

ветственно концентрации реагентов, отвечающие минимумам «константы» различаются: ДБС — в 1,5 раза, ПБ — в 1,8 раза.

Зависимость эффективной константы скорости от температуры в среде ПИБ подчиняется закону Аррениуса, эффективная энергия активации, вычисленная из температурной зависимости скорости, равна  $16,0 \pm 0,3$  ккал/моль (в ПП 20,0, а в изооктане 14,0 ккал/моль [2]). Ранее было показано, что энергия активации реакции в полимере зависит от концентраций реагентов, поэтому для изучения температурной зависимости реакцию проводили при равных концентрациях реагентов  $[ПБ] = [ДБС] = 0,01$  моль/кг.

Таким образом, было показано, что реакция между ПБ и ДБС в среде двух разных аморфных полиолефинов подчиняется одним и тем же закономерностям и что положение минимума на кривой «концентрация — константа скорости» смещается при изменении концентрации центров сорбции в сторону, предсказываемую теорией [2].

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
21 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Лукашина, Ю. А. Шляпников, Кинетика и катализ, 16, 1169, 1975.
2. Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А18, 2401, 1976.
3. Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б19, 184, 1977.
4. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962, стр. 168.
5. W. A. Pryor, H. T. Bickley, J. Organ. Chem., 37, 2885, 1972.
6. Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 202, 1377, 1972.

УДК 541.64:539.3

## О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПЕРЕСТРОЙКИ СТРУКТУРЫ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА В ПРОЦЕССЕ НАГРЕВА

Нестеров А. Е.

В работе [1] недавно был описан один из представителей нового класса кремнийуглеводородных полимеров — поливинилтритильтрилсилан, представляющий собой аморфное вещество с температурой стеклования, определенной методами термомеханики и ДТА, превышающей  $200^\circ$ . Следовательно, до  $200^\circ$  не должно наблюдаться никаких структурных изменений для этого полимера. Между тем, при попытке использовать образец, полученный и описанный авторами работы [1], в качестве неподвижной фазы для газохроматографических исследований, нами был обнаружен необычный ход зависимости логарифма удерживаемого объема сорбата (в данном случае толуола) от обратной температуры в области  $25-200^\circ$  (рис. 1).

В противоположность обычно наблюдаемому изменению положительного наклона зависимости логарифма удерживаемого объема от обратной температуры на отрицательный в области расстекловывания или при температуре начала плавления полимера, в данном случае начиная с температуры  $\sim 74^\circ$ , кривая зависимости  $\lg V_s$  от  $1/T$  загибается вниз к оси температур.

В том случае, когда в определенной области температур полимер не расстекловывается и не плавится, зависимость  $\lg V_s$  от  $1/T$  должна быть линейной. Отклонение же зависимости  $\lg V_s$  от  $1/T$  от линейной в сторону оси температур обычно характерно в случае начала кристаллизации полимера при нагревании (если полимер при низких температурах был

предварительно аморфизирован). Такое поведение связано с тем, что при начале кристаллизации полимера при определенной температуре удерживаемый объем непрерывно уменьшается при его определении в разные промежутки времени в результате того, что сорбат не проникает в образующиеся кристаллические области. Обычно в таких случаях наблюдается скачкообразное изменение зависимости  $\lg V_g$  от  $1/T$ , так как за время

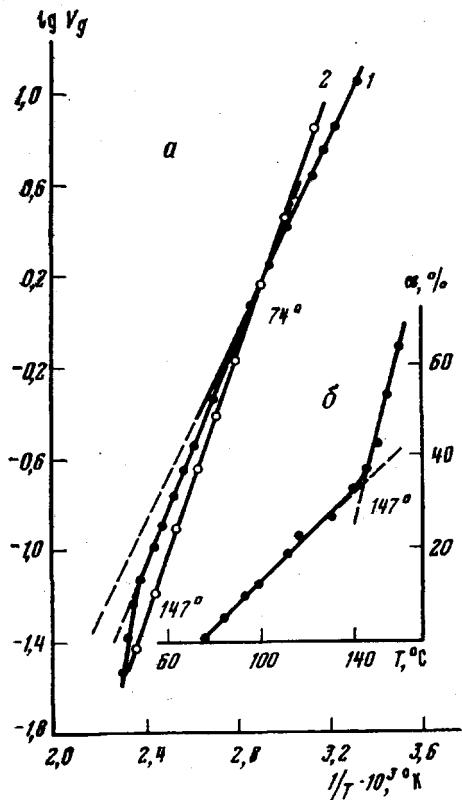


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости  $\lg V_g$  толуола от  $1/T$  (а) и степени микротактичности от температуры (б) для образцов поливинилтриметилсилана:

1 — образец, полученный из раствора и высушенный при комнатной температуре; 2 — образец, предварительно прогретый до  $170^\circ$

Рис. 2. Зависимость  $(\sin 2\Delta\varphi)/F$  от температуры для исходного образца поливинилтриметилсилана

Рис. 3. Временная зависимость  $(\sin 2\Delta\varphi)/F$  при постоянной нагрузке (одностороннее растяжение) для образца поливинилтриметилсилана.

