

*Мета*-изомерные ПФС получены с количественным выходом и представляют собой порошки светло-желтого цвета. Некоторые свойства сополимеров в зависимости от изомерного состава приведены в таблице. Как видно, состав и структура сополимеров существенно влияют на их температуру размягчения и растворимость. Так, в зависимости от изомерного состава  $T_{\text{пл}}$  кристаллических сополимеров 1–6 с уменьшением степени кристалличности постепенно снижается от 280 до 140°. Соответственно эти полимеры растворимы в N-метилпирролидоне и ГМФА только при кипении, а при охлаждении до комнатной температуры выпадают из раствора. Аморфные полимеры III (полимеры 7–9) размягчаются при температуре <100° и растворяются в тех же растворителях при комнатной температуре, что дало возможность определить их ММ методом ГПХ.

При сравнении свойств всех трех изомерных гомополимеров с фенилсульфидными звеньями в цепи отметим, что упорядоченность структуры снижается в ряду полимеров II>I>поли-*o*-фениленсульфид с одновременным улучшением растворимости и снижением  $T_{\text{размяг}}$  (280–285, 125–130 и 20–30° соответственно). При этом соединения I и II являются кристаллическими полимерами, в то время как поли-*o*-фениленсульфид аморфен.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Андрианова О. Б., Цыряпкин В. А., Юнников В. В., Ливен А. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 682.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Андрианова О. Б., Бабчинцер Т. М., Герин Я. В., Комарова Л. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 368.
3. Haddad I. S., Hurley S., Marvel C. S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 11. P. 2793.
4. Shacklette L. W., Elsenbaumer R. L., Chance R. R., Eckhardt H., Frommer J. E., Baughman R. H. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 4. P. 1919.
5. Elsenbaumer R. L., Shacklette L. W. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 10. P. 1781.
6. Кэмпбелл Р. В., Скоггинс Л. Е. Пат. 3869434 США // РЖХим. 1975. № 24. 24C305.
7. Кеслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М., 1964. С. 114.
8. Литвак В. В., Шейн С. Н. // Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. № 3. С. 550.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмиянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8.VII.1986

УДК 541.64:547.458.81:543.422.27

#### ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ГИДРАТЦЕЛЛЮЗЫ ПРИ ПОМОЩИ СПИНОВОГО ЗОНДА

Калашник А. Т., Довбий Е. В., Рудинская Г. В.,  
Мазий Г. А., Папков С. П.

Гидратцеллюзные волокна и пленки, полученные формированием из раствора ксантогената целлюлозы, обладают, как известно, структурой, в которой сочетаются кристаллическая и аморфная части целлюлозы. Степень кристалличности обычно не превышает 25–35%, а основная доля приходится на аморфный полимер. До сих пор принималось, что аморфная составляющая однотипна по структуре, хотя косвенные данные, в частности явление самопроизвольного удлинения пленок и волокон при нагревании, свидетельствуют о возможности частичного перехода аморфной части целлюлозы в упорядоченное состояние, относимое к мезофазному (жидкокристаллическому) [1].

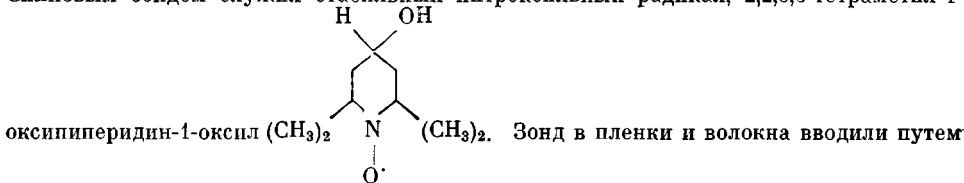
Такой переход в принципе возможен благодаря тому, что целлюлоза является полужесткоцепочным полимером, и при очень высоких концентрациях может быть достигнута критическая граница перехода в жидкокристаллическое состояние. Ориентировочные расчеты с учетом литературных данных о сегменте Куна показывают, что такая критическая концентрация целлюлозы лежит в пределах 50 вес.%. Таким образом, в аморфной области целлюлозы при не очень высоком влагосодержании следовало бы ожидать самопроизвольное упорядочение полимера с образованием мезофазы.

Подобный переход, однако, не может быть полным из-за того, что определенная доля макромолекул входит частично в кристаллические области (проходные цепи) и поэтому не является независимой. Что касается «независимой» доли аморфной составляющей, то в ней из-за присутствия воды, снижающей температуру стеклования и соответственно вызывающей сегментальную подвижность, должно устанавливаться определенное равновесие между анизотропной (жидкокристаллической) и изотропной фазами. Но тогда в образце целлюлозы аморфная составляющая должна состоять из двух частей — упорядоченной (мезофазной) и изотропной. Только при поглощении больших количеств воды, когда концентрация целлюлозы оказывается ниже критической, равновесие сдвигается в сторону изотропного состояния.

