

Таким образом, методом полярографического титрования показано, что ПОА отличается от соответствующих мономеров (фенола и β -нафтола) формированием обратимых окислительно-восстановительных фрагментов в полимерах, содержание которых увеличивается с увеличением ММ при постоянстве полуволны полярографического титрования. Увеличение ММ приводит также к накоплению парамагнитных центров и усилинию межмолекулярного взаимодействия, что способствует более легкому переносу электронов с полиароксильного радикала на катион диазония. Указанные факторы и обусловливают увеличение скорости взаимодействия ПОА с диазосоединениями при увеличении ММ полимера и изменение направления реакции при переходе от мономеров к полимерам.

Проведенные исследования позволяют направленно регулировать создание арилированных производных ПОА, представляющих интерес в качестве моделей ПСС-фрагментов природных гумусов, модификаторов полимерных адгезивов, ингибиторов полимеризации ненасыщенных мономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аванесова Н. Р., Александян Р. З., Щучкин М. Н., Лиогонький Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1037.
2. Саундерс К. Ароматические диазосоединения и их техническое применение. М., 1938. С. 11.
3. Лиогонький Б. И., Матнишян А. А., Прут Э. В., Берлин А. А. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 1. С. 65.
4. Навоша Ю. Ю. Дис. ... канд. физ-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982. 127 с.
5. Майрановский С. Г., Страбынь Я. П., Безуглый В. Д. Полярография в органической химии. Л., 1975. С. 152.

Научно-производственное объединение
«Полимерклей»

Поступила в редакцию
22.06.89

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

УДК 541.64:532.77

© 1990 г. Н. К. Двояшкин, Е. П. Чирко

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Импульсными методами ЯМР исследовали особенности кристаллизации полиэтиленгликоля $M=2000$ из концентрированных растворов в дейтероацетоне. Показано влияние трансляционного движения кристаллизующихся макромолекул, зависящее от доли низкомолекулярного компонента в системе. Наиболее сильно это влияние в области большого переохлаждения ниже температуры плавления. При малом переохлаждении во всем интервале концентраций кристаллизация полимера из раствора полностью контролируется процессами нуклеации.

Процесс кристаллизации полимеров, особенно олигомеров, из концентрированных растворов, когда небольшие изменения доли низкомолекулярного компонента в системе полимер – растворитель приводят к существенным изменениям ее термодинамических и кинетических характеристик [1, 2], остается малоизученным. Интересным и малоисследованным представляется влияние трансляционной молекулярной подвижности на кристаллизацию полимера.

Цель настоящей работы – изучение влияния низкомолекулярного растворителя на кристаллизацию ПЭГ из концентрированных растворов ме-

тодом импульсного ЯМР. Использование ЯМР в такого рода исследований позволяет не только изучать кристаллизацию полимера, но и непосредственными измерениями определять при этом влияние поступательного движения кристаллизующихся молекул на данный фазовый переход [3].

Исследовали ПЭГ с $M_n=2000$ и $T_{пл}=52^\circ$ фирм «Fluka AG» и «Buchs SG». Растворитель – дейтерированный ацетон Всесоюзного объединения «Изотоп» с содержанием 99,1% изотопа в изотопзамещенном положении. Использование апротонного растворителя позволило при ЯМР-измерениях следить только за поведением полимера. Предварительное плавление и изотермическую кристаллизацию осуществляли по методике, описанной в работе [4], на образцах, объемная доля ПЭГ в которых менялась в области $\varphi_2=1,0-0,42$. Диапазон температур кристаллизации T_k составлял $13-45^\circ$. Значения коэффициентов самодиффузии (КСД) полимера D в жидкой фазе находили методом ЯМР с использованием импульсного градиента магнитного поля [5] на лабораторной установке с резонансной частотой протонов 60 МГц [6]. Доля закристаллизованного ПЭГ определяли динамической степенью кристалличности P [4], а валовую скорость кристаллизации величиной $\tau_{0,2}^{-1}$ ($\tau_{0,2}$ – время, необходимое для достижения в кристаллизующейся системе степени завершенности фазового перехода $S=20\%$). $\tau_{0,2}$, а не традиционное значение $\tau_{0,5}$ взято с целью рассмотрения начальных стадий кристаллизации, где характерное для кристаллизации из растворов изменение состава аморфной фазы по мере роста кристаллической [3] не столь существенно.

