

ных молекул в матрице. В то же время морфологическая система не эквивалентна механической смеси:  $\tau$  и  $\Delta U$  компонентов механической смеси обычно не зависят от количественного соотношения компонентов и остаются теми же, что и в исходных соединениях.

Согласно представлениям о взаимовлиянии компонентов в граничных слоях в наполненных системах [7] наблюдаемое изменение величин  $\tau$  и  $\Delta U$  тетраметиленоксида в стеклообразной матрице в зависимости от количественного состава образца свидетельствует о существовании сильно развитой поверхности контакта между ТМО и матрицей. Следовательно, олигомер диспергирован в виде малых областей. С увеличением содержания ТМО объем каждой области растет, роль поверхностных влияний уменьшается по сравнению с взаимодействиями внутри области и релаксационное поведение молекулы приближается к чистому ТМО.

Таким образом, в цепных соединениях с не слишком высоким молекулярным весом концевые группы молекулы могут давать решающий вклад в общую картину релаксационного поведения олигомера.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23 VIII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Ж. Гоффман, Г. Вильямс, Е. Пассаглия, В кн. «Переходы и релаксационные явления в полимерах», под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968, стр. 223.
2. Т. И. Борисова, В. Н. Чирков, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A15, 2131, 1973.
3. B. Crist, A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B4, 791, 1970.
4. R. E. Wetton, G. Williams, Trans. Faraday Soc., 61, 2132, 1965.
5. G. P. Johari, M. Goldstein, J. Chem. Phys., 53, 2373, 1970.
6. G. P. Johari, J. Chem. Phys., 58, 1766, 1973.
7. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, В. И. Ватаманюк, З. Л. Новицкий, Докл. АН СССР, 212, 925, 1973.

УДК 539(107 + 3) : 541.64

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ ПОДВЕРГНУТОМ ОРИЕНТАЦИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Ю. И. Митченко, С. А. Грибанов, А. Н. Дьячков,  
Э. М. Айзенштейн

Подвижность полимерной матрицы и ее изменения при различных воздействиях тесно связаны со структурной организацией полимера. В этой связи изучение особенностей движений различных кинетических единиц полимерной системы является актуальным и необходимым, поскольку позволит представить динамику процесса структурной перестройки полимера.

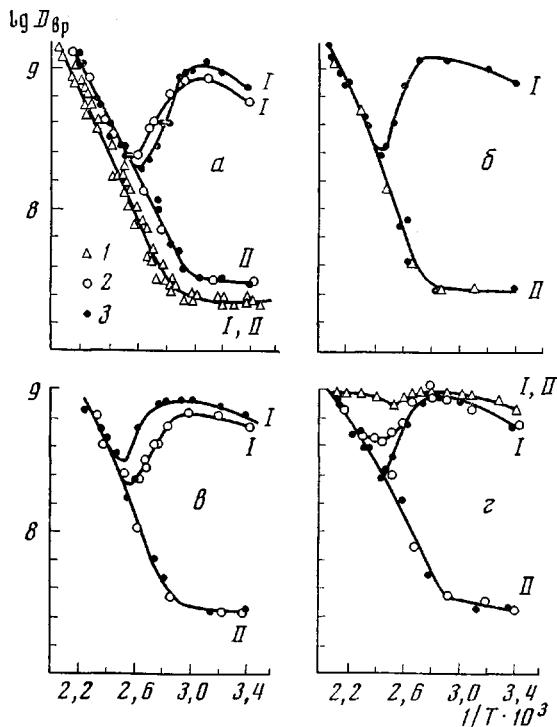
Исследование изменения молекулярной подвижности в одноосном деформированном полиэтилентерефталате (ПЭТФ) для температурного интервала 20—220° проведено методом парамагнитного зонда. В качестве радикал-зонда использовали азотокислые радикалы различного строения [1], которые вводили в полимер при комнатной температуре миграцией их из паровой фазы. Время миграции выбирали так, чтобы избежать обменного уширения линии ЭПР радикал-зонда. Вращательное время корреляции зонда  $\tau_k$  для случая быстрого вращения оценивали по формуле [1]

$$\tau_k = 6,6 \cdot 10^{-10} \Delta H (+1) \left\{ \left[ \frac{I(+1)}{I(-1)} \right]^{1/2} - 1 \right\}, \quad (1)$$

где  $\Delta H$  — ширина линии поглощения  $m = \pm 1$ ,  $I(\pm 1)$  — интенсивность линии ЭПР при  $m = \pm 1$ . В области медленного вращения для оценки  $\tau_k$  использовали результаты работы [2]. По полученным значениям  $\tau_k$  определяли коэффициент вращательной

диффузии  $D_{\text{вр}}$  радикал-зонда. Исследовали образцы ПЭТФ с  $M = 2,5 \cdot 10^4$  в аморфном изотропном и одновременно деформированном состоянии в пределах 150—400% при комнатной температуре и температуре 100, 130 и 240°. Образец свободно укладывали в ампулу, помещаемую в температурную ячейку прибора ЭПА-2М.