Используемые до настоящего времени методы исследования не позволяли установить наличие в аморфной составляющей двух различных по структуре частей. В настоящей работе сделана попытка такого исследования.

Пленки и волокна получали осаждением раствора ксантогената и разложением его до целлюлозы в ваннах различного состава (серная кислота, сульфат цинка и другие компоненты). Результаты, полученные для волокон и пленок, мало зависят от состава осадительных ванн. В работе приводятся в основном данные, полученные для пленок толщиной 80 мкм.

В качестве метода исследования использовали технику спиновых зондов [2, 3]. Спиновым зондом служил стабильный нитроксильный радикал, 2,2,6,6-тетраметил-4-



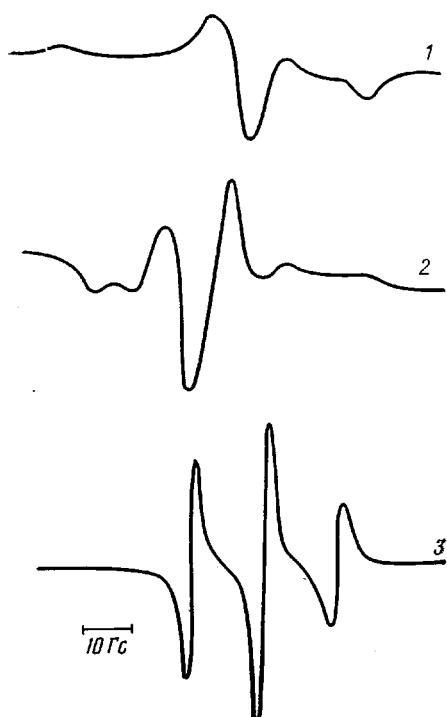
пропитки в течение 20 мин в водном растворе стабильного радикала влажных свежесформованных пленок и набухших после выдержки в течение нескольких суток волокон. После введения зонда образцы сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Концентрация зонда в образцах составляла  $\sim 10^{17}$  спин/ $\text{cm}^3$ . Спектры ЭПР спинового зонда в исследуемых образцах регистрировали при комнатной температуре на радиоспектрометре «Рубин» (частота модуляции 100 кГц). Времена корреляции вращения зонда  $\tau$  рассчитывали как в работе [2]. Анализ сложных спектров, являющихся суперпозицией спектров зондов с разными временами корреляции, проводили при помощи атласа спектров [4].

Спектры ЭПР радикалов-зондов существенно зависят от содержания влаги в образцах. Поэтому исследовали спектры образцов, выдержаных длительное время (до достижения равновесной влажности) при относительной влажности воздуха 65 и 95%, а также образцов, высущенных в вакууме в течение нескольких часов до остаточного давления  $\sim 10^{-2}$  мм рт. ст.

При полном удалении влаги из образцов гидратцеллюлозы путем вакуумирования регистрируется спектр ЭПР, представленный на рисунке (спектр 1). Вид спектра показывает, что в данном случае все радикалы имеют одинаковую малую вращательную подвижность со временем корреляции  $\tau \sim 10^{-7}$  с, т. е. они практически «зажаты» застеклованной полимерной матрицей.

По мере увеличения содержания влаги, поглощенной гидратцеллюлозой, происходит изменение времени корреляции. Спектр образца (плен-

ки), выдержанного в условиях 65% относительной влажности воздуха, является сложным и представляет собой суперпозицию двух спектров (рисунок, спектр 2). Один из них относится к радикалам, имеющим вращательную подвижность  $\tau \sim 2 \cdot 10^{-8}$  с, второй — к радикалам с  $\tau \sim 10^{-9}$  с. Вращательная подвижность зонда в полимере определяется в значительной мере степенью подвижности макромолекул, резкое изменение которой может наблюдаться в области температуры стеклования. Следовательно, в исследуемых образцах регистрируются две структуры с разной подвижностью макромолекул. Спектры ЭПР зондов в образцах волокон при относительной влажности среды 65% имеют такую же форму, как и спектр 2 пленки.



