

ней за счет снижения доли *tttg*-конформеров. Причиной этого эффекта, вероятно, является повышенная поверхностная активность *tttt*-конформеров, приводящая к их накоплению в поверхностных слоях формирующихся из раствора пленок за счет *tttg* → *tttt*-конформационных переходов. Возможны и другие причины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kowal S. T., Selfridge R., Eldering C., Matloff N., Stroeve P., Higgins B. G., Srivastava M. P., Coleman L. B. // Thin Solid Films. 1987. V. 152. № 1/2. P. 377.
2. Мойся Е. Г., Менжерес Г. Я., Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 333.
3. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 146.
4. Witenhafer D. E. // J. Macromol. Sci. B. 1970. V. 4. № 4. P. 945.
5. Hawranek J. P., Neelakantan P., Young R. P., Jones R. N. // Spectrochim. Acta. 1976. A. V. 32. № 1. P. 85.
6. Pohl H. U., Hummel D. O. // Makromolek. Chem. 1968. B. 113. S. 190.
7. Покровский Е. И., Федорова Е. Ф. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 4. С. 647.
8. Maddams W. F. // Appl. Spectroscopy. 1980. V. 34. № 3. P. 245.
9. Havriliak S., Shortridge T. J. // J. Vinyl. Technol. 1988. V. 10. № 1. P. 7.
10. Пейнтер К., Коулмен М., Кёниг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Применение к полимерным материалам. М., 1986. 580 с.
11. Shimanouchi T., Tasumi M. // Spectrochim. Acta. 1961. V. 17. № 7. P. 755.
12. Krimm S., Folt V. L., Shipman J. J., Berens A. R. // J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed. 1964. V. 2. № 11. P. 1099.
13. Rubcik A., Zerbi G. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 6. P. 759.
14. Чалых А. Е., Саножникова И. Н., Булгакова Р. А., Соколова Н. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1749.
15. Boyd R. H., Kesner L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 3. P. 375.
16. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н., Третинникова Г. К. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 104.

Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию
28.11.89

УДК 541.64 : 539.2 : 536.7 : 547.458.82

© 1990 г. Ф. М. Гумеров, И. Р. Ахмадеев, В. Ф. Сопин,
Н. М. Ляпин, Г. Н. Марченко

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ НИТРАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ – ЭТИЛАЦЕТАТ МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

Исследована микроструктура растворов высокоазотного НЦ в этилацетате в широкой области температур и составов с помощью спинового зонда – стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпищеридин-1-оксила. Определены температуры фазового расслоения и получены фрагменты диаграммы состояния растворов. Анализ анизотропии вращения зонда свидетельствует о ЖК-природе происходящих переходов. Отмечена зависимость значений температур этих переходов от размера зонда. Оценены относительные количества структурных образований и их локальная молекулярная подвижность.

Исследования последних лет свидетельствуют об определяющей роли молекулярной подвижности в процессах образования, переработки и эксплуатации полимеров [1]. Так, любые изменения физической структуры полимерных систем и интенсивности молекулярных движений приводят к изменению кинетики химических реакций в полимерах. Однако многие важные особенности поведения и свойств систем полимер – растворитель остаются до сих пор невыясненными, в частности, что относится к системе НЦ – этилацетат (ЭА). Поэтому изучение закономерностей движения низкомолекулярных частиц (растворителя, пластификатора и т. д.) представляет значительный интерес.

Другим важным обстоятельством является то, что смесь НЦ – ЭА – система со сложной картиной фазовых равновесий. В ней [2, 3] кроме

обычных твердых и жидких изотропных растворов, могут возникать ЖК-растворы, молекулярные комплексы (МК) или же различные сочетания этих фаз между собой. Для системы НЦ – ЭА отсутствуют данные по фазовым равновесиям во всем концентрационном диапазоне. Перспективность применения спиновых зондов для исследования фазовых превращений в системах полимер – растворитель показана в работах [4, 5].