$T, {}^\circ\text{C}$ : 40—65 (1), 80 (2), 120 (3), 140 (4). Образцы получены из раствора и высушены при комнатной температуре в вакууме. А — включение нагрузки, Б — выключение нагрузки

термостатирования образца при температуре начала кристаллизации он уже успевает закристаллизоваться [2].

В нашем случае для образца поливинилтриметилсилана, полученного из раствора и высущенного в вакууме при комнатной температуре, подобного скачка нет, а наблюдается плавное искривление зависимости  $\lg V_g$  от  $1/T$  в сторону оси температур, начиная с  $\sim 74^\circ$ . Можно было поэтому предположить, что эта температура соответствует началу размягчения образца, выше которой он начинает кристаллизоваться. При этом, как видно из рис. 1, процесс кристаллизации продолжается во всем температурном диапазоне, в котором были выполнены измерения величины удерживания (при более высоких температурах мы не смогли определить

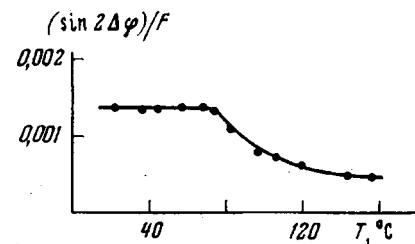


Рис. 2

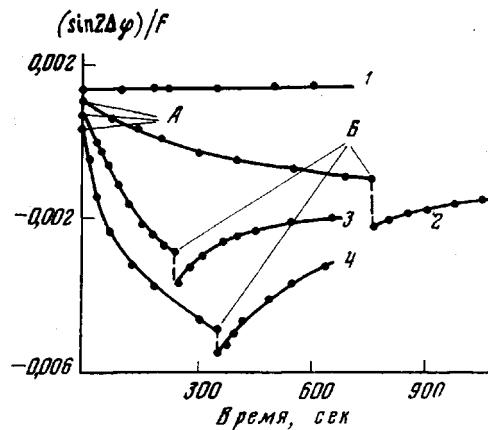


Рис. 3

удерживаемые объемы, так как пики сорбата и газа-метки уже не разделялись).

Чтобы убедиться в том, что в данном случае мы действительно имеем дело с размягчением образца в области  $\sim 74^\circ$  и возникновением микрокристаллической структуры при дальнейшем повышении температуры, нами были выполнены измерения двойного лучепреломления (фотоупругости) и его временной зависимости в широком диапазоне температур. На рис. 2 приведена зависимость величины  $(\sin 2\Delta\phi)/F$ , пропорциональной коэффициенту фотоупругости (здесь  $\Delta\phi$  – разность полутеневых азимутов компенсатора, отсчитанных от главного сечения поляризатора при наличии и в отсутствие напряжения;  $F$  – напряжение растяжения) от температуры. Видно, что в области  $\sim 74^\circ$  на зависимости  $(\sin 2\Delta\phi)/F$  от  $T$  наблюдается излом, свидетельствующий, по-видимому, о начале размягчения образца (во всех случаях величина напряжения была постоянной). Понижение значения  $(\sin 2\Delta\phi)/F$  при повышении температуры, вероятно, связано с появлением микрокристалличности в образце и ее увеличением с повышением температуры. О появлении микрокристаллитов достаточно убедительно свидетельствуют данные временной зависимости двойного лучепреломления (рис. 3). Как видно из рис. 3, в области температур  $40–65^\circ$  при приложении напряжения величина  $(\sin 2\Delta\phi)/F$  принимает некоторое положительное значение, вызванное ориентацией цепей в аморфном состоянии (эффект фотоупругости [3]). При этом величина  $(\sin 2\Delta\phi)/F$  одинакова при всех температурах (напряжение во всех случаях одно и то же) и не изменяется при включенном постоянном напряжении. При выключении нагрузки этот положительный эффект полностью исчезает. Однако уже при температуре  $80^\circ$ , т. е. выше излома на зависимости  $(\sin 2\Delta\phi)/F=f(T)$ , после мгновенно возникшей положительной анизотропии при приложении нагрузки последующий ход кривой  $(\sin 2\Delta\phi)/F=f(t)$  обнаруживает отрицательную анизотропию, возрастающую во времени. При выключении нагрузки положительный эффект мгновенно исчезает, а отрицательная анизотропия медленно убывает со временем. Этот отрицательный эффект является следствием ориентации участков цепей, связанных в микрокристаллиты. Как видно из рис. 3, он существенно увеличивается с повышением температуры (кривые 2–4). Эти данные свидетельствуют о том, что в данном случае действительно происходит появление и рост микрокристалличности при повышении температуры, а температура  $74^\circ$  является температурой размягчения образца. По данным газовой хроматографии нами была рассчитана степень возникающей микрокристалличности и ее зависимость от температуры. Для этого мы воспользовались уравнением, применяемым для расчета степени кристалличности полимеров методом обращенной газовой хроматографии [4]

