

свидетельствует о достаточно высокой кристаллизуемости этих ацетатов. АЦ с содержанием связанный уксусной кислоты 55,3% (образец 4) обнаруживает едва заметную тенденцию к кристаллизации (небольшой загиб в конце кривой). Образец 5 не обнаруживает никаких признаков кристаллизации. Кривая 3' на рис. 1 принадлежит образцу 3, предварительно прогретому в свободном состоянии до 240°. Образец в области расстеклования деформируется очень слабо, что является следствием кристаллизации, прошедшей при предварительном прогреве.

На рис. 2 приведены контрольные дифрактограммы, снятые с образцов пленок, прогретых в свободном состоянии. Из них видно, что образцы 1—3, прогретые до 230—240°, хорошо закристаллизованы (с уменьшением степени замещения степень кристалличности несколько падает). Образец 4, прогретый до температур 250 и 270°, рентгенографически кристаллизации уже не обнаруживает.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Н. А. Зайчуковой за предоставление образцов и приготовление пленок.

### Выводы

Уменьшение степени замещения ацетатов целлюлозы понижает скорость их кристаллизации (при постоянной скорости нагрева), а образцы гомогенной АЦ с содержанием связанный уксусной кислоты 55,3% в изученных условиях почти полностью лишены способности кристаллизоваться. Термомеханические кривые хорошо отражают особенности кристаллизации изученных материалов в процессе их нагревания.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
8 XII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Л а л е в а, П. В. К о з л о в, К. Д. Д и м о в, Высокомолек. соед., Б9, 568, 1967.
2. В. Я. Т е й т е л ь баум, Л. А. С е м е н о в а, Н. А. П а ли х о в, Э. Ф. Г у б а н о в, Высокомолек. соед., А10, 183, 1968.
3. Н. И. Н а й м а р к, Б. А. Ф о м е н к о, Высокомолек. соед., 8, 2083, 1966.
4. Б. А. Ф о м е н к о, Л. П. П е р е п е ч к и н, Б. В. В а с и л ь е в, Н. И. Н а й м а р к, Высокомолек. соед., А11, 1971, 1969.
5. Б. А. Ф о м е н к о, Н. И. Н а й м а р к, Заводск. лаб., 34, 359, 1968.

УДК 541.64:678.41.532.77

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ БУТИЛКАУЧУКА МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

*А. И. Малахов, Б. Р. Смирнов, Т. В. Соснина,  
В. Б. Стрюков, Г. В. Королев*

Молекулярные свойства концентрированных растворов полимеров представляют значительный практический и теоретический интерес; однако, в силу методических затруднений, они изучены гораздо менее полно, чем разбавленные растворы. Некоторые данные по молекулярной подвижности в концентрированных растворах полимеров могут быть получены методом спинового зонда [1]. В ряде предыдущих исследований было показано, что время корреляции введенного в полимер стабильного свобод-

ного радикала отражает в той или иной мере подвижность полимерных молекул или их фрагментов [2—4]. В данной работе метод спинового зонда применен к концентрированным растворам бутилкаучука в бензоле и циклогексане.

### Объекты и методы исследования

Бутилкаучук (ненасыщенность 2,3 мол. %,  $\bar{M}_n = 210\,000$ , без стабилизатора) очищали переосаждением из гептана этанолом. Затем из разбавленного раствора в гептане готовили поливом на стекло пленки толщиной около 0,5 мм, которые высушивали до постоянного веса в вакууме. В пленку вводили одновременной диффузией из паров растворитель и легколетучий стабильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-1-оксипиперидин (последний — в концентрации менее  $10^{-3}$  моль/л). В качестве растворителей использовали бензол и циклогексан. При близости собственной вязкости (0,52 и 0,43 спуз) соответственно при  $20^\circ$ ) и молекулярных размеров первый из них является плохим растворителем для бутилкаучука, а второй — хорошим (константы Хаггинса 0,61 и 0,35 [5]). Концентрацию растворителя фиксировали по привесу пленки. Из пленок готовили монолитный образец для исследования. Затем по параметрам спектра ЭПР стабильного радикала определяли время корреляции  $\tau_c$  [2, 6]. Применимость метода определяется диапазоном  $10^{-11} \leq \tau_c \leq 2 \cdot 10^{-9}$  сек, поэтому измерения удалось провести лишь для растворов с концентрацией бутилкаучука выше 60 вес. %. В простейшем случае изотропного вращения  $\tau_c$  связано с коэффициентом вращательной диффузии  $D_{sp} = \tau_c / 6$ . Макровязкость растворов бутилкаучука достаточно хорошо изучена [7, 8]. Однако, поскольку нами было обнаружено аномальное влияние средства растворителя на полимер на микровязкость, мы провели качественное сопоставление на тех же самых образцах, оценивая влияние растворителя на макровязкость на пластометре Хепплера. Последний метод, несмотря на его качественный характер, дал величины, близкие к литературным [8] для первой ньютоновской вязкости.