В настоящей работе исследована вращательная подвижность спинового зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила в системе НЦ – ЭА; содержание полимера изменяли от 0 до 100 вес.%. Спиновый зонд является примесной молекулой, и его подвижность моделирует поведение низкомолекулярных частиц в растворе. Использованный НЦ содержал 13,3 вес.% азота. Для приготовления растворов применяли ЭА квалификации х. ч. В растворы НЦ зонд вводили из растворителя, его концентрация во всех случаях составляла $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В исходный НЦ зонд вводили из паров. Удаление молекулярного кислорода из образцов не проводили.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре «Bruker ER-200», оснащенном микроЭВМ, в температурном диапазоне 153–373 К. Времена корреляции в рамках модели изотропного вращения зондов в интервале $5 \cdot 10^{-11} \leq \tau \leq 1 \cdot 10^{-9}$ с определяли из ширины линий ЭПР [5]. В области медленных движений ($\tau \geq 7 \cdot 10^{-9}$ с) времена корреляции получены по формуле Фрида $\tau = a(1-S)^b$ в рамках модели скачкообразной диффузии с $a = 25,5 \cdot 10^{-10}$ с и $b = -0,615$ [5]. Анализ анизотропии вращения зондов проводили с помощью параметра $\varepsilon = [T_2^{-1}(1) - T_2^{-1}(0)]/[T_2^{-1}(-1) - T_2^{-1}(0)]$, где $T_2^{-1}(1)$, $T_2^{-1}(0)$, $T_2^{-1}(-1)$ – ширины линий, лежащих в слабых, средних и высоких полях. Величина анизотропии вращения $N = \tau_{\perp}/\tau_{\parallel}$, где τ_{\parallel} и τ_{\perp} – частоты вращения радикала относительно длиной оси эллипсоида вращения и перпендикулярной ей соответственно.

Полученные в работе температурные зависимости времен вращательной корреляции τ зонда в аррениусовских координатах представлены на рис. 1. Для чистого ЭА эта зависимость состоит из двух участков с разным углом наклона, причем перегиб наблюдается вблизи температуры плавления чистого ЭА (190,6 К). Для растворов с $c_{\text{НЦ}} < 15$ вес.% зависимость $\tau(1/T)$ может быть представлена тремя прямолинейными участками с двумя перегибами при $T_{\text{п}^{\text{в}}}$ и $T_{\text{п}^{\text{н}}}$. Такие перегибы связаны с изменением характера взаимосвязи движения зонда с движением кинетических элементов макромолекул, вызванным структурными или фазовыми изменениями в системе (стеклование, плавление и т. д.) [5].

Для растворов с $c_{\text{НЦ}} = 15–50$ вес.% τ изменяется с температурой по кривым с максимумом и минимумом, причем положение максимумов по мере увеличения $c_{\text{НЦ}}$ немного сдвигается в сторону высоких температур. Такие аномальные температурные зависимости τ вызваны расслоением раствора на две фазы, различающиеся концентрацией полимера [5]. Расплощивание происходит в некотором интервале температур, протяженность которого зависит от $c_{\text{НЦ}}$.

Для раствора с $c_{\text{НЦ}} = 50$ вес.% температурная зависимость τ вновь представляет собой три прямолинейных участка.

Энергии активации вращательной подвижности зонда E и предэкспоненциальные множители τ^0 (с ошибкой ± 4 по отношению на последней значащей цифре) для высокотемпературных ветвей отмеченных зависимостей τ представлены ниже.

$c_{\text{НЦ}}$, вес.%	0	3	8	15	25	35	40
$E \pm 2$ кДж/моль	8	10	14	16	19	40	47
$\tau^0 \cdot 10^{14}$, с	31	29	8,8	3,4	5,5	$7,4 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Для растворов с $c_{\text{НЦ}} < 15$ и 50 вес.% полимера в области температур между $T_{\text{п}^{\text{в}}}$ и $T_{\text{п}^{\text{н}}}$ энергии активации оказываются заметно меньшими (~ 5 кДж/моль), чем для $T > T_{\text{п}^{\text{в}}}$ и мало различаются для этих образцов. Для температур $T < T_{\text{п}^{\text{в}}}$ энергии активации вновь увеличиваются.

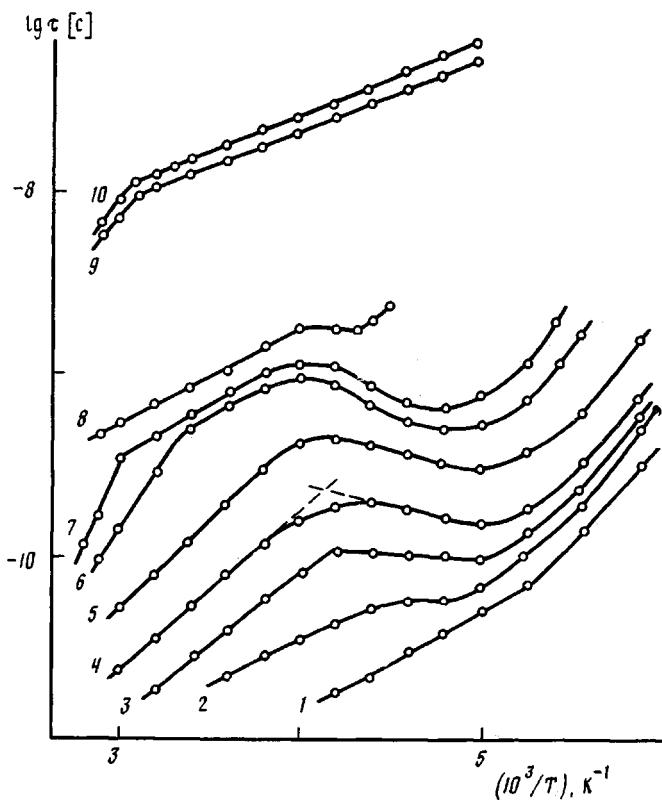


Рис. 1. Температурные зависимости времени корреляции τ для растворов с концентрацией НЦ 0 (1), 3 (2), 8 (3), 15 (4), 25 (5), 35 (6), 40 (7), 50 (8), 80 (9) и 100 вес.% (10)

