2. *Goh S. H., Siow K. S.* // Thermochim. acta. 1985. V. 102. № 1/2. P. 191.
3. *Goh S. H., Siow K. S., Yap K. S.* // Thermochim. acta. 1985. V. 102. №1/2. P. 281.
4. *Shah V. S., Keitz J. D., Paul D. R., Barlow J. W.* // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. № 3. P. 3863.
5. *Wang Y. Y., Chen S. A.* // Polymer Engng and Sci. 1981. V. 21. № 1. P. 47.
6. *Christiansen W. H., Paul D. R., Barlow J. W.* // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. № 2. P. 537.
7. *Zeman L., Patterson D.* // Macromolecules. 1972. V. 5. № 4. P. 513.
8. *Robard A., Patterson D.* // Macromolecules. 1977. V. 10. № 5. P. 1021.
9. *Robard A., Patterson D., Delmas G.* // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 706.
10. *Тагер А. А., Адамова Л. В., Блинов В. С., Климова Н. Е., Рачейскова Е. Н., Чудиновских Т. Е., Литвинова Т. В., Мазырина Л. А.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2327.
11. *Min K. E., Chiou J. S., Barlow J. W., Paul D. R.* // Polymer. 1987. V. 28. № 10. P. 1721.
12. *Нестеров А. Е., Липатов Ю. С.* Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев, 1987. 168 с.
13. *Nishi T., Wang T. T.* // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 909.
14. *Привалко В. П.* Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Свойства полимеров в блочном состоянии. Киев, 1984. 330 с.
15. *Elorza J. M., Fernandez-Berridi M. J., Iruin J. J., Guzman G. M.* // Polymer Engng and Sci. 1984. V. 24. № 4. P. 287.
16. *Elorza J. M., Fernandes-Berridi M. J., Iruin J. J., Guzman G. M.* // IUPAC. 28th Macromolec. Symp. Amherst. 1982. P. 683.
17. *Paul D. R., Barlow J. W.* // Polymer. 1984. V. 25. № 4. P. 487.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию 10.V.1988

УДК 541.64 : 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И ДИФФУЗИОННЫХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Скирда Л. А., Емельянов В. М.

Значительный интерес для мембранной технологии в настоящее время представляют полимерные материалы, обладающие максимальными диффузионно-сорбционными характеристиками [1, 2]. Перспективными материалами для мембран могут служить статистические сополимеры [1], поскольку путем введения в полимерную цепь звеньев, отличающихся от элементов основной цепи по химическому составу, структуре или стереохимическим параметрам, можно получить материал с улучшенными диффузионно-сорбционными свойствами. Несмотря на практическую значимость сополимеров, изучению взаимосвязи их диффузионных свойств с особенностями структурно-морфологической организации посвящено ограниченное число работ [1, 3, 4]. Главным образом эта ситуация вызвана зависимостью свойств сополимеров от большого числа параметров: концентрации звеньев, характера их распределения по цепи, фазовой структуры гомополимеров и т. д. [4].

Цель предлагаемой работы состояла в сравнительном изучении структурно-морфологических особенностей статистического сополимера этилена с винилацетатом и ПЭНП и установлении взаимосвязи с их диффузионными свойствами.

Исследовали промышленные образцы статистического сополимера этилена с винилацетатом (**СЭВА**) марки 113-02-075 с содержанием винилацетатных звеньев 11,2 вес.% и для сравнения ПЭНП марки 15803-020, полученных в НПО «Органический синтез» (Казань). Образцы имели форму гранул идентичного размера ~0,4 мм. Морфологию поверхности образцов изучали методом оптической микроскопии на фотомикроскопе «Docuval» («Karl-Zeiss-Yena»).

