

5. Грищенко А. Е., Ручкин А. Е., Королева С. Г., Сказка В. С., Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН ССР. 1986. Т. 269. № 6. С. 1384.
6. Богданова Л. М., Пономарева Г. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1400.
7. Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1518.
8. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. // Рентгенография полимеров. Л., 1972. 216 с.
9. Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1061.
10. Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А., Бедер Л. М., Краснов Е. П., Чеголля А. С. // Тез. докл. III Междунар. симпз. по химическим волокнам. Т. 1 (дополнительный). Калинин, 1981. С. 34.
11. Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Ширец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1766.

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

Поступила в редакцию
30.03.90

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

УДК 541.64 : 539.199 : 543.422.25

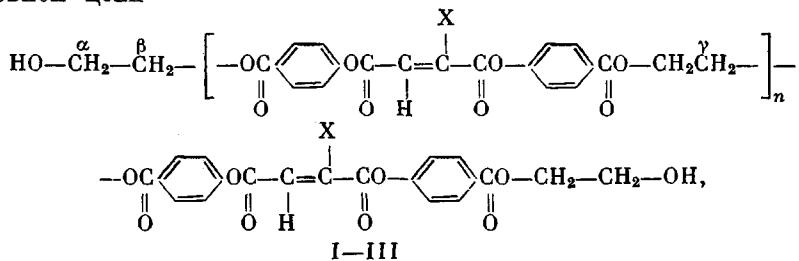
© 1990 г. В. М. Карапалова, В. А. Гиндин, В. В. Зуев,
А. И. Кольцов, С. С. Скороходов, А. С. Хачатуров

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИЭФИРАХ С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫМИ РАЗВЯЗКАМИ МЕТОДОМ ЯМР

Методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^2H и ^{13}C исследованы термотропные алкиленарomaticеские полиэфиры с мезогенными группами в основной цепи и этиленгликолевыми развязками. При комнатной температуре происходит вращение 1,4-фениленовых циклов с частотой >100 Гц и мелкомасштабные движения метиленовых групп с частотами 10^4 — 10^5 Гц. По данным ЯМР ^2H подвижность в развязке не зависит от строения мезогена, но существенно зависит от предыстории образца.

Физические свойства полимеров в твердом состоянии сильно зависят от их молекулярной подвижности. ЖК-алкиленарomaticеские полиэфиры состоят из фрагментов, подвижность которых резко отличается по частоте, амплитуде и анизотропии. С этой точки зрения информативна мультиядерная спектроскопия ЯМР, дающая сведения как структурного, так и динамического характера.

Работа посвящена исследованию методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C (естественное содержание) и ^2H (избирательно дейтерированные соединения) структуры и молекулярной подвижности в твердом состоянии алкиленарomaticеских ЖК-полиэфиров с мезогенными группами в основной цепи



где $X = \text{H}$ (I), Cl (II) и CH_3 (III).



Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H растворов полиэфиров I (1) и III (2) в смеси $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CDCl}_3 = 4 : 1$ (частота 200 МГц) и ЯМР ^{13}C (25, 17 МГц) порошкообразных образцов I (3) и III (4)

Синтез полиэфиров I—III, параметры их ЖК-состояния и отнесение линий в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C этих соединений описаны ранее [1—3]. Спектры ПМР записывали в растворе $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{CDCl}_3$, (4 : 1 по объему) с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта на приборе «Bruker AC-200» (200 МГц). Спектры ЯМР ^{13}C порошкообразных образцов снимали на спектрометре «Bruker CXP-100» (25, 17 МГц) при комнатной температуре (25°) с использованием кросс-поляризации и вращения образца под магнитным углом с частотой 3,6 кГц. Время задержки импульса 2,6 с, длительность импульса 2 мс. Спектры ЯМР ^2H порошкообразных образцов регистрировали на приборе «Bruker AM-500» (76, 77 МГц) при комнатной температуре и с нагревом до 100° без вращения образца. Время задержки импульса 400 мс, число сканов 2000.

Для определения концевых групп и среднечисленной ММ использовали спектры ПМР (рис. 1). Их анализ показал, что цепи этих полиэфиров заканчиваются диольными группами, ароматических групп на концах цепей нет. По соотношению интенсивностей полос внутрицепных CH_2 -групп и протонов α - и β -метиленовых групп концов определена среднечисленная степень поликонденсации, составляющая 6—10. (Это значение