Из приведенных выше данных следует, что увеличение $c_{\text{НЦ}}$ приводит к закономерному уменьшению коэффициентов вращательной подвижности, а величины E возрастают. В растворах с $c_{\text{НЦ}} \leq 3$ вес.% E незначительно отличается от энергии активации вязкого течения ЭА (8 кДж/моль [6]).

Рост времени τ , наблюдаемый при увеличении $c_{\text{НЦ}}$, свидетельствует о значительном увеличении локальной плотности звеньев макромолекул, окружающих низкомолекулярные частицы. В разбавленных растворах зонды окружены молекулами растворителя, а в концентрированных — звенями макромолекул. Дополнительным доказательством изменения качества (полярности) локального окружения зонда служит изменение спектрального параметра $2A_z$, измеряемого при низких температурах (120 К). Наблюдается его рост от 6,92 до 7,09 ($\pm 0,04$) мТл, причем наиболее резко $2A_z$ изменяется при $c_{\text{НЦ}} > 40$ вес.%.

Аналогичные закономерности изменений характеристических времен подвижности при исследовании других полимеров наблюдали методами спиновых меток и зондов [4, 7], ЯМР [8]. Этот эффект объясняли сближением и контактами макромолекул в концентрированных растворах с образованием макромолекулярных ассоциатов. Густота образующейся флюктуационной сетки определяет локальную подвижность макромолекул и наблюдаемый нами рост τ , очевидно, связан с ее увеличением.

На рис. 2 представлены зависимости температур перегибов времен τ от $c_{\text{НЦ}}$ (способ их определения для растворов с аномальной температурной зависимостью показан на рис. 1). Там же приводится фрагмент диаграммы фазовых состояний для системы НЦ — ЭА в узком диапазоне температур, заимствованный из работы [3].

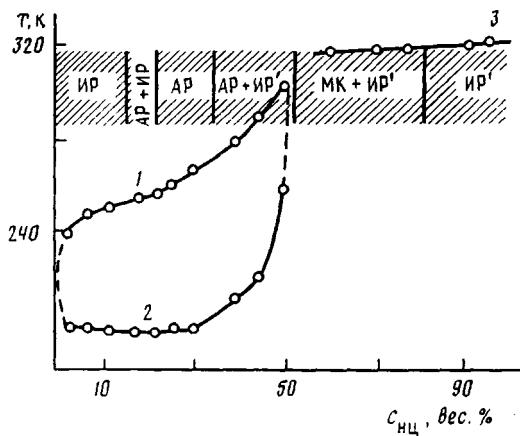


Рис. 2. Концентрационная зависимость температур перегибов T_{n^a} (1), T_{n^u} (2) и β -переходов (3)

Рассмотрим теперь спектры ЭПР зонда в области $c_{HЦ}=15-50$ вес.%, где наблюдается расслоение. Известно, что НЦ в определенном диапазоне концентраций растворов в ЭА является лиотропным жидким кристаллом холестерического типа [9], и, таким образом, наблюдаемое расслоение в соответствии с данными работы [3] отвечает ЖК-переходу. Дополнительные подтверждения такого ЖК-расслоения дает анализ анизотропии вращения зонда.

Так, в растворах с $c_{HЦ}<15$ и >50 вес. % параметр ϵ , характеризующий анизотропию вращения зонда, близок к нулю, что указывает на изотропное вращение. Для растворов с концентрацией, отвечающей появлению в системе ЖК-фазы (15 вес. %), интенсивность низкопольной компоненты спектра ЭПР оказывается меньше интенсивности центральной. Эти данные свидетельствуют об изменении характера вращательной диффузии зондов: движение становится анизотропным [10, 11]. Для использованного зонда такое анизотропное вращение является необычным, если учесть его малые размеры и почти сферическую форму. Однако наличие ЖК-фазы, в которой вращается зонд, может создавать достаточное упорядочение, ограничивающее изотропное вращение. В области расслоения растворов значения параметра ϵ достигают 0,15, что соответствует $N \approx 3$.