Таблица 1

Параметры структуры и молекулярной подвижности СЭВА и ПЭНП

Полимер	T_{2a}, мкс / P_a, отн.ед.	T_{2b} / P_b	Степень кристалличности, отн. ед.
ПЭНП	141,0 / 0,17	30,0 / 0,33	0,50
СЭВА	282,0 / 0,16	46,0 / 0,46	0,38

Таблица 2

Параметры ширины распределения спектра коэффициентов самодиффузии молекул гексана в СЭВА и ПЭНП при различных временах диффузии

Полимер	$\varphi/\varphi_л$, вес.%	t_d (мс)/σ^2			
ПЭНП	14,4 / 28,8	2,5 / 0,27	6,5 / 0,22	10,0 / 0,21	40,0 / 0,19
СЭВА	21,8 / 57,4	2,5 / 0,24	5,0 / 0,26	10,0 / 0,24	40,0 / 0,16

Для изучения структурных особенностей и диффузионных свойств полимеров использован импульсный вариант метода ЯМР. С целью оценки кристалличности и молекулярной подвижности СЭВА и ПЭНП на ЯМР-релаксометре на рабочей частоте протонов 19,0 МГц снимали спады свободной индукции (ССИ). Форма ССИ образцов СЭВА и ПЭНП типична для полимеров с частично кристаллической структурой [5]. В ССИ наблюдали присутствие трех компонент: быстро релаксирующей гауссового типа и двух медленно релаксирующих – лоренцевого типа, характеризующихся соответственно временами спин-спиновой релаксации T_{2c}, T_{2b}, T_{2a} и населенностями протонов P_c, P_b и P_a. Анализ регистрируемых спадов на мини-ЭВМ позволил определить значения времен T_{2i} и населенностей P_i с погрешностью $<5\%$. Согласно работе [5], населенность P_c гауссовой компоненты спада соответствовала доле кристаллических областей в исследуемых образцах, так называемой динамической степени кристалличности.

Особенности трансляционного движения (самодиффузии) молекул инертной жидкости в полимерной матрице использованы нами как для изучения диффузионных свойств СЭВА и ПЭНП, так и для оценки некоторых особенностей их структуры. В качестве инертной жидкости, не разрушающей исходную структуру образцов, использован гексан (квалификации х. ч.). Эксперимент проводили следующим образом: гранулы полимеров помещали в бюксы, заполненные гексаном, и насыщали до равновесного состояния. Достижение равновесия контролировали весовым способом. Контрольные эксперименты показали, что за время взвешивания потерей в весе гранулами, насыщенными гексаном, можно пренебречь. После достижения равновесия (через 17 сут) образцы помещали в пробирки для ЯМР-измерений и быстро запаивали. Для исследования самодиффузии гексана в СЭВА и ПЭНП использован метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [6]. Измерения коэффициентов самодиффузии D_s молекул гексана проводили на лабораторном ЯМР-релаксометре с блоком импульсного градиента на частоте резонанса протонов 60,0 МГц по двухимпульсной методике Хана и стимулированного эхо [6, 7]. ЯМР-измерения осуществляли при 30°, изучение поверхности образцов – при 20°.

На рис. 1 представлены микрофотографии физического микрорельефа гранул ПЭНП в отраженном свете. Явно наблюдается микродефектная или микропористая текстура полимерного материала. Микродефектность выявляется при увеличении 700—900. Средний размер микропустот, просматриваемых на оптическом уровне оценен в пределах 2—5 мкм. Расчеты показали, что средний размер структурных элементов, составляющих поверхность гранул ПЭНП, изменяется в пределах 1—3 мкм. Сопоставление данных по оптической микроскопии, полученных с поверхности гранул СЭВА в идентичных условиях съемки (рис. 2), показало, что поверхностный слой гранул сополимера более рыхлый, чем ПЭНП. Наблюдается увеличение среднего размера элементов структуры поверхностного слоя, просматриваемых оптически, по сравнению с предыдущим случаем от 3 до 10 мкм.

Качественные данные о морфологии поверхности образцов, полученные с помощью оптической микроскопии, подтверждаются исследованием кристалличности и подвижности макроцепей в СЭВА и ПЭНП методом ЯМР. В табл. 1 приведены результаты оценки динамической степени кристалличности $P_{кр}$ исследуемых образцов. Видно, что для ПЭНП характерна достаточно высокая степень кристалличности ($P_{кр} \simeq 0{,}50$).