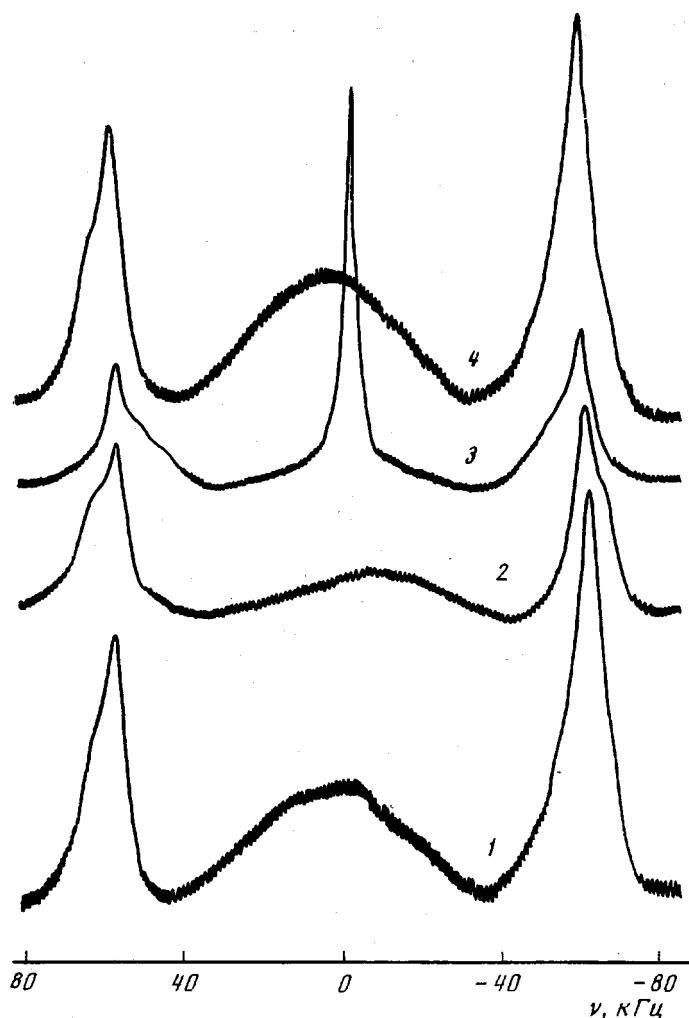


Рис. 2. Спектры ЯМР ^2H (76,77 МГц) порошкообразных образцов I (1), II (2), III (3) и проплавленного образца III (4)

несколько ниже, чем это необходимо для того, чтобы температуры фазовых переходов не зависели от ММ [4].)

На рис. 1 представлены спектры ЯМР ^{13}C исследованных образцов при комнатной температуре. Видно, что вместо отдельных сигналов двух орто-углеродных атомов (по отношению к карбонильной группе) остатков n -оксибензойной кислоты наблюдается общий сигнал с промежуточным хим. сдвигом. Следовательно, фениленовые кольца, входящие в состав мезогенной триады, уже при комнатной температуре вращаются с частотой не менее 100 Гц. Нужно отметить, что в жесткоцепных ароматических полимерах и в ПЭТФ подобное вращение развивается при существенно более высоких температурах [5—7], а ниже температуры стеклования возможны только крутильные колебания фениленовых циклов.

Для исследования подвижности групп CH_2 были синтезированы полизифиры I—III с дейтерированными этиленгликоловыми фрагментами, спектры ЯМР ^2H которых приведены на рис. 2. Видно, что в спектрах всех образцов присутствуют два перекрывающихся дублета, причем расщепление одинаково для образцов I и II и составляет ~ 126 и 118 кГц (центральный «широкий максимум» имеет аппаратурную природу). Наличие в спектрах двух дублетов свидетельствует о присутствии метиленовых

групп разной подвижности. С одной стороны, различная подвижность может быть обусловлена тем, что полиэфиры I—III являются частично кристаллическими, и в аморфных областях движения CD_2 -групп более развиты. С другой стороны, соотношение интенсивностей внешнего и внутреннего дублетов дает основание предположить, что вид дейтронных спектров отражает разную подвижность концевых и внутрицепочных CD_2 -групп. Гидроксильные группы на концах цепей могут образовывать водородные связи с группами CO мезогенных фрагментов, что приводит к относительной заторможенности их движения. Наконец, различная подвижность CD_2 -групп может быть связана с наличием цепей разной длины. Какой фактор является определяющим при объяснении формы линий спектра ЯМР 2H , будет выяснено из дополнительных исследований.

Из рис. 2 видно, что дейтронный спектр образца III существенно отличается от остальных присутствием центрального синглета, что указывает на быстрое изотропное движение части метиленовых групп [8]. С ростом температуры относительная интенсивность синглета увеличивается. Спектр сильно изменился после того, как образец был расплавлен и медленно охлажден (выдержан в течение 1 ч при 200° , т. е. на 15° выше $T_{пл}$, и за 30 мин охлажден до комнатной температуры). Расщепление в спектре несколько возросло и стало равным расщеплению в спектрах образцов I и II, а центральный синглет исчез.

Присутствие в полиэфире III фрагментов с изотропной подвижностью может быть связано с образованием свернутых в глобулы цепей при осаждении полимера III из раствора. Поскольку изотропное движение группы возможно при участии по крайней мере нескольких сегментов, то в случае коротких цепей можно считать, что движение совершают вся макромолекула. Существование фракций с изотропной подвижностью (глобул) именно в полиэфире III обусловлено, по-видимому, более слабыми межмолекулярными взаимодействиями по сравнению с полимерами I и II. Это в свою очередь вызвано наличием неполярного заместителя в мезогене III, затрудняющего плотную упаковку [3, 9].

