

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,

что измеряемый таким образом коэффициент самодиффузии характеризует трансляционное перемещение центра масс макромолекул, являются независимость D от времени диффузии и его изменение в зависимости от ММ.

Были проведены измерения самодиффузии макромолекул ПЭО Polyox WSR-301 с $M=3 \cdot 10^6$ и Polyox coagulant с $M=6 \cdot 10^6$ в 50%-ных (в об. долях) растворах дейтерированного бензола при 60° . Использование мощного импульсного градиента магнитного поля (50 Тл/м) [2] позволило контролировать трансляционные смещения протонов полимерной цепи в диапазоне 100—4000 Å.

Была обнаружена сильная зависимость начального наклона диффузионного затухания от времени диффузии. Вычисляемые из начального наклона значения D' являются кажущимися коэффициентами самодиффузии, так как они зависят от времени диффузии (рисунок).

По нашему мнению, наблюдаемые величины D' обусловлены не движением центра масс макромолекул, а в основном внутримолекулярным трансляционным (сегментальным) движением, поскольку регистрируемые перемещения протонов макромолекул были соизмеримы и большей частью меньше радиуса Флори (~ 1500 Å) исследуемых макромолекул. Факт наблюдения сегментального движения макромолекул подтверждается также тем, что измеренные значения D' на 2—3 десятичных порядка превышают коэффициент самодиффузии центра масс, полученный из экстраполяции результатов диффузионных измерений ПЭО с ММ от $3 \cdot 10^3$ до $4 \cdot 10^4$. Для коэффициента самодиффузии макромолекул в этом диапазоне ММ выполняется соотношение $D \propto M^{-2}$. Дополнительным свидетельством проявления сегментальной подвижности макромолекул служили независимость D' от ММ изученных ПЭО.

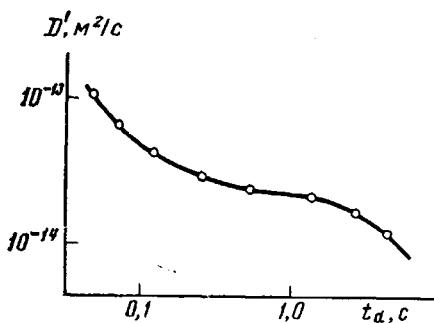
Из рисунка видно, что измеренные значения D' сложным образом зависят от времени диффузии. На наш взгляд, это свидетельствует о наличии нескольких режимов трансляционного движения элементов (сегментов) полимерной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маклаков А. И., Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 12, с. 2502.
2. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Сундуков В. И. Приборы и техника эксперимента, 1984, № 6, с. 122.
3. Сундуков В. И., Скирда В. Д., Маклаков А. И. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 698-85.— Опубл. в РЖХим, 1985, 7C42.

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

Поступила в редакцию
5.VII.1985



Зависимость величины D' от времени диффузии t_d макромолекул ПЭО с $M=3 \cdot 10^6$ в растворе дейтерированного бензола