### Результаты и их обсуждение

Из уравнения Кивелсона [6] время корреляции может быть определено как из члена, содержащего  $M$ , так и из члена с  $M^2$  ( $M$  — проекция магнитного момента ядра на ось квантования)

$$\tau_c' = 7,0 \cdot 10^{-10} \Delta H_+ (I_+/I_- - 1)$$

$$\tau_c'' = 5,9 \cdot 10^{-10} \Delta H_+ (\sqrt{I_+/I_-} + 1 - 2\sqrt{I_+/I_-}) \text{ сек},$$

где  $\Delta H_+$  — ширина между точками максимального наклона низкопольной компоненты спектра,  $I_+$ ,  $I_0$  и  $I_-$  — амплитуды производной каждой из трех компонент сверхтонкой структуры сигнала в порядке возрастания поля. Согласно теории [6], эти величины должны быть равны. Однако в растворах бутилкаучука, так же как и в некоторых других полимерах [3, 4], равенство  $\tau_c' = \tau_c''$  не выполняется, что, по-видимому, свидетельствует об анизотропном характере вращения молекулы зонда в полимере. По мере повышения температуры или концентрации растворителя отношение  $\tau_c'/\tau_c''$  стремится к единице (рис. 1), т. е. движение молекулы-зонда становится изотропным. Поскольку наше обсуждение носит качественный характер, анизотропный характер вращения нами не принимался во внимание, и расчеты были выполнены для величины  $\tau_c'$ , которая может быть определена с большей точностью.

Микровязкость может быть рассчитана из величины  $\tau_c$ , если предположить выполнимость уравнения Стокса для частицы молекулярного размера  $\eta_m = \tau_c (3kT / 4\pi a^3)$ , где  $a$  — ван-дер-ваальсов радиус радикала-зонда, равный по нашим оценкам примерно 3 Å. Подстановка найденных значе-

ний  $\tau_c$  (рис. 2) дает величину микровязкости порядка 0,1—1,0 пуз. Поскольку выполнимость уравнения Стокса для данной системы далеко не очевидна, мы сделали оценку микровязкости другим путем. Для этого были приготовлены водно-глицериновые растворы, для которых  $\tau_c$  были близкими к наблюдаемым нами. Вязкость таких растворов составляет 1,0—5,0 пуз. Таким образом, две независимые оценки дают близкую величину микровязкости и позволяют сделать вывод о том, что микровязкость на 8—10 порядков ниже макровязкости системы.

Существенный интерес пред-

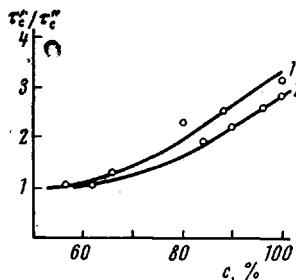


Рис. 1. Зависимость отношения  $\tau_c' / \tau_c''$  от концентрации растворителя (бензола): 1 — 286, 2 — 323° К

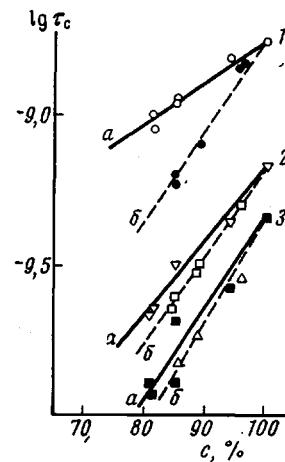


Рис. 2. Зависимость  $\tau_c$  от концентрации бутил-каучука:  
а — бензол, б — циклогексан; 1 — 286, 2 — 308, 3 — 323° К