Зависимости коэффициента  $D_{\text{вр}}$  от температуры представлены на рисунке. В аморфном недеформированном ПЭТФ подвижность радикал-зона очень низкая, а сам радикал равномерно распределен по всему объему полимера согласно оценкам, проведенным по методике [3]. При переходе через  $T_c$  характер температурной зависимости  $D_{\text{вр}}$  меняется. Однако



Температурные зависимости коэффициента вращательной диффузии радикал-зонда:

*α* — аморфного изотропного ПЭТФ (1), одновременно деформированного ПЭТФ при комнатной температуре на 170 (2) и 300% (3); *β* — деформированного при 100° на 280%; *γ* — деформированного при 130° на 200 (2) и 350% (3); *δ* — деформированного при 240° на 250 (3); 330 (2); 400% (1). Кривые I — первичный нагрев; II — охлаждение и вторичный нагрев

это изменение происходит плавно и в дальнейшем, вплоть до температуры 220°, характер температурной зависимости  $D_{\text{вр}}$  не меняется. При охлаждении и вторичном нагреве зависимость  $D_{\text{вр}}$  от температуры полностью обратима. Следует указать, что для различных по размеру молекул радикал-зонда температурные зависимости подобны.

Для всех образцов ПЭТФ, подвергнутых ориентационному воздействию, независимо от степени и температуры деформации, отмечается высокая подвижность радикал-зона уже при комнатной температуре. Для образцов, деформированных  $\leq 330\%$  при 240°, наблюдается суперпозиция узкого и широкого сигналов ЭПР радикал-зона, аналогичная сообщенной в работе [4]. Однако при достижении температуры выше  $T_c$  имеет место постепенное снижение  $D_{\text{вр}}$ , а затем рост в соответствии с зависимостью для недеформированного полимера. Чем выше степень и температура деформации, тем при более высокой температуре и соответственно

В меньшей мере происходит снижение  $D_{\text{вр}}$ . В предельном случае деформированного на 400% при 240° образца эффект заторможенности практически не наблюдается и зависимость  $D_{\text{вр}}$  обратима при последующем охлаждении. Для других образцов при охлаждении и вторичном нагреве без дополнительного введения радикала температурная зависимость  $D_{\text{вр}}$  аналогична зависимости для недеформированного ПЭТФ. Следует отметить, что диффузия радикал-зонда в полимер, фиксируемая по изменению интенсивности сигнала ЭПР, увеличивается по мере повышения степени и температуры деформации полимера.

Рассматривая, согласно [5], аморфный недеформированный ПЭТФ как систему плотно упакованных доменов и считая, что сами домены являются упорядоченной системой, следует полагать, что молекулы радикал-зонда не могут проникнуть внутрь доменов и располагаются в междоменном пространстве. Отсутствие разрыхлений, соизмеримых с размером молекулы зонда, обусловливает наблюдаемую заторможенность в движении зонда. Лишь выше  $T_c$ , когда молекулярное движение начинает увеличивать междоменные пространства, начинается заметный рост  $D_{\text{вр}}$ . Неизменность температурного хода  $D_{\text{вр}}$ , несмотря на кристаллизацию ~100°, и его обратимость при охлаждении и повторном нагреве показывают, что, во-первых, подвижность зонда связана в основном с подвижностью молекул в межструктурных пространствах, в которых располагается зонд, и, во-вторых, организация этих пространств не меняется существенно при кристаллизации.

Если для аморфного ПЭТФ увеличение подвижности радикал-зонда с повышением температуры связано с увеличением интенсивности молекулярного движения, то для полимерных систем, подвергнутых ориентационному воздействию, наиболее вероятно, что высокая подвижность молекул радикал-зонда при комнатной температуре связана с нарушением плотности упаковки доменов и появлением пустот большого размера. Снижение  $D_{\text{вр}}$  при  $T > T_c$  не может быть связано непосредственно с кристаллизацией. Такой вывод следует как из температурного хода  $D_{\text{вр}}$  недеформированного образца, так и из факта снижения  $D_{\text{вр}}$  образцов, уже хорошо закристаллизованных при деформировании. Наиболее вероятно, что релаксация цепей, связывающих домены (или кристаллиты), ведет к тому, что пустоты по своим параметрам приближаются к пустотам, характерным для недеформированного полимера. Следовательно, несмотря на увеличение интенсивности молекулярного движения в полимере с повышением температуры, подвижность молекул радикал-зонда снижается.