Анализ изотерм кристаллизации проводили в координатах уравнения Аврами

$$\lg \left[P(\infty) \ln \frac{P(\infty)}{P(\infty) - P(t)} \right] - \lg t,$$

где $P(t)$ и $P(\infty)$ – значение P в данный момент времени t и по завершении фазового перехода соответственно. Было найдено, что для чистого ПЭГ изотермы линейны вплоть до значений $S = \frac{P(t)}{P(\infty)} \approx 0,92-0,97$, при-

чем их наклон при любых T_k практически неизменен и отвечает показателю Аврами $n \approx 2,4$. Для образцов с растворителем линейными оказываются участки изотерм вплоть до $S=0,6-0,8$, причем их наклон по мере приближения $T_{пл}$ к T_k соответствующего образца увеличивается. Например, для образца с $\varphi_2=0,87$ показатель Аврами n в исследуемом диапазоне T_k возрастает от 1,1 до 1,8. Конечные участки этих изотерм отклоняются в сторону замедления кристаллизации. Таким образом, однозначность вывода о механизме кристаллизации в системе ПЭГ – дейтероацетон на основе анализа уравнения Аврами сделать не удается.

Ввиду снижения $T_{пл}$ ПЭГ при добавлении растворителя [7] сравнение скоростей кристаллизации образцов целесообразно проводить при одинаковой степени переохлаждения $\Delta T = T_{пл} - T_k$, т. е. при T_k , равноудаленных от $T_{пл}$ соответствующего образца. Эти результаты для образцов с различными φ_2 представлены на рис. 1. Видно, что при $\Delta T \geq 13$ К (рис. 1, кривые 1, 2) увеличение дейтероацетона в системе до $1-\varphi_2 \approx 0,4$ приводит к монотонному возрастанию скорости кристаллизации ПЭГ; с дальнейшим разбавлением системы она падает. При T_k , близких к $T_{пл}$ ($\Delta T \leq 9$ К), скорость фазового перехода снижается пропорционально доле растворителя в образце (рис. 1, кривые 6, 7). Вместе с тем обращает на себя внимание наличие переходной области переохлаждения ($\Delta T = (10-12)$ К), где при $\Delta T = 12$ К наблюдается монотонный рост $\tau_{0,2}^{-1}$ вплоть до $1-\varphi_2 \approx 0,6$ (рис. 1, кривая 3). При $\Delta T = 10,11$ К на зависимости $\ln(\tau_{0,2}^{-1}) = f(\varphi_2)$ появляется минимум; при $\Delta T = 11$ К он обнаруживается у образца с $\varphi_2 = 0,87$, а при $\Delta T = 10$ К у образца с $\varphi_2 = 0,63$, т. е. по мере приближения T_k к $T_{пл}$ положение минимума смещается в сторону уменьшения φ_2 . С достижением $\Delta T \leq 9$ К, как уже отмечалось, он исчезает вообще.

Анализ экспериментальных результатов проводили на основе кинетической теории кристаллизации полимеров [2, 8], согласно которой выра-

жение для скорости кристаллизации $\tau_{0,2}^{-1}$ может быть представлено в виде

$$\tau_{0,2}^{-1} = A \exp\left(-\frac{E_b}{RT_k} - \frac{\Delta F^*}{RT_k}\right), \quad (1)$$

где A — предэкспоненциальный множитель; E_b — энергия активации процесса переноса молекул через границу раздела жидкость — кристалл; ΔF^* — изменение свободной энергии при образовании зародыша критических размеров, обусловливающего рост кристаллитов; R — газовая постоянная. В соответствии с формулой (1) необходимой становится оценка влияния растворителя и условий кристаллизации на параметры E_b/RT_k и $\Delta F^*/RT_k$, которые определяют валовую скорость кристаллизации.

Поскольку наиболее вероятным для кристаллизации ПЭГ является образование ламеллярных кристаллитов при гетерогенном зародышеобразовании, контролирующем их рост [9], величина ΔF^* (зависящая от $T_{пл}$, T_k и концентрации φ_2) в нашем случае может быть представлена соотношением [8]

$$\Delta F^* = 2\sigma\xi^* \quad (2a)$$

$$\xi^* = \frac{2\sigma_e - RT_k \ln \varphi_2 - RT_k \frac{x - \xi^* + 1}{x}}{\frac{\Delta H \Delta T}{T_{пл}} - \frac{RT_k}{x} \varphi_2}, \quad (2b)$$

где ξ^* — критический продольный размер двумерного зародыша; σ , σ_e — боковая и торцевая поверхностные энергии кристаллитов; ΔH — энтальпия плавления в расчете на мономерное звено; x — степень полимеризации.

