

БЛИЖНИЙ ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ

А. К. ДАДИВАНЯН, Р. С. АВОЯН, Г. А. АЙРАПЕТЯН, А. В. МУШЕГЯН,
Г. Г. ГРИГОРЯН

В растворах полимеров существует ближний ориентационный порядок — ориентация молекул растворителя относительно полимерной цепи [1—3]. Корреляция ориентаций молекул полимера и растворителя оказывает сильное влияние на оптические, электрические и термодинамические свойства полимеров [1—8]. Ближний ориентационный порядок должен оказывать существенное влияние и на кристаллизацию растворов, так как способность к кристаллизации молекул, ориентированных относительно макромолекул, должна отличаться от способности к кристаллизации остального растворителя. В связи с этим нами была исследована кристаллизация растворителя в системах, в которых существует ближний ориентационный порядок.

Были исследованы теплопоглощение и линейный инфракрасный дихроизм систем поливинилацетат (ПВА)-нафталин и полиэтиленоксид (ПЭО)-нафталин. Теплопоглощение измерялось на дифференциальном сканирующем микрокалориметре DSC-1В фирмы PERKIN—ELMER, а линейный инфракрасный дихроизм — на спектрофотометре UR-10, снабженном поляризатором из хлористого серебра. Растворы полимеров готовились растворением полимеров в жидком нафталине при 90°C.

На рис. 1 приведены инфракрасные спектры поглощения системы ПВА-нафталин в случаях, когда электрический вектор излучения параллелен

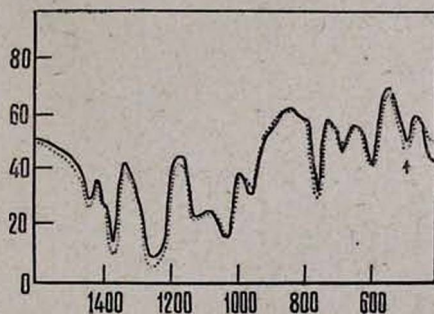


Рис. 1. Спектры поглощения поляризованного инфракрасного излучения системой ПВА — нафталин. Электрический вектор излучения параллелен (сплошная кривая) и перпендикулярен (пунктирная кривая) направлению растяжения образца.

и перпендикулярен направлению растяжения образца. Как видно из рисунка, поглощение полосы 476 см⁻¹, соответствующей внеплоскостным деформационным колебаниям группы С-Н нафталина, зависит от угла между электрическим вектором излучения и направлением растяжения образца. Это свидетельствует об ориентации молекул нафталина относитель-

но направления растяжения образца, являющейся результатом ближнего ориентационного порядка в этой системе.

На рис. 2 приведены кривые теплопоглощения растворов ПВА в нафталине в области плавления нафталина. По этим данным определена эн-

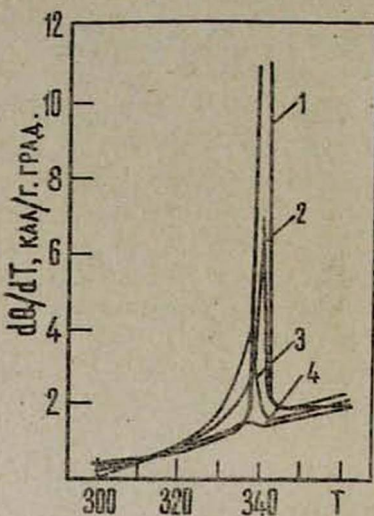
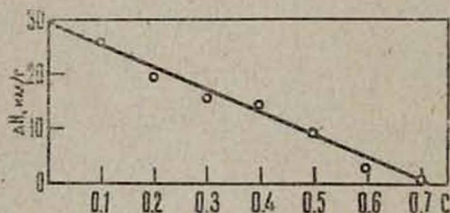
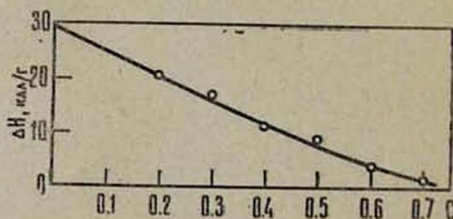


Рис. 2. Кривые теплопоглощения растворами ПВА в нафталине при различной концентрации полимера: 1 — чистый нафталин; 2 — $C = 0,2$; 3 — $C = 0,5$; 4 — $C = 0,7$.

талия плавления $\Delta H_{пл}$ нафталина в растворах различной концентрации. Зависимость энтальпии плавления нафталина от весовой концентрации полимера приведена на рис. 3а. На рис. 3б приведена концентрационная зависимость $\Delta H_{пл}$ нафталина в растворе ПЭО. Из рис. 3 видно, что энталь-



а



б

Рис. 3. Зависимость энтальпии плавления нафталина в растворах ПВА (а) и ПЭО (б).