$$\alpha, \% = \left[ 1 - \frac{V_s(A)}{V_s(B)} \right] \cdot 100\%,$$

где  $V_s(A)$  – удельный удерживаемый объем сорбата аморфной частью полимера ниже его температуры плавления, а  $V_s(B)$  – то же для полностью аморфного полимера при той же температуре. Результаты таких расчетов приведены на рис. 1, б. Видно, что степень микрокристалличности растет с температурой, причем более резко это происходит с температурой  $147^\circ$ . Отметим, что повторное определение зависимости  $\lg V_s$  от  $1/T$  для прогретого образца не приводит к появлению изломов на  $\lg V_s = f(1/T)$  (рис. 1, кривая 2). Этот факт свидетельствует о том, что степень микрокристалличности поливинилтриметилсилана может быть легко регулируема прогревом образца той или иной температуры. Большая величина удерживаемого объема ниже  $74^\circ$  для прогретого образца по сравнению с удерживаемым объемом исходного образца может быть обусловлена

уменьшением жесткости боковых групп при перестройке структуры цепи из атактической в стереорегулярную [3].

Таким образом, полученные данные свидетельствуют об особых свойствах поливинилtrimетилсилана и их существенной зависимости от термической предыстории образца. Это хорошо видно при сопоставлении полученных нами данных для образца, полученного из раствора и высущенного при комнатной температуре, с термомеханическими данными для образца, изготовленного горячим прессованием при 230°, полученными в работе [1].

Автор благодарит Ю. В. Пасечника за предоставленный образец.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
30 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, В. С. Хотимский, С. Г. Дургарян, Докл. АН СССР, 166, 1118, 1966.
2. А. Е. Нестеров, С. Ю. Липатов, Т. Д. Игнатова, Высокомолек. соед., Б20, 93, 1978.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 691.
4. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров, «Наукова думка», 1976, стр. 21.

УДК 541.64:532.77:539.55

## О ВЛИЯНИИ КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА ВЯЗКОСТЬ УМЕРЕННО КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Будтов В. П.

Изучению влияния качества растворителя (температуры) посвящено большое число экспериментальных работ [1–4] в связи с тем, что это очень существенно для переработки растворов, получения волокон и пленок, kleев и покрытий [5].

В работах [6] была предложена теория вязкости умеренно концентрированных растворов полимеров. Однако вопрос о влиянии качества растворителя не был рассмотрен.

В данной работе проводится расчет вязкости растворов полимеров в растворителях разного качества и дается сопоставление с основными экспериментальными закономерностями.

**Основные теоретические соотношения.** Для вязкости  $\eta$  растворов полимеров ранее [6] было получено соотношение

$$\eta = \eta_0 (\eta_{\text{лок}}/\eta_0) (1 + \gamma c[\eta])^{1/\gamma}, \quad (1)$$

где  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $c$  — концентрация полимера,  $[\eta]$  — характеристическая вязкость,  $\gamma$  — коэффициент, характеризующий термодинамическое межмолекулярное взаимодействие;  $\eta_{\text{лок}}$  — «локальная» вязкость в растворе полимера, определяемая подвижностью элементарных единиц в растворе.

$$\eta_{\text{лок}} = \eta_0 \exp \left\{ \frac{H_0}{RT} \frac{a\varphi}{1-a\varphi} \right\}, \quad (2)$$

где  $a = 1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \left( 1 - \frac{T^*}{T} \right)$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  — коэффициенты теплового расширения

расторовителя и полимера,  $T^*$  — характеристическая температура полимера ( $T^* = T_g - 50^\circ$ ). Величина  $a$  обычно лежит в пределах 0,4—0,9. Влияние величины  $\eta_{\text{лок}}$  на  $\eta$  проанализировано в работах [6, 7], и здесь мы не будем рассматривать этот вопрос.