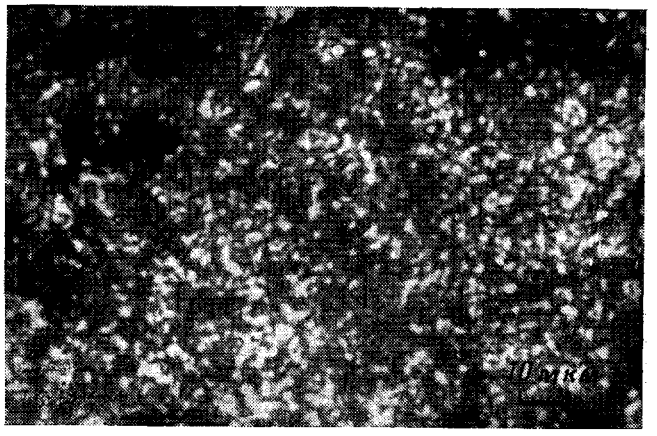

Рис. 1. Микрофотография поверхности гранул ПЭНП в отраженном свете

Рис. 2. Микрофотография поверхности гранул СЭВА в отраженном свете

Населенность (доля) аморфной фазы при этом составляет ~0,17, а межфибриллярных проходных цепей, формирующих промежуточную фазу,— 0,33. Подвижность проходных цепей в ПЭНП, оцененная по величине времени $T_{2в}$, невысока и составляет ~30 мкс. Наблюдаемое значение времени $T_{2а}\simeq140$ мкс свидетельствует о достаточно развитом движении макроцепей в аморфной фазе ПЭНП и характерно для сегментального типа движения.

Введение винилацетатных звеньев в цепь ПЭНП, как следует из табл. 1, приводит к снижению кристалличности сополимера ($P_{кр}=0{,}38$), увеличению доли промежуточной фазы ($P_в=0{,}46$), практически оставляя неизменным содержание аморфной ($P_а=0{,}16$). При этом происходит рост сегментальной подвижности цепей СЭВА в аморфной фазе по сравнению с ПЭНП. Наблюдаемые изменения в соотношении фаз свидетельствуют по-видимому, о структурных перестройках, связанных с внедрением части звеньев винилацетата в кристаллическую решетку, образованную макромолекулами ПЭ. Методом дифракции рентгеновских лучей обнаружено [8], что присутствие объемных винилацетатных звеньев в кристаллической решетке ПЭ вызывает в ней локальные нарушения трехмерного порядка и снижает кристалличность сополимера. Вместе с тем следует

отметить, что на фоне общего снижения кристалличности в СЭВА по сравнению с ПЭНП, возникшие в сополимере структурные элементы имеют больший размер (рис. 1, 2), и структура СЭВА в целом более гетерогенна.

Многочисленными исследованиями [3, 4, 9] установлено, что перенос газов и жидкостей в частично кристаллических полимерах, следовательно, в ПЭНП и СЭВА, в значительной мере определяется степенью кристалличности и осуществляется преимущественно через аморфную фазу полимерной матрицы. Таким образом, наблюдаемое увеличение сорбционной емкости и коэффициентов диффузии в СЭВА по сравнению с ПЭНП [1] логично связать как с уменьшением кристалличности сополимера, так и с некоторыми особенностями его аморфной фазы.

С целью исключения влияния одного из факторов — кристалличности в работе проведена оценка диффузионных свойств СЭВА и ПЭНП относительно инертной жидкости — гексана. При этом исходили из следующих посылок: во-первых, диффузия инертной жидкости осуществляется через аморфную фазу частично кристаллических полимеров без разрушения их исходной структуры [10, 11], и, во-вторых, структурные особенности полимера определяют характер распределения низкомолекулярного компонента и особенности его трансляционной подвижности [12]. В этом смысле гексан служит удобным зондом для детального исследования особенностей аморфной фазы СЭВА и ПЭНП методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

В табл. 2 представлены данные о равновесном содержании гексана в исследуемых полимерах φ. Как и следовало ожидать, макроскопическая концентрация гексана в СЭВА выше, чем ПЭНП. С учетом кристалличности образцов (0,5 для ПЭНП и 0,38 для СЭВА) локальная концентрация гексана в аморфной фазе $\varphi_л$, естественно, выше и составит в СЭВА 57,4 вес.% и в ПЭНП — 28,8 вес.%. Таким образом, если исключить из рассмотрения влияние кристалличности образцов, содержание низкомолекулярного компонента в сополимере оказывается выше, чем в ПЭНП. Полученные результаты явно свидетельствуют о специфике аморфной фазы СЭВА.