Спектры ЭПР радикала-зонда в образце гидратцеллюлозы, высушенному в вакууме (1) и выдержанном в условиях относительной влажности воздуха, равной 65% (2) и 95% (3)

Поскольку радикал-зонд вводился в набухшие образцы пленок и волокон, можно предположить, что он равномерно распределен по объему некристаллических участков целлюлозы (кристаллическая часть недоступна для зонда). Следовательно, относительное содержание зонда будет соответствовать и относительному содержанию макромолекул с различной степенью подвижности. Относительное содержание макромолекул с более высокой подвижностью ( $\tau = 10^{-9}$  с) в изученных образцах, выдержанных при влажности 65%, определенное по атласу спектров, составляло от 5 до 20%. Малоподвижная часть равнялась таким образом 80—95 вес. %.

Однако при увеличении содержания влаги в образцах эта малоподвижная фракция совсем исчезает и спектр ЭПР приобретает вид, представленный на рисунке (спектр 3). Этот спектр отражает вращательную подвижность радикала-зонда с временем корреляции  $\sim 5 \cdot 10^{-10}$  с.

Анализ представленных экспериментальных данных дает возможность сделать некоторые выводы относительно особенностей структуры некристаллических областей гидратцеллюлозы, которые выявляются с помощью радикалов-зондов. В полностью высушенных образцах макромолекулы или их сегменты в неупорядоченных областях малоподвижны (застеклованы).

Влага, поглощаемая целлюлозой, является пластифицирующим агентом. Поэтому по мере увеличения содержания влаги в наименее упорядоченных областях образцов температура стеклования понижается настолько, что достигается молекулярная подвижность, проявляющаяся в уменьшении времени корреляции вращательной подвижности радикала-зонда, что сопровождается усложнением его спектра ЭПР. При неизменном равновесном содержании влаги в образцах, выдержанных при 65% относительной влажности, соотношение между долей макромолекул с высокой и низкой подвижностью не изменяется, что свидетельствует о различной доступности для воды некристаллической структуры гидратцеллюлозы и, следовательно, о различной упорядоченности этой структуры.

Увеличение содержания влаги (образцы, выдержанные при относительной влажности 95%) приводит, как уже отмечено, к такому состоянию, когда различия в спектрах ЭПР зонда исчезают (рисунок, спектр 3).

Т. е. вся некристаллическая часть полимера имеет однородную структуру.

Эти результаты позволяют предположить наличие в аморфной части целлюлозы трех состояний: в сухих образцах — застеклованного состояния с  $\tau \sim 10^{-7}$  с, в умеренно влажной целлюлозе — равновесия двух состояний — упорядоченного (мезоморфного) с  $\tau \sim 10^{-8}$  с и изотропного с  $\tau \sim 10^{-9}$  с, а при высоком содержании воды — полностью изотропного состояния с  $\tau \sim 5 \cdot 10^{-10}$  с.

Естественно, полученные данные о двух типах структуры аморфной части в гидратцеллюлозе при умеренном содержании влаги (при 65% относительной влажности целлюлоза поглощает ~14 вес.% воды) и исчезновение различий в указанных структурах при высоком содержании воды (при 95% относительной влажности поглощение воды составляло около 30%) не может рассматриваться как прямое и окончательное доказательство возникновения в определенных условиях упорядоченной (мезофазной) составляющей в аморфной части целлюлозы, однако приведенные результаты дают основание для дальнейших изысканий в области специфики фазовых переходов в целлюлозных материалах. Работа в этом направлении продолжается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Калашник А. Т., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 455.
2. Вассерман А. М., Коварский А. Л., Александрова Т. А., Бучаченко А. Л. // Современные физические методы исследования полимеров. М. 1982. С. 121.
3. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. С. 245.
4. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов / Под ред. Бучаченко А. Л. М., 1977. С. 159.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
11.VII.1986

---

УДК 541.64:539.3

## ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО СОКРАЩЕНИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ПОСЛЕДНЕЙ СТАДИИ РАЗРУШЕНИЯ

Гуль В. Е., Литвиненко О. А., Тюльнев В. С.,  
Шостак Е. В., Волынская Е. А.

Согласно работам [1–5], характеристики прочности эластомеров должны быть связаны с их релаксационными свойствами. В качестве последних целесообразно воспользоваться спектрами времен релаксации на последней стадии разрушения. Однако до последнего времени не было известно метода, позволяющего определить спектр времен релаксации на последней стадии разрушения. Поэтому использовали доступные для изучения релаксационные характеристики полимера на начальной стадии деформации [5, с. 229].

В работах [6] было показано, как определить спектр времен релаксации полимеров в высокоэластическом состоянии при разрушении. При этом сокращение части образца после разрыва рассматривали как частный случай самопроизвольного сокращения таких тел.

Цель настоящей работы — экспериментальное изучение процесса самопроизвольного сокращения вулканизата при различных стадиях деформации, в том числе и на последней стадии разрушения.