

мой плоскости какая-либо определенная ориентация его отсутствует (рисунок, б).

Таким образом, предположение об участии в процессе пробоя двух типов носителей заряда — электронов и дырок проводимости — позволяет объяснить основные закономерности направленности пробоя не только в кристаллах, но и вытянутых полимерах.

Сибирский научно-исследовательский
институт энергетики

Поступила в редакцию
14 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Вершинин, В. Г. Триппель, Физика твердого тела, 12, 296, 1970.
2. Ю. Н. Вершинин, В. Г. Герман, Физика твердого тела, 18, 3132, 1971.
3. А. М. Лобанов, Г. Б. Шпаковская, О. С. Романовская, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., Б11, 755, 1969.
4. П. Н. Щербак, А. М. Лобанов, О. С. Романовская, Г. Б. Шпаковская, В. П. Воробьев, Э. Э. Ярцева, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., Б12, 27, 1970.
5. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1969, стр. 503.
6. Ю. Н. Вершинин, Электрический пробой твердых диэлектриков, «Наука», 1968.

УДК 541.64:532.77:539.2

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИЦЕТИЛАКРИЛАТА

*В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, В. А. Касаинин,
Е. А. Терентьева, С. А. Агранова, В. Г. Барапов,
Н. А. Платэ*

Процессы структурообразования, протекающие в растворах полимеров, в условиях, близких к точке осаждения, представляют собой одну из актуальных проблем, поскольку первичное упорядочение, возникающее в растворе, во многом определяет структуру и физико-химические свойства полимерного тела. Другая сторона этой проблемы заключается в изучении и установлении определенной взаимосвязи между процессами структурной организации макромолекул и их конформационными изменениями, возможно сопутствующими указанным процессам.

Гелеобразование представляет собой один из частных, но достаточно специфичных примеров структурообразования.

Несмотря на большое число работ по изучению процессов гелеобразования и структуры гелей, в литературе практически отсутствуют исследования, связанные с изучением структуры систем полимер — растворитель в широком температурном интервале, охватывающем как область существования растворов, так и область гелеобразного состояния. Исследователи обычно ограничиваются построением и рассмотрением фазовых диаграмм, не затрагивая проблем молекулярной и надмолекулярной организации исследуемых систем полимер — растворитель в области перехода гель — раствор. При таком изучении начальные этапы структурообразования, предшествующие образованию геля, оказываются за пределами внимания исследователей.

В то же время очевидно, что характер взаимодействия макромолекул друг с другом и растворителем в растворах в условиях, близких к фазовому разделению, должен во многом определять конформационное состояние и уровень структурной организации макромолекул в геле. Образование термообратимых гелей гребнеобразных полимеров в их растворах в *n*-алифатических спиртах, обусловленное их дифильной природой и способно-

стью боковых цепей к кристаллизации [1–3], а также реализация ориентационного порядка в боковых группах в их разбавленных растворах [4, 5], предопределяют значительный интерес к исследованию конформационного состояния этих полимеров в условиях, близких к температуре гелеобразования, где склонность макромолекул к организации должна быть максимальной.

В целях исследования начальных этапов структурообразования в условиях, предшествующих фазовому расслоению растворов гребнеобразных полимеров в *n*-алифатических спиртах, в работе изучено поведение полицетилакрилата (ПА-16) в гелеобразующих (*n*-октанол) (критическая концентрация гелеобразования — 0,3–0,5 вес. % полимера) и негелеобразующих (*n*-пентанол, *n*-гексанол) растворителях.

Использовали фракции ПА-16 с молекулярными весами $2,5 \cdot 10^6$ и $8 \cdot 10^6$; в качестве методов исследования применяли метод светорассеяния (расчет второго вириального коэффициента A_2 и размеров макромолекул (\bar{R}^2) $^{1/2}$ вели по методу двойной экстраполяции) и двойного лучепреломления (ДЛП), по данным которого рассчитывали характеристическую величину двойного лучепреломления $\Delta n/g \cdot c \cdot \eta_0$, где Δn — величина двойного лучепреломления, g — градиент скорости сдвига, η_0 — вязкость растворителя, c — концентрация полимера (0,5 вес. %).