О характере распределения молекул гексана в аморфной фазе полимеров судили по форме кривых диффузионного затухания $A(g^2)$, представленных на рис. 3. Видно, что форма кривых является неэкспоненциальной, кроме того, наблюдается ее явная зависимость от времени диффузии t_d. Анализ результатов, представленных на рис. 3 показал, что кривые $A(g^2)$ могут быть представлены в следующем виде:

$$A(g^2) \approx \int_0^\infty P(D_s) \exp(-\gamma^2 g^2 t_d D_s)\, dD_s, \qquad (1)$$

где A — амплитуда сигнала спинового эха; γ — гидромагнитное отношение протона; g — амплитуда импульсов градиента; $P(D_s)$ — функция, характеризующая спектр D_s.

Из формулы (1) следует важная особенность трансляционного движения молекул гексана в СЭВА и ПЭНП — наличие спектра $P(D_s)$. Согласно работе [12], существование спектра $P(D_s)$ в системе полимер — низкомолекулярное вещество в общем случае свидетельствует о неоднородном характере распределения низкомолекулярного компонента в полимерной матрице и вызвано структурно-морфологическими особенностями последней. Что касается полученных данных по самодиффузии гексана в матрице СЭВА и ПЭНП, то они указывают прежде всего на неоднородность аморфной фазы исследуемых образцов.

С целью количественной оценки этой неоднородности предпринята попытка определения ширины спектра $P(D_s)$ по методике, изложенной

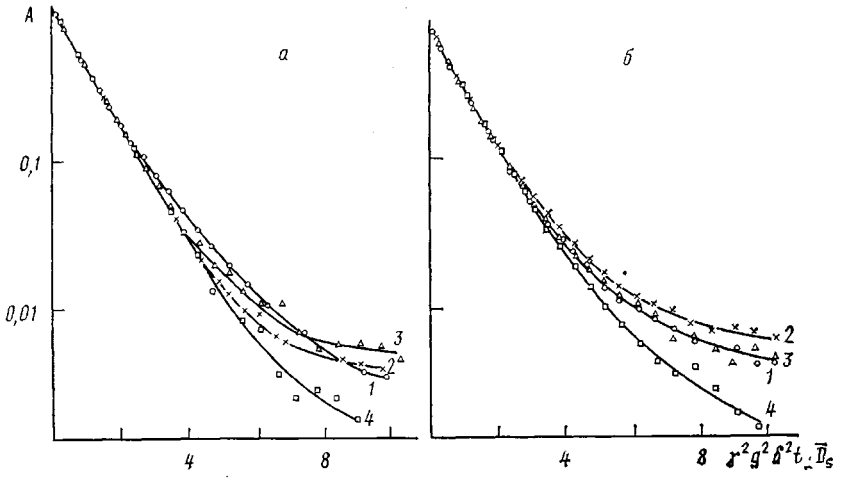

Рис. 3. Кривые диффузионного затухания сигнала спинового эха протонов молекул гексана в матрице ПЭНП (*а*) и СЭВА (*б*) при разных временах диффузии: *а*: 2,5 (*1*); 6,5 (*2*); 10 (*3*); 40 мс (*4*); $\bar{D}_s=1{,}06\cdot10^{-10}$ м²/с. *б*: 2,5 (*1*); 5,0 (*2*); 10 (*3*); 40 мс (*4*); $\bar{D}_s=2{,}25\cdot10^{-10}$ м²/с

в работе [13]. Установлено, что спектр D_s в достаточно хорошем приближении описывается логарифмически нормальной функцией распределения

$$P(D_s)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\exp\left[-\ln^2\left(-\frac{D_s}{D_{s0}}\right)\Big/2\sigma^2\right]\Delta\ln\frac{D_s}{D_{s0}},$$

где D_{s0} — характеристика центра функции распределения; σ — параметр ширины распределения.

Результаты оценки σ^2, приведенные в табл. 2, подтверждают более неоднородный характер распределения гексана в аморфной фазе СЭВА по сравнению с ПЭНП. Заметна тенденция к снижению значений σ^2 с ростом времени диффузии, т. е. сужению спектра D_s. Наблюдаемое сужение $P(D_s)$ происходит, по-видимому, вследствие некоторого динамического усреднения трансляционных характеристик молекул гексана, связанного с их возможностью перемещаться по всем неупорядоченным областям полимерной матрицы. С одной стороны, это свидетельствует о взаимопроницаемости неупорядоченных областей, а с другой — полученные экспериментальные данные позволяют определить их пространственный масштаб.