При отжиге свернутые молекулы распрямляются, и изотропное движение CD_2 -групп становится невозможным, а общая надмолекулярная упорядоченность возрастает, что и отражается в изменениях спектра.

Анализ формы линий спектров ЯМР 2H исследованных полимеров показывает, что мелкомасштабное движение метиленовых групп (крутильные колебания) происходит с временами корреляции не менее 10^{-6} — 10^{-4} с, а центральный синглет в спектре полиэфира III связан с движениями с временем корреляции не менее 10^{-6} с [8].

Таким образом, в исследованных полиэфирах I—III при комнатной температуре происходят мелкомасштабные движения части метиленовых групп с частотами 10^4 — 10^5 Гц и вращение фениленовых циклов с частотами $>10^2$ Гц. Показано, что подвижность в развязке не зависит от строения мезогена и существенно зависит от истории образца. Этот вывод согласуется с известными экспериментальными [10] и теоретическими [11] результатами, свидетельствующими о независимости параметра порядка развязки от вида мезогенного фрагмента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев В. В., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 440.
2. Зуев В. В., Елкин А. Ю., Грибанов А. В., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 780.
3. Зуев В. В., Скорогодов С. С. // Polymer. 1990. V. 35. № 1. P. 18.
4. Blumstein A. // Polymer J. 1985. V. 17. № 1. P. 277.
5. Troughton M. J., Unnin A. P., Davies G. R., Ward J. M. // Polymer. 1988. V. 26. № 8. P. 1389.
6. Mühlbach A., Economy J., Lyerla J. R., Yannony C. // Polymer Preprints. 1988. V. 29. № 1. P. 40.
7. Gehrke R., Gulibrzuch M., Claué A., Zachmann H. // Polymer Preprints. 1988. V. 29. № 1. P. 64.

8. Spiess H. W. // Colloid and Polymer Sci. 1984. V. 261. № 3. P. 193.
9. Скороходов С. С. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 161.
10. Волчек Б. З., Шилов С. В., Медведева Д. А. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. «Жидкие кристаллы и их практическое использование». Т. 3. Чернигов, 1988. С. 372.
11. Осипов М. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53. № 10. С. 1915.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
02.04.90

УДК 541(64 + 183.12)

© 1990 г. С. Г. Стародубцев

ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЕТОК НА ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ПРОТИВОПОЛОЖНО ЗАРЯЖЕННЫМИ МИЦЕЛЛООБРАЗУЮЩИМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Изучено влияние концентрации заряженных групп и химических сшивок, а также условий синтеза полиэлектролитных сеток на основе спицовых сополимеров акриламида с метакрилатом натрия на свойства комплексов, образуемых ими с противоположно заряженными мицеллообразующими ПАВ. Наиболее прочные комплексы с ПАВ образуют сетки, содержащие оптимальную концентрацию химических сшивок и топологических узлов. Обнаружено явление диспропорционирования ионов ПАВ как в пределах одного образца, так и между разными образцами гелей одинакового строения.

Теоретический интерес к исследованию взаимодействия полиэлектролитных сеток с противоположно заряженными ионами ПАВ обусловлен несколькими причинами. Во-первых, сравнение поведения линейных [1—3] и сетчатых [4] полимеров при взаимодействии с мицеллообразующими ПАВ позволяет лучше понять факторы, определяющие структуру и устойчивость образующихся полимер-мицеллярных комплексов. Во-вторых, добавление ПАВ к заряженным сеткам позволяет в широких пределах регулировать их конформационное состояние и свойства [4]. Наконец, в-третьих, возможно наличие аналогий между реакциями образования полиэлектролитных комплексов с участием заряженных сеток и макрополимеров линейного строения [5—7] и комплексов сеток с ПАВ. С практической точки зрения подобные исследования представляют самостоятельный интерес, например, в связи с проблемой очистки промышленных и бытовых стоков от ПАВ и других примесей [8].

Цель работы — исследование влияния концентрации химических сшивок и условий синтеза полиэлектролитных сеток на эффективность связывания ими ионов ПАВ. Кроме того, в работе впервые предпринята попытка оценить равномерность распределения ионов ПАВ в объеме гелей, а также между разными образцами гелей одного и того же строения.

Исследовали спицовые сополимеры акриламида с метакрилатом натрия (МАК), в качестве ПАВ использовали цетилпиридинийбромид (ЦПБ) производства «Chemopol». Гели получали радикальной сополимеризацией мономеров и сшивателя — N,N'-метилен-бис-акриламида (БАА) в водных растворах при 20° по стандартной методике [9]. Для синтеза использовали стеклянные ампулы диаметром 3 мм. Состав и условия синтеза приготовленных сеток приведены в табл. 1. Полученные гели разрезали на цилиндры длиной 3 мм и отмывали в дистиллированной воде в течение