Из данных по температурной зависимости A_2 видно (таблица), что для растворов ПА-16 в *n*-пентаноле характерно монотонное уменьшение A_2 с понижением температуры, как это следует из теории разбавленных растворов полимеров [6]. В этой системе, где A_2 изменяется от положитель-

Вторые вириальные коэффициенты в растворах ПА-16 в *n*-алифатических спиртах

<i>n</i> -Пентанол		<i>n</i> -Гексанол		<i>n</i> -Октанол	
T, °C	$A_2 \cdot 10^4$, моль·см 3 /с 2	T, °C	$A_2 \cdot 10^4$, моль·см 3 /с 2	T, °C	$A_2 \cdot 10^4$, моль·см 3 /с 2
95	0,32	70	0,88	60	0,78
90	0,31	60	0,77	50	0,77
85	0,28	55	0,63	40	0,73
80	0,24	50	0,58	35	0,70
75	0,17	45	0,44	30	0,66
73	0,11	43	0,36	28	0,64
71	0,02	41	0,30	26	0,62
69	-0,04	39	0,22		

ных до отрицательных значений (принимая значение $A_2=0$ в θ -точке), имеет место картина, характерная для расслаивания по типу жидкость — жидкость. Иная картина наблюдается в растворах ПА-16 в *n*-октаноле. Реализовать θ -условия в этом случае не удается, поскольку образование геля наблюдается до достижения θ -точки при больших положительных значениях A_2 . В растворах ПА-16 в гексаноле реализуется некоторая промежуточная картина, с несколько меньшими значениями A_2 , чем в гелеобразующем *n*-октаноле, но значительно большими значениями A_2 , чем в негелеобразующем *n*-пентаноле. Следовательно, способность полимеров, и в частности ПА-16, к образованию термообратимых гелей обусловлена, с одной стороны, тенденцией к агрегации сегментов макромолекул, а с другой стороны — сохранением в системе определенного термодинамического средства полимера и растворителя. Этот вывод носит, по-видимому, достаточно общий характер, хотя механизмы перехода от молекулярно-дисперсного раствора к гелю могут заметно различаться для каждой конкретной системы. Таким образом, одним из необходимых термодинамических условий образования термообратимых гелей для кристаллизующихся гребнеобразных полимеров является выполнение неравенства $A_2 > 0$.

При этом в гелеобразующем растворителе на зависимости $(\bar{R}^2)^{1/2}$ от температуры (рисунок, кривая 2) наблюдается четко выраженный перегиб (отсутствующий для растворов ПА-16 в *n*-пентаноле), и в интервале температур 45–23° (т. е. практически до точки гелеобразования — 20–22°) размеры макромолекул ПА-16 не изменяются.

Некоторую тенденцию к сохранению постоянства $(\bar{R}^2)^{1/2}$ можно заметить и для растворов ПА-16 в негелеобразующем растворителе — *n*-гексаноле (рисунок, кривая 1). Однако наблюдаемые в этом температурном интервале меньшие значения A_2 в *n*-гексаноле по сравнению с *n*-октанолом и совмещение точки фазового расслоения с температурой кристаллизации вызывают осаждение полимера без образования геля.

Симметрично с изменением $(\bar{R}^2)^{1/2}$ макромолекул ПА-16 в *n*-октаноле меняется и величина $\Delta n/gc\eta_0$ (рисунок, кривая 3). Резкие изменения $(\bar{R}^2)^{1/2}$ и $\Delta n/gc\eta_0$, наблюдаемые в узком температурном интервале (50–60°), дают основание высказать предположение о реализации конформационного перехода макромолекул ПА-16. Учитывая склонность гребнеобразных макромолекул к упорядочению, можно предположить, что в разбавленных растворах ПА-16 в *n*-октаноле (и менее четко выражено в *n*-гексаноле) при понижении температуры наблюдается самоорганизация макромолекул за счет кооперативного взаимодействия боковых групп, что в конечном итоге приводит к их внутримолекулярной агрегации.

Важно подчеркнуть, что выше и ниже температуры конформационного перехода раствор остается молекулярно-дисперсным, о чем свидетельствует характер диаграмм Зимма, а именно совпадение значений молекулярных весов, рассчитанных для исследованного интервала температур. По-видимому, в гребнеобразных полимерах дисперсионные силы взаимодействия длинных метиленовых цепей, располагающихся в каждом мономерном звене, выполняют ту же роль, что и водородные связи в природных и синтетических полипептидах, стабилизируя и внутримолекулярную структуру макромолекул. Постоянство значений $(\bar{R}^2)^{1/2}$ и $\Delta n/gc\eta_0$ в области температур, на 20° превышающих температуру гелеобразования, свидетельствует о высокой стабильности внутримолекулярных агрегатов, существование которых является, по-видимому, необходимым начальным этапом гелеобразования, приводящим в условиях фазового расслоения к межмолекулярной агрегации и кристаллизации этих элементарных структурных образований.