Предположим для зависимости σ^2 от t_d экспоненциальный вид

$$\sigma^2=\exp(-t_d/t_d^*),$$

где t_d^* — время усреднения наблюдаемого спектра $P(D_s)$.

Зная величины t_d^* и среднего $\bar{D}_s$, определяемого из наклона к начальному участку неэкспоненциальных кривых $A(g^2)$ (рис. 3), воспользовавшись соотношением Эйнштейна [14]

$$\bar{D}_s=\langle\bar{r}^2\rangle/6t_d^*$$

можно определить пространственный масштаб $\langle\bar{r}\rangle$, на котором происходит усреднение трансляционных характеристик

$$\langle\bar{r}\rangle=(\bar{D}_s)\,(6t_d^*)^{1/2}$$

Параметр $\langle\bar{r}\rangle$ в этом отношении по порядку величины есть размер неоднородностей, под которыми применительно к рассматриваемому случаю понимаются дефекты структуры аморфной фазы СЭВА и ПЭНП. Результаты оценки величины $\langle\bar{r}\rangle$ в исследуемой полимерной паре состав-

ляют ~9,30 мкм для СЭВА и ~11,50 мкм для ПЭНП. При переходе от СЭВА к ПЭНП наблюдается тенденция к росту параметра $\langle \bar{r} \rangle$, т. е. увеличению размера дефектов в матрице ПЭНП по сравнению с СЭВА. Вместе с тем локальная концентрация гексана $\varphi_л$, обусловленная преимущественно общим содержанием таких дефектов в полимерной матрице, в ПЭНП оказывается ниже, чем в СЭВА (табл. 2). Сопоставление указанных экспериментальных фактов позволяет сделать вывод о том, что по количеству дефектов, несмотря на меньший их размер, структура аморфной фазы СЭВА является более рыхлой и гетерогенной по сравнению с ПЭНП. Об этом свидетельствует также рост сегментальной подвижности макроцепей в аморфной фазе при переходе от ПЭНП к СЭВА и большие значения D_s гексана в сополимере.

Таким образом, полученные экспериментальные данные дают основание считать, что улучшение диффузионных характеристик статистического сополимера СЭВА по сравнению с ПЭНП вызвано особенностями структурно-морфологической организации матрицы сополимера, а именно более низкой кристалличностью, ростом дефектности и сегментальной подвижности цепей в аморфной фазе.

Авторы благодарят Н. А. Палихова за микрофотосъемку образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Николаев Н. М.* Диффузия в мембранах. М., 1980. 231 с.
2. *Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Каталевский Е. Е.* Полимерные мембраны. М., 1981. 230 с.
3. *Рейтлингер С. А.* Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 272 с.
4. *Чалых А. Е.* Диффузия в полимерных системах. М. 1987. 301 с.
5. *Федотов В. Д.* Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1980. 272 с.
6. *Stejskal E. O., Tanner J. E.* // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 288.
7. *Tanner J. E.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 5. P. 2523.
8. *Мартынов М. А., Вылегжанина К. А.* Рентгенография полимеров. М., 1972. 94 с.
9. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. 476 с.
10. *Zupancic J., Lahajnar G., Blinc R., Reneker D., Peterlin A.* // Polymer Sci. Polymer Phys. Sd. 1978. V. 16. № 9. P. 1399.
11. *Fleischer G.* // Polymer Bull. 1982. V. 7. № 8. P. 423.
12. *Скирда Л. А., Косточко А. В.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1253.
13. *Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф.* Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань, 1986. 205 с.
14. *Резебуа П., де Ленер М.* Классическая кинетическая теория жидкостей и газов. М., 1980. 423 с.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию 10.V.1988

УДК 541,64 : 539.2

ОБ ОРИЕНТАЦИИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ ПОЛИДЕКАМЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛОИЛ-*бис*-4-ОКСИБЕНЗОАТА

Григорьев А. И., Андреева Н. А., Волков А. Я., Скороходов С. С.

В работе [1] было установлено, что величины ММ полимеров влияют на направление ориентации мезогенных групп термотропных полимеров при механической ориентации их ЖК-расплавов. Мезогенные группы полимеров с большими ММ располагаются вдоль, а с малыми ММ — поперек оси ориентации. При изучении поли(олигооксипропилен-250)-терефталоил-*бис*-(4-оксибензоата) [2] мы наблюдали одновре-