На рис. 2, а представлены концентрационные зависимости параметра $\Delta F^*/RT_k$ при различных степенях переохлаждения в области $\Delta T = 7-14$ К. Значения ΔF^* рассчитывали по уравнениям (2), причем величины σ , σ_e , ΔH и $T_{пл}$ были взяты из работ [7, 10]. Из рис. 2, а следует, что при данном ΔT по мере увеличения доли растворителя в образце параметр $\Delta F^*/RT_k$ возрастает. При большом переохлаждении ($\Delta T \geq 13$ К) изменения $\Delta F^*/RT_k$ не столь велики (рис. 2, кривые 1, 2), как при незначительном переохлаждении ($\Delta T \leq 9$ К) (рис. 2, кривые 6, 7). Следовательно, введение растворителя должно приводить к затруднению нуклеации и, как следствие, к уменьшению скорости кристаллизации ПЭГ (формула (1)) из раствора пропорционально доле вводимого растворителя. Более того, замедление кристаллизации ПЭГ с увеличением содержания в образце низкомолекулярного компонента за счет процесса нуклеации должно быть наиболее эффективным при малом переохлаждении ($\Delta T \leq 9$ К), что согласуется с экспериментальными данными при $\Delta T \leq 9$ К (рис. 1, кривые 6, 7). Вместе с тем наблюдаемый характер экспериментальных зависимостей скорости кристаллизации ПЭГ от содержания растворителя, в частности вид кривых $\tau_{0,2}^{-1} = f(\varphi_2)$ при большом переохлаждении ($\Delta T \geq 13$ К), требует более детального анализа влияния диффузационного параметра E_b/RT_k в формуле (1) на $\tau_{0,2}^{-1}$.

В качестве E_b была взята энергия активации поступательного движения молекул ПЭГ, которая определялась из наклона экспериментальных температурных зависимостей КСД. Указанные зависимости в исследованной области температур (30–80°) линейны, что позволило по уравнению $D = D_0 \exp(-E_b/RT_k)$ определить значения E_b . Оказалось, что введение дейтероацетона способствует существенному уменьшению энергии активации самодиффузии E_b от 34,0 кДж/моль для чистого ПЭГ до 17,7 кДж/моль для образца с максимальной долей растворителя. Аналогично ведет себя и параметр E_b/RT_k в зависимости от $(1-\varphi_2)$ (рис. 2, а, кривая 8), причем он практически не зависит от T_k . Указанное поведение

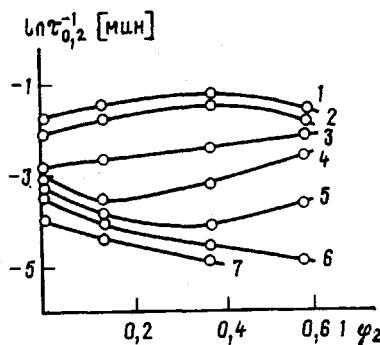


Рис. 1

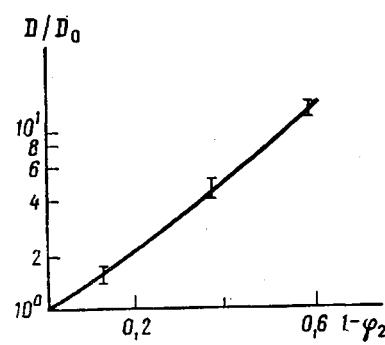


Рис. 3

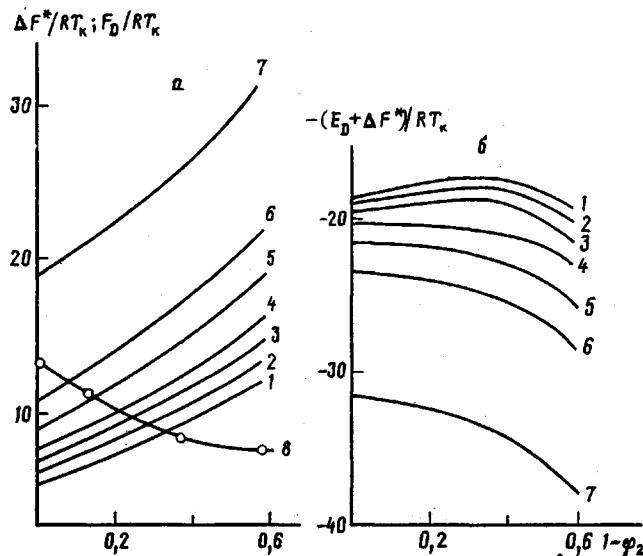


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости кристаллизации ПЭГ из растворов в дейтероацетоне от объемной доли растворителя $1-\varphi_2$ при переохлаждении $\Delta T=14$ (1), 13 (2), 12 (3), 11 (4), 10 (5), 9 (6) и 7 К (7)

Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров кристаллизации $\Delta F^*/RT_k$ (1-7) и E_D/RT_k (8) (а), а также $(E_D+\Delta F^*)/RT_k$ (6) при переохлаждении $\Delta T=14$ (1), 13 (2), 12 (3), 11 (4), 10 (5), 9 (6), 7 (7) и 7-14 К (8)

Рис. 3. Зависимость безразмерного параметра D/D_0 от объемной доли растворителя $1-\varphi_2$ при $\Delta T=7-14$ К

зависимости $E_D/RT_k=f(\varphi_2)$ должно привести (формула (1)) к повышению скорости кристаллизации ПЭГ при добавлении к нему растворителя, причем наибольший эффект влияния E_D на $\tau_{0,2}^{-1}$ следует ожидать при переохлаждении $\Delta T \geq 13$ К, т. е. там, где $\Delta F^*/RT_k$ меняется с изменением концентрации меньше всего.

Противоположные эффекты влияния вводимого растворителя на параметры E_D/RT_k и $\Delta F^*/RT_k$ требуют, очевидно, анализа совместного воздействия взаимоконкурирующих процессов нуклеации и самодиффузии на скорость кристаллизации ПЭГ из растворов. На основе рассчитанных по уравнениям (2) значений $\Delta F^*/RT_k$ и полученных экспериментально величин E_D/RT_k были построены зависимости показателя экспоненты $(E_D+\Delta F^*)/RT_k$ в выражении (1) для исследуемой области переохлаждений ΔT и концентраций φ_2 . Результаты представлены на рис. 2, б. Сравнение

этих кривых с экспериментально полученными концентрационными зависимостями скорости кристаллизации (рис. 1) показывает, что при достаточном переохлаждении ($\Delta T \geq 12$ К) введение ацетона в количестве до $\sim 0,4$ об. долей действительно должно вести к некоторому росту $\tau_{0,2}^{-1}$, который в данном случае объясняется преобладающим влиянием уменьшения энергии активации переноса молекул через границу раздела жидкость — кристалл. При дальнейшем разбавлении скорость кристаллизации должна падать из-за больших энергетических затруднений в образовании устойчивого зародыша при большом содержании низкомолекулярного компонента (рис. 2, б и рис. 1, кривые 1, 2). При малом переохлаждении ($\Delta T \leq 9$ К) решающую роль во всей области концентраций целиком приобретают процессы нуклеации, проявляющиеся в резком возрастании энергетического барьера образования устойчивого зародыша с ростом содержания растворителя в образце, что полностью подавляет влияние диффузионного параметра (рис. 2, б и рис. 1, кривые 6, 7).

Однако используемый подход на основе кинетической теории кристаллизации не позволяет в точности описать зависимости $\tau_{0,2}^{-1}=f(\varphi_2)$ в промежуточной области степени переохлаждения $\Delta T=10-12$ К (рис. 2, б, кривые 3–5 и рис. 1). Это несоответствие эксперимента и теории в области $\Delta T=10-12$ К, по-видимому, связано с различиями температурных коэффициентов скорости кристаллизации для образцов с различными φ_2 , что в свою очередь может являться прямым следствием неодинаковой поступательной подвижности кристаллизующихся молекул в образцах с разными φ_2 .

В работе [11] было показано, что при прочих равных условиях переохлажденные до данного ΔT , но полностью аморфизованные образцы ПЭГ — растворитель, имеющие большую поступательную подвижность, склонны кристаллизоваться с большей скоростью. Непосредственной мерой поступательной подвижности молекул может являться КСД D . На рис. 3 представлены отношения D/D_0 (D и D_0 — значения КСД раствора и чистого ПЭГ соответственно) при $\Delta T=7-14$ К. Эти данные позволяют оценивать степень изменения трансляционной подвижности молекул ПЭГ в зависимости от φ_2 . Видно, что D/D_0 мало зависит от ΔT , однако проявляет сильную зависимость от φ_2 . Если для образца с $\varphi_2=0,87$ это отношение составляет $\sim 1,5-1,7$, то для образца с $\varphi_2=0,63$ оно равно 4,4–5,2. Для образца с максимальным содержанием растворителя $\varphi_2=0,42$ КСД возрастает на порядок по отношению к D_0 .

