта температура составляет 433 К, для $R^{\text{мер}}$ 553 К.

Особенно наглядно это видно на графиках $\alpha_R^{\text{экв}}$ и $\alpha_R^{\text{мер}}$ (рис. 2): $\alpha_R^{\text{экв}}$ растет в области 393–448 К, а $\alpha_R^{\text{мер}}$ — при 513–568 К. За пределами указанных температурных интервалов значения α_R практически не изменяются. Эти температурные интервалы характеризуются также изменениями кристаллической решетки. На рис. 3 представлена температурная зависимость плотности кристаллической ячейки $\rho(T)$. Значения объема ячейки взяты из работы [14]. Из графика видно, что в интересующей нас области температур 298–598 К имеются три точки изменения наклона: 303, 378 и 538 К. Как уже отмечалось, переход при 303 К обусловлен движением макромолекул в кристаллической фазе. Из рис. 3 следует, что

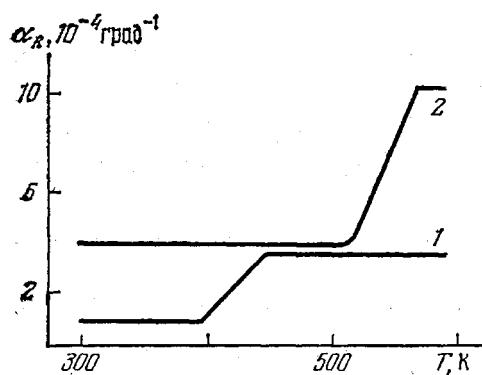


Рис. 2

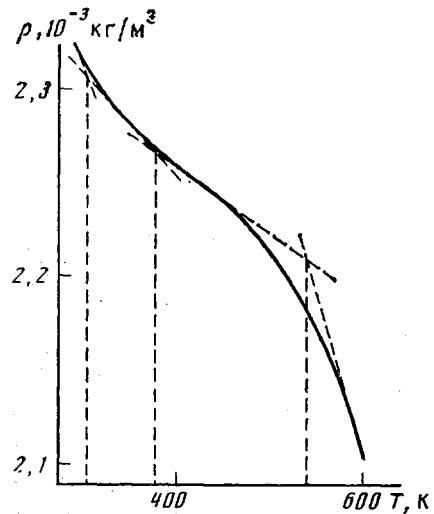


Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости линейных коэффициентов расширения α_R междуцентного расстояния в паракристаллической (1) и аморфной фазе (2)

Рис. 3. Температурная зависимость плотности кристаллической ячейки ориентированного ПТФЭ ρ

два других перехода, отмеченные по изменению R (рис. 1), связаны также и с кристаллической фазой. Что касается высокотемпературного перехода, то, по нашим данным, область предплавления характеризуется ростом поперечного параметра кристаллической ячейки a [14] и увеличением линейного коэффициента теплового расширения аморфных областей $\alpha_R^{\text{мер}}$ в области 513–568 К. Следовательно, в предплавлении происходит усиление движения макромолекул и в кристаллических, и в аморфных областях.

Рассмотрим α -переход. Область роста $R^{\text{экв}}$ совпадает с областью уменьшения продольного параметра кристаллической ячейки c [14]. Сопоставление $R^{\text{экв}}$ с c служит доказательством справедливости сделанного предположения об ориентации макромолекул паракристаллической фазы в направлении оси растяжения. Кроме того, такое сопоставление позволяет сделать вывод о том, что увеличение $R^{\text{экв}}$ и уменьшение c может быть вызвано одними и теми же причинами — несогласованными изгибными колебаниями. И действительно, в работе [13], используя метод ЯМР, на основании идентичности в рамках радиочастотного взаимодействия при $T > 303$ К времен релаксации в аморфной и кристаллической фазах сделан вывод о том, что на скорости релаксации в аморфной и кристаллической фазах влияет один и тот же динамический процесс. В работе [14] умень-

шение параметра c при $T > 388$ К объясняли продольным разупорядочением вследствие несогласованных изгибных колебаний, которые играют заметную роль в данной температурной области. По-видимому, изгибные колебания, приводящие к продольным смещениям, возбуждаются уже при > 303 К, когда в результате фазового перехода первого рода происходит увеличение объема кристаллической ячейки. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что интенсивность кристаллического рефлекса 0015, описываемая функцией Бесселя нулевого порядка, чрезвычайно чувствительной к продольным смещениям [8], резко уменьшается при $T > 303$ К [16]. Таким образом, α -переход обусловлен несогласованными изгибными колебаниями, которые возбуждаются в выпрямленных и ориентированных в направлении оси растяжения макромолекулах не только кристаллической, но и паракристаллической фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lau S. F., Wesson J. P., Wunderlich B. Macromolecules, 1984, v. 17, № 5, p. 1102.
2. Starkweather H. W. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1970, v. 17, № 1, p. 73.
3. Eby R. K., Sinnott K. M. J. Appl. Phys., 1961, v. 32, p. 1765.
4. McCrum N. G. J. Polymer Sci., 1959, v. 34, № 127, p. 355.
5. Ohzawa Y., Wada Y. J. Appl. Phys. Japan, 1964, v. 3, № 8, p. 436.
6. Bernier G. A., Kline D. E., Sauer J. A. J. Macromolec. Sci. B, 1967, v. 1, № 2, p. 335.
7. Matsushige K., Enoshita R., Ide T., Yamauchi N., Taki S., Takemura T. J. Appl. Phys., 1977, v. 16, № 5, p. 681.
8. Clark E. S., Muus L. T. Z. für Kristallogr., 1962, B. 117, № 2, S. 108, 119.
9. Marks P., Dole M. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 18, p. 4771.
10. Hsu K. L., Kline D. E., Tomlinson J. N. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 11, p. 3567.
11. Starkweather H. W. Macromolecules, 1984, v. 17, № 6, p. 1178.
12. Tsuge K., Enjoji H., Terada H., Ozawa Y., Wada Y. J. Appl. Phys. Japan, 1962, v. 1, № 5, p. 270.
13. Vega A. J., English A. D. Macromolecules, 1980, v. 13, № 6, с. 1635.
14. Ширина Н. Г., Зубов Ю. А., Костромина С. В. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 6.
15. Ширина Н. Г., Озерин А. Н., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Федорович Е. А., Сорокина Н. А., Рывкин Г. А., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 10, с. 2197.
16. Ширина Н. Г., Зубов Ю. А., Костромина С. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 5.
17. Китайгородский А. И., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 2, с. 269.
18. Овчинников Ю. К., Кузьмин Н. Н., Маркова Г. С., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1742.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5.VII.1985

УДК 541.64 : 539.199

НАБЛЮДЕНИЕ СЕГМЕНТАЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Сундуков В. И., Скирда В. Д., Маклаков А. И.,
Дорогиницкий М. М.

При изучении самодиффузии макромолекул методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля коэффициент самодиффузии макромолекул определяют из начального наклона диффузионного затухания (зависимости амплитуды сигнала спинового эха от квадрата величины импульсного градиента магнитного поля) [1]. Основными признаками того,