Зависимость $(\bar{R}^2)^{1/2}$ (1, 2) и $\Delta n/g \cdot c \cdot \eta_0$ (3) от температуры для растворов ПА-16 в *n*-гексаноле (1) и *n*-октаноле (2, 3)

Важно подчеркнуть, что выше и ниже температуры конформационного перехода раствор остается молекулярно-дисперсным, о чем свидетельствует характер диаграмм Зимма, а именно совпадение значений молекулярных весов, рассчитанных для исследованного интервала температур. По-видимому, в гребнеобразных полимерах дисперсионные силы взаимодействия длинных метиленовых цепей, располагающихся в каждом мономерном звене, выполняют ту же роль, что и водородные связи в природных и синтетических полипептидах, стабилизируя и внутримолекулярную структуру макромолекул. Постоянство значений $(\bar{R}^2)^{1/2}$ и $\Delta n/gc\eta_0$ в области температур, на 20° превышающих температуру гелеобразования, свидетельствует о высокой стабильности внутримолекулярных агрегатов, существование которых является, по-видимому, необходимым начальным этапом гелеобразования, приводящим в условиях фазового расслоения к межмолекулярной агрегации и кристаллизации этих элементарных структурных образований.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., Б13, 4, 1971.
2. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 127.
3. Р. В. Тальрозе, Ю. К. Овчинников, Л. А. Штейнберг, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., Б15, 289, 1973.

4. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А11, 132, 1969.
5. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., А14, 1737, 1972.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.

УДК 541.64:532.7

РАЗДЕЛЕНИЕ ПЕРВИЧНОЙ И ВТОРИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ 1,4-цис-ПОЛИБУТАДИЕНА МЕТОДОМ ДТА

М. Ф. Бухина, Н. Л. Северина, Н. М. Гальперина

Известно, что процесс кристаллизации можно разделить на две стадии: первичную и вторичную.

Представления о природе вторичной кристаллизации весьма противоречивы. По данным одних авторов, она связана с увеличением упорядоченности внутри закристаллизованных областей, по данным других — с кристаллизацией наименее упорядоченной части материала. Оценить характер процессов, протекающих при кристаллизации, и упорядоченность образующихся кристаллов можно по термограммам плавления, полученным методом калориметрии или ДТА [1—4]. Так, появление нескольких пиков плавления на термограмме свидетельствует о наличии кристаллов разной упорядоченности: чем менее дефектны кристаллы, тем выше соответствующие температуры плавления.

Цель данной работы — выявление характера вторичной кристаллизации в 1,4-цис-полибутадиене.

Кристаллизацию и плавление изучали с помощью объемных дилатометров [5—7] и методом ДТА. Прибор ДТА высокой чувствительности был аналогичен описанному в [8]. Исследовали два образца СКД с содержанием 1,4-цис-звеньев $w' = 92$ и 96% . При использовании метода ДТА кристаллизацию СКД проводили изотермически при $T_{\text{кр}} = -55^\circ$, затем образец погружали в жидкый азот, термограммы плавления получали при скорости нагревания $2 \text{ град}/\text{мин}$.

На рис. 1, *a* представлены термограммы плавления каучука СКД с $w' = 92\%$, закристалженного в течение разного времени t . На термограмме четко различается скачок при T_c , соответствующий переходу образца из застеклованного в высокоэластическое состояние. По мере развития кристаллизации величина этого скачка уменьшается, однако благодаря незначительной степени кристаллизации СКД, он четко различим даже на последних стадиях кристаллизации. По его величине, как и по площади пиков плавления, проводили оценку относительного изменения содержания кристаллической фазы в образце.

Рассмотрим изменение термограмм плавления с увеличением времени кристаллизации. При $t = 10 \text{ мин}$. (что соответствует окончанию индукционного периода) появляются два пика плавления: пик I и пик III. Положение пика I соответствует температуре окончания плавления $T_{\text{пл}}$, определяемой дилатометрически для каучука, закристалженного изотермически при $T_{\text{кр}} = -55^\circ$ и $t_\infty = 10\tau_u$, где τ_u — время половины кристаллизации. Пик III можно наблюдать на той же термограмме при более высокой температуре. Он обусловлен плавлением наиболее упорядоченной части кристаллов. Так как пик этот появляется при плавлении кристаллов, образовавшихся на начальной стадии кристаллизации, можно считать, что наиболее упорядоченными являются зародыши, из которых образуются центры поликристаллов — сферолитов и зерен. Это подтверждается данными по прокрашиванию пленок НК [9, 10].