Все более резкое увеличение энергетического барьера нуклеации по мере приближения T_k к $T_{пл}$, стремящееся замедлить кристаллизацию, может, по-видимому, частично компенсироваться большей степенью роста интенсивности поступательного движения кристаллизующихся молекул, наблюдаемой при больших разбавлениях системы. Степень этой компенсации, способной увеличивать скорость кристаллизации вследствие ускорения транспорта молекул на поверхность кристаллитов [12], оказывается максимальной для образцов с меньшими φ_2 . Этим объясняется более широкий интервал промежуточных значений ΔT для образца с $\varphi_2=0,42$, в котором происходит изменение характера зависимостей $\tau_{0,2}^{-1}=f(\varphi_2)$, наблюдавшегося при $\Delta T \geq 13$ К, к их виду при $\Delta T \leq 9$ К, когда влияние $\Delta F^*/RT_k$ становится подавляющим.

Таким образом, на кристаллизацию ПЭГ из растворов в дейтероацетоне во многом влияют процессы трансляционного движения кристаллизующихся молекул, зависящие от содержания растворителя. Наиболее эффективным оно оказывается в области больших степеней переохлаждения. При малом переохлаждении во всем интервале изученных концентраций кристаллизация полностью контролируется процессами нуклеации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М., 1979. С. 574.
2. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1966. С. 333.
3. Маклаков А. И., Двояшкин Н. К. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 397.
4. Двояшкин Н. К., Маклаков А. И., Смирнов В. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2702.
5. Steiskal E. O., Tranner J. E. // J. Chem. Phys. 1965 V. 42. № 1. Р. 288.
6. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Сундуков В. И. // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 4. С. 122.
7. Двояшкин Н. К. // Докл. АН ТаджССР. 1982. Т. 25. № 11. С. 663.
8. Fatou J. G., Riande E., Garcia Valdecasas R. // J. Polymer. Sci. Polymer. Phys. Ed. 1975. V. 13. № 11. Р. 2103.
9. Годовский Ю. К., Волегова И. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1397.
10. Годовский Ю. К., Слонимский Г. А., Гарбар Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 813.
11. Двояшкин Н. К. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань; Казан. гос. ун-т, 1980.
12. Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань, 1987. 221 с.

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

Поступила в редакцию
23.06.89

УДК 541(64+128):547.422

© 1990 г. Г. М. Хвостик, Э. И. Родина, А. Н. Шунник,
Г. П. Кондратенков, К. К. Венцеславская, Н. А. Силина

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОКИСЕЙ

На основании данных ПМР и радиометрии показано наличие обменных процессов, протекающих в хелатированных алкилалюмосканах — катализаторах полимеризации α -окисей. Установлено, что обмен сопровождается отрывом ацетилацетонатного (AcAc) лиганда от Al с высвобождением вакантных координационных мест на металле. Обменные процессы ускоряются в присутствии $\text{Al}(\text{AcAc})_3$, что сопровождается повышением эффективности действия катализитической системы в процессах раскрытия α -окисей.

В работах [1–3] отмечается влияние хелатирующего агента — ацетилацетона (AcAcH) на кинетику процесса полимеризации α -окисей под влиянием алкилалюмоксанов и свойства полученных полимеров. Полагается, что роль ацетилацетонатного (AcAc) лиганда сводится к дезактивации центров катионного типа и развитию процессов координационной полимеризации, приводящей к получению ВМС. Как показано в работе [4], внедрение в координационную сферу Al объемного лиганда — AcAc приводит к перестройке координационной сферы. При этом отмечается также [3], что введение AcAc -лиганда в координационную сферу Al (при $\text{AcAc}/\text{Al}=0.5$) препятствует образованию комплексов Al с электронодонорными лигандами; экспериментально не фиксируются комплексы α -окисей с алкилалюмоксантами, хотя в отсутствие AcAc -лиганда такие комплексы хорошо регистрируются в спектрах ЯМР при температуре $<-20^\circ$ [5]. В связи с этим представлялось важным изучить роль AcAc -лиганда в формировании катализитического центра полимеризации циклических окисей под влиянием алкилалюмоксанов и рассмотреть возможные пути активации катализитического комплекса полимеризации α -окисей.

Известно [6], что алкилалюмосканы являются полидисперсными соединениями и содержат ассоциированные формы. Естественно предположить, что алкилалюмосканы с AcAc могут содержать несколько неэквивалентных типов атомов Al. Действительно, в спектрах ПМР системы ал-