Исходя из того, что после достижения минимума при первичном нагреве ряда деформированных образцов последующий температурный ход  $D_{\text{вр}}$  совпадает с подобной зависимостью для недеформированного образца, следует считать, что по завершении релаксации напряженных деформаций цепей полученная организация межструктурных прослоек и молекулярная подвижность в них аналогичны последним в недеформированном полимере.

Закрепление напряженных кристаллизаций цепей тем больше, чем выше деформация и температура, и затрудняет релаксационные процессы. Этим объясняется смещение минимума на кривой температурной зависимости  $D_{\text{вр}}$  деформированных образцов к высоким температурам или даже его полное исчезновение для предельно вытянутого при 240° образца. Частичная релаксация, имевшая место в процессе непредельной деформации при 240°, приводит к «затечиванию» части пор и, как следствие, к суперпозиции широких и узких линий спектра ЭПР. Приведенные выше закономерности молекулярного движения в различно деформированных образцах, вероятно, являются отражением того, что релаксация в непредельно деформированных образцах связана с освобождением и трансляционной подвижностью макроцепей, как в случае для недеформированного полимера. Следствием этого должно быть подобие образующихся

структур в таких системах (кристаллиты складчатого типа). Невозможность трансляционного перемещения цепей в предельно вытянутых образцах в связи с образованием кристаллитов только из вытянутых цепей обусловливает отличный характер подвижности радикал-зонда в таких системах.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
2 IX 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Бучаченко, А. Н. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973, стр. 347.
2. А. В. Лазарев, В. Б. Стрюков, Докл. АН СССР, 197, 627, 1971.
3. А. И. Кокорин, К. И. Замараев, Г. Л. Григорян, В. П. Иванов, Э. Г. Розанцев, Биофизика, 17, 34, 1971.
4. В. Б. Стрюков, Э. Г. Розанцев, А. И. Кашлинский, Н. Г. Мальцева, И. Ф. Тибаков, Докл. АН СССР, 190, 895, 1970.
5. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.

УДК 541.64 : 547.1'128

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА 1,3-ДИФЕНИЛТЕТРАХЛОРДИСИЛОКСАНА

**К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова,  
И. И. Малаева, А. Ю. Рабкина**

Ранее было показано [1, 2], что при кислотном гидролизе 1,3-дифенилтетрахлордисилоксана с последующей поликонденсацией и полимеризацией в присутствии каталитических количеств KOH образуется полифенилсилесквиоксан (ПФС), которому соответствуют два уравнения:

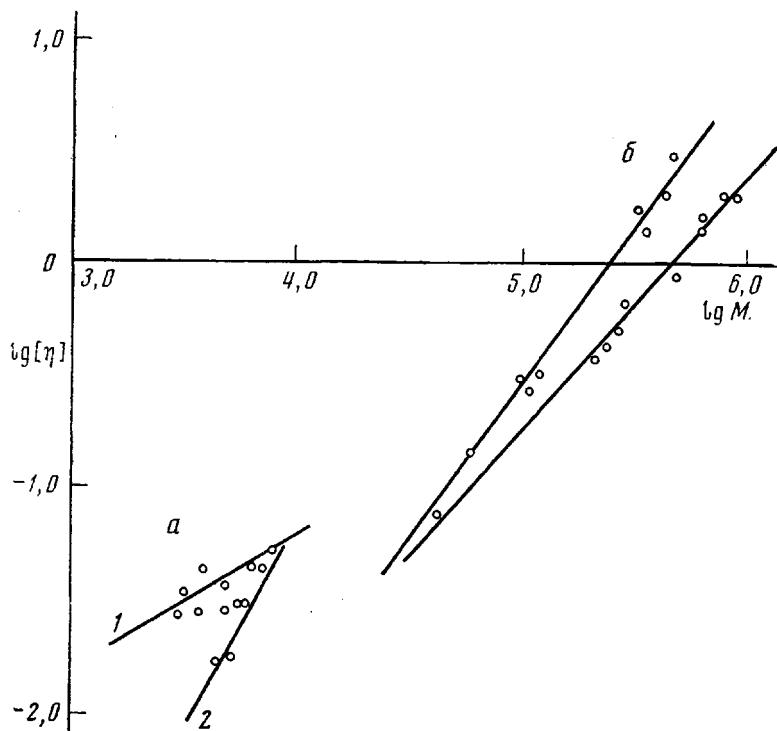


Рис. 1. Зависимость  $\lg [\eta]$  —  $\lg M$  в бензole при  $20^\circ$  для ПФСГ (a) и ПФС (b)