ставляет зависимость микровязкости от концентрации растворителя. В первом приближении зависимость  $\tau_c$  от концентрации растворителя (рис. 2) может быть описана уравнением

$$\lg \tau_c = A + ac,$$

где  $A$  и  $a$  — эмпирические константы, значения которых приведены в таблице. Это уравнение совпадает по форме с эмпирическим для первой ньютоновской вязкости полимеров в высокоеластическом состоянии в той же области концентраций [7]. Однако при переходе от хорошего растворителя к плохому параметр  $a$  меняется антибатно обычно наблюдаемому для микровязкости. В нашем случае  $a$  больше в плохом растворителе, чем в хорошем. Это означает, что плохой растворитель сильнее снижает микровязкость, чем хороший при той же концентрации. Для макровязкости обычно наблюдается обратная картина. Для того, чтобы убедиться, что этот эффект не связан с добавкой радикала-зонда, мы провели качественную оценку макровязкости на пластометре Хеппера и убедились, что в данном случае хороший растворитель сильнее снижает макровязкость, чем плохой, и наблюданная аномалия микровязкости не связана с введением радикала-зонда.

Поскольку нами исследован лишь один объект, трудно сказать, является ли наблюданная нами закономерность общей. Однако можно высказать предположение, что наблюденный эффект связан с наличием двух типов межмолекулярного взаимодействия в концентрированных растворах полимеров — «локального» в узлах пространственной сетки и «распределенного» в межузловых участках полимерной цепи. Хороший растворитель,

#### Зависимость параметра $a$ от температуры и природы растворителя

Температура, °К	Растворитель	
	бензол	циклогексан
286	2,9	1,5
308	3,1	2,8
323	3,7	3,3

сильно сольватирующий полимерную цепь, препятствует образованию узлов пространственной флуктуационной сетки, уменьшая, таким образом, локальное взаимодействие и снижая первую ньютоновскую вязкость. В то же время он слабо влияет на величину распределенного взаимодействия, так как наряду с разбавлением может дополнительно координировать в сольватах участки различных макромолекул. Поэтому хороший растворитель будет слабо влиять на микровязкость, связанную с подвижностью межузловых участков макромолекул. В случае плохого растворителя в меньшей степени происходит сольватация макромолекул и разрушение узлов флуктуационной сетки; влияние его на первую ньютоновскую вязкость слабее. В межузловых участках эффект разбавления превалирует над координацией, и происходит сильное снижение микровязкости. Если данная модель верна, можно ожидать, что микровязкость должна коррелировать не с первой, а со второй ньютоновской вязкостью.

### Выводы

1. В растворах бутилкаучука в бензоле и циклогексане с концентрацией растворителя менее 40 вес. % измерено время корреляции спинового зонда. Рассчитанная в стоксовом приближении микровязкость растворов составляет 0,1—1,0 *nu<sub>a</sub>*, что на 8—10 порядков ниже макровалентности тех же растворов.

2. Равные концентрации хорошего (циклогексан) и плохого (бензол) растворителей по-разному влияют на микро- и макровязкость. Хороший растворитель сильнее снижает макровязкость, плохой — микровязкость. Результаты интерпретированы в рамках представлений о сетчатой структуре концентрированных растворов полимеров.

3. Показано, что метод спинового зонда дает представление о подвижности межузловых участков полимерных цепей и может быть эффективно использован для исследования пластификации полимеров.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24 XII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Стрюков, Докл. АН СССР, 179, 641, 1969.
2. В. Б. Стрюков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А10, 479, 1969.
3. В. Б. Стрюков, Ю. С. Каримов, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., Б9, 493, 1967.
4. В. Б. Стрюков, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., А9, 616, 1968.
5. Г. С. Уитби, Синтетические каучуки, Изд-во иностр. лит., 1967.
6. D. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 175, 1960.
7. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Успехи химии, 34, 888, 1967.
8. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, М. С. Лудкий, Н. Е. Берковец, И. М. Грановская, Т. А. Чиркова, Высокомолек. соед., А9, 2044, 1968.

УДК 678.674:620.181

### О ВЗАЙМНОМ ВЛИЯНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ В ПОЛИТЕТРАМЕТИЛЕНОКСИДЕ

*B. П. Рошупкин, B. B. Кочервинский*

Как известно, физико-механические свойства полимеров сильно зависят от степени кристалличности и характера надмолекулярных структур [1]. Использование этих факторов для направленного регулирования свойств требует знания того, какие характеристики кристаллических и аморфных областей аддитивны, а какие нет и каковы в последнем случае тенденции и масштабы взаимного влияния этих областей в полимерах.