Для растворов с $c_{HЦ}>30$ вес. %, соответствующих переходу в область АР+ИР' фазовой диаграммы, при $T>240-245$ К наблюдается изменение формы спектра ЭПР зонда: высокопольная компонента становится асимметричной. Как известно [11], такие изменения также могут вызывать анизотропным вращением зонда.

При $c_{HЦ}>50$ вес. % появление анизотропных растворов по данным ЭПР уже не фиксируется. В этой области концентраций в соответствии с фазовой диаграммой происходит образование структурных элементов, в состав которых входят молекулы растворителя — МК (рис. 2). Отметим хорошее согласие концентрационных диапазонов фазовых равновесий, определенных методом спиновых зондов, с результатами рентгеновского метода [3].

Обращают на себя внимание довольно низкие значения температур T_{n^a} и T_{n^u} . В работе [11] отмечается рост температур перегибов зависимостей τ в термотропных ЖК-полимерах при увеличении размеров спинового зонда. Действительно, и в нашей системе использование большего по размерам радикала 2,2,5,5-тетраметил-4-фенил-3-имидаэолин-3-оксид-1-оксила привело к тому, что все температуры перегибов T_{n^a} и T_{n^u} (рис. 2) возросли на $\sim 40^\circ$.

Исследование температурной зависимости τ в растворах при $c_{\text{НЦ}} > 8$ вес.-% показывает, что рост τ обычно сопровождается возникновением спектров, являющихся суперпозицией узких и широких линий. По данным дифференциального насыщения спектров ЭПР, они соответствуют радикалам, находящимся в микрообластях с различной интенсивностью молекулярных движений, причем увеличение $c_{\text{НЦ}}$ приводит к смещению области их проявления в сторону высоких температур. Причиной появления суперпозиционных спектров является возникновение структурной микронеоднородности растворов, возможно, связанное с образованием МК (рис. 9 из работы [2]). Суперпозиционные спектры можно разделить [12], определить значения времен корреляции и относительное количество «быстро» и «медленно» вращающихся радикалов. Если допустить, что медленно вращающиеся зонды локализуются в структурных образованиях или узлах сетки, то следует вывод: при $c_{\text{НЦ}} > 50$ вес.-% структурные образования занимают ~70–80% общего раствора, а их молекулярная подвижность в ~5–10 раз ниже, чем остальных участков. Отметим, что время жизни таких образований превышает 10^{-7} с [13].

В заключение рассмотрим область высоких $c_{\text{НЦ}} = 80–100$ вес.-%, где наблюдается лишь один перегиб при 319–322 К (рис. 1). Он соответствует физическому переходу, наблюдавшемуся в НЦ различными методами [14–16] в диапазоне 318–328, а иногда называется β -переходом. Его природа еще не установлена, и в разных работах его связывают с размораживанием полярных групп полимера (ONO_2 , CH_2ONO_2 , OH) [14], разрывом части межмолекулярных связей [15], дискретным проявлением сегментальной подвижности в структурно неоднородном полимере [16]. Наблюдается очень слабое уменьшение температуры β -перехода с ростом содержания ЭА в системе (рис. 2) (факт, согласующийся с результатами калориметрических исследований ряда смесей НЦ – пластификатор [17, 18]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М., 1988. 367 с.
2. Иовлева М. М., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 233.
3. Чалых А. Е., Попова Е. Д., Попов А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 11. С. 841.
4. Александрова Т. А., Вассерман А. М., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 137.
5. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. 245 с.
6. Pilar J., Labsky J. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 16. Р. 3659.
7. Барашкова И. И., Вассерман А. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 22. С. 2540.
8. Мочалова О. Я., Слоним И. Я., Древаль В. Е., Юсупов Т. К., Завадская З. Н., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1294.
9. Aharoni S. M. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1981. V. 22. № 1. Р. 116.
10. Smith P. M. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. № 2. Р. 147.
11. Meurisse P., Friedrich C., Dvolaitzky M., Laupretre F., Noel C., Monnerie L. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 1. Р. 72.
12. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов. М., 1977. 160 с.
13. Коварский А. Л., Вассерман А. М., Александрова Т. А., Тагер А. А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 7. С. 1372.
14. Чеперевин Э. А., Бакаев А. С., Шнеерсон Р. И. // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. Вып. 7. М., 1968. С. 209.
15. Мочалов А. Н., Рабинович И. Б., Урьяш В. Ф., Хлюстова Т. Б., Михайлов Б. М. // Термодинамика органических соединений. Горький, 1981. С. 16.
16. Головин В. А., Логманцев Ю. М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 59.
17. Рабинович И. Б., Хлюстова Т. Б., Мочалов А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 525.
18. Рабинович И. Б., Хлюстова Т. Б., Мочалов А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1724.