пия плавления растворителя уменьшается с повышением концентрации полимера, и при концентрациях полимера выше 0,7 фазовый переход не наблюдается. Такое поведение $\Delta H_{пл}$ можно объяснить, если предположить, что часть растворителя, которая ориентируется относительно полимерных цепей, не участвует в процессе кристаллизации. Тогда энтальпия плавления растворителя в растворе должна быть равна

$$\Delta H_{\text{пл.}} = \Delta H_{\text{пл.}}^0 (1 - C_{\text{ор.}}), \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{пл.}}^0$ — энтальпия плавления чистого растворителя, $C_{\text{ор.}}$ — весовая концентрация ориентированного растворителя, равная отношению массы ориентированного растворителя к массе всего растворителя.

Из соотношения (1) следует, что энтальпия плавления растворителя должна понижаться с увеличением концентрации полимера C , а при тех концентрациях полимера, при которых весь растворитель ориентирован, т. е. $C_{\text{ор.}} = 1$, $\Delta H_{\text{пл.}}$ должна быть равна нулю, что и наблюдается экспериментально. Пользуясь соотношением (1), можно определить часть растворителя, ориентированного относительно полимера, а зная $C_{\text{ор.}}$ можно определить отношение массы ориентированного растворителя $m_{\text{ор.}}$ к массе полимера $m_{\text{п.}}$ согласно соотношению

$$\frac{m_{\text{ор.}}}{m_{\text{п.}}} = \frac{C_{\text{ор.}} (1 - C)}{C}. \quad (2)$$

Значения $C_{\text{ор.}}$ и $m_{\text{ор.}}/m_{\text{п.}}$ приведены в таблице. Из данных таблицы можно заключить, что отношение массы растворителя, который не участвует

Таблица

Количество связанного с полимером растворителя							
Система ПВА — нафталин				Система ПЭО — нафталин			
C	$\Delta H_{\text{пл.}}, \text{ кал/г}$	$C_{\text{ор.}}$	$m_{\text{ор.}}/m_{\text{п.}}$	C	$\Delta H_{\text{пл.}}, \text{ кал/г}$	$C_{\text{ор.}}$	$m_{\text{ор.}}/m_{\text{п.}}$
0,3	17	0,44	1,00	0,185	21,0	0,22	0,94
0,4	12	0,60	0,90	0,3	17,5	0,40	0,92
0,5	8	0,74	0,74	0,4	11,5	0,60	0,90
0,6	4	0,87	0,53	0,5	8,5	0,70	0,70
0,7	2	0,94	0,40	0,6	3,85	0,87	0,57
				0,7	1,40	0,95	0,40

в кристаллизации, к массе полимера меняется в зависимости от концентрации полимера C в пределах от 0,4 до 1. Это означает, что связаны с полимером и не могут кристаллизоваться только молекулы растворителя, находящиеся в первом монослое вокруг полимерных цепей. Исследования оптической анизотропии и линейного инфракрасного дихроизма также свидетельствуют о том, что относительно полимерной цепи ориентируются только молекулы растворителя, находящиеся в монослое, окружающем ее [3, 7]. Отсюда можно сделать вывод, что молекулы растворителя, ориентированные относительно макромолекул, не участвуют в кристаллизации.

Ереванский государственный
университет

Поступила 9.IX.1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжов. ДАН СССР, 153, 1062 (1963).
2. E. V. Frisman, A. K. Dadivanyan. J. Polymer Sci., C16, 1001 (1967).
3. A. K. Dadivanyan. Polymer Preprints, 16, 654 (1975).

4. Э. В. Фрисман, В. И. Андрейченко. Высокомол. соед., 4, 1559 (1962).
5. M. Fukuda, G. L. Wilkes, R. S. Stein. J. Polymer Sci., A—2, 2, 1417 (1971).
6. Л. А. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова. Высокомол. соед., Б16, 23 (1974).
7. А. К. Дадиванян и др. Высокомол. соед., А17, 745 (1975).
8. А. А. Татар и др. Высокомол. соед., А13, 2454 (1971).

ՄԵՐՋԱՎՈՐ ԿՈՂՄՆՈՐՈՇՄԱՆ ԿԱՐԳԸ ԵՎ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԲՅՈՒՐՆԵՂԱՑՈՒՄԸ

Ա. Կ. ԴԱԴԻՎԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ԱՎՈՅԱՆ, Շ. Ա. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ, Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Աշխատանքում ուսումնասիրված է պոլիմերային լուծույթներում լուծիչի կարգավորվածությանը սպեկտրոսկոպիկ և մակրոկալորիմետրիկ եղանակներով: Ցույց է տրված, որ պոլիմերային շղթաների նկատմամբ կողմնորոշված լուծիչի մակրոմոլեկուլները չեն բյուրեղանում: Տրոշված է պոլիմերի հետ կապված լուծիչի քանակը:

SHORT-RANGE ORDER AND THE CRYSTALLIZATION OF SOLUTIONS

A. K. DADIVANYAN, R. S. AVOYAN, H. A. AJRAPETYAN,
A. V. MUSHEGHYAN, G. G. GRIGORYAN

The short-range order in polymer solutions was studied with spectroscopic and microcalorimetric methods. It is shown, that the molecules oriented relative to the macromolecules do not crystallize. The quantity of the solvent connected with the polymer was determined.