

(в дополнение к уже имеющимся) структур волокнистого типа (направленных поперек оси нагружения), потом структур зернистого типа, и в последнюю очередь — структур слоистого и волокнистого типов, направленных вдоль оси нагружения. Естественно, описанный математический аппарат претендует на моделирование только начального этапа структурообразования. При дальнейшей эволюции системы силы поверхностного напряжения могут привести к формированию областей новой фазы, имеющих сферическую форму. Но это уже следующая задача, решать которую нельзя в линеаризованной постановке.

В реальных материалах наблюдается расслоение внутри полимерной системы в ненагруженном состоянии и исчезновение фазового разделения, превращение материала в однородный при растяжении и сжатии [1–3]. Условия появления и исчезновения фаз можно моделировать на ЭВМ. В окрестности произвольного сложно-напряженного однородного состояния пластифицированного эластомера можно найти аналитические решения, описывающие эволюцию малых отклонений от однородного состояния, и с их помощью определить достаточные условия появления структур в материале, их виде (слоистом, волокнистом, зернистом) и пространственном расположении.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вшивков С. А., Лубягин М. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 621.
2. Вшивков С. А., Лубягин М. Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1182.
3. Вшивков С. А., Раков К. В., Русинова Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 618.
4. Crochet M. J., Naghdi P. M. // Intern. J. Engng Sci. 1966. V. 4. № 4. P. 383.
5. Green A. E., Naghdi P. M. // Intern. J. Engng Sci. 1965. V. 3. № 2. P. 231.
6. Green A. E., Steel T. R. // Intern. J. Engng Sci. 1966. V. 4. № 4. P. 483.
7. Свистков А. Л. // Модели и методы исследования упругого и неупругого поведения материалов и конструкций. Свердловск, 1987. С. 47.

Институт механики сплошных сред  
УрО АН СССР

Поступила в редакцию  
18.03.91

УДК 541.64:539.2

© 1991 г. М. Е. Соловьев, Н. А. Буданов, А. Р. Басаев,  
А. Н. Привалов, Ю. Е. Шапиро

#### ФРАГМЕНТАРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ СШИТОГО *цис*-ПОЛИБУТАДИЕНА

Методом релаксометрии ЯМР  $^{13}\text{C}$  изучено влияние температуры на фрагментарную подвижность полибутадиена. Рассмотрены температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации  $T_1$ ,  $\text{CH}_2$ -звеньев в *цис*- и *транс*-конфигурации в спищтом и неспищтом полимерах. Результаты подтверждают предположения о наличии в *цис*-полибутадиене флуктуационных областей с локальной упорядоченностью.

Анализ молекулярной подвижности в полимерах методом релаксометрии ЯМР  $^{13}\text{C}$  позволяет получать ценную информацию об элементах структуры с различными конфигурационными и композиционными характеристиками [1–3].

Сопоставляя времена спин-решеточной релаксации ядер углерода, принадлежащих звеньям разной конфигурации, можно сделать вывод о характере надмолекулярной организации полимера — наличии фазовой или композиционной неоднородности.

Ранее [4, 5] была изучена методом релаксометрии ЯМР  $^{13}\text{C}$  подвижность макромолекул полибутидиена СКД, содержащего  $>80\%$  звеньев в 1,4-*цис*-конфигурации. Особенностью стереорегулярного *цис*-полибутидиена является его способность к кристаллизации при охлаждении в результате формирования структуры дальнего порядка комплементарными последовательностями стереорегулярных звеньев. Вместе с тем неоднократно ставится вопрос о том, что и выше температуры кристаллизации в полимере должны существовать области локальной упорядоченности [6, 7]. В этом случае они имеют не фазовую, а флуктуационную природу, поэтому непосредственно наблюдать их затруднительно. Однако об их наличии можно судить по чувствительности различных фрагментов цепи к влиянию внешних факторов. В *цис*-полибутидиене стереорегулярные последовательности 1,4-*цис*-звеньев должны быть более склонны к кооперативному характеру движения и, следовательно, их подвижность — более чувствительной к внешним факторам по сравнению с 1,4-*транс*-звеньями. Это действительно проявляется в селективном влиянии растворителя и химического сшивания [4, 5] на подвижность фрагментов цепи разной конфигурации.

В настоящей работе сопоставляются температурные зависимости фрагментарной подвижности  $\text{CH}_2$ -звеньев в *цис*- и *транс*-конфигурации в спицом и неспицом полибутидиене.

Объектом исследования служил спицом и неспицом СКД с содержанием звеньев 1,4-*цис*- (85,7%), 1,4-*транс*- (10,7%) и 1,2- (3,5%). Вулканизацию проводили тетраметилтиуродисульфидом при дозировке 3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука по методике [4].

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  с широкополосной связкой от протонов (ширина полосы 0,9 кГц) исследуемых образцов в области от  $-40$  до  $+125^\circ$  получали в режиме фурье-преобразования на спектрометре «Tesla BS-567A» при рабочей частоте 25,142 МГц. При измерении времен релаксации выполняли 100 сканирований. Стабилизацию условий резонанса проводили на ядрах дейтерия  $\text{D}_2\text{O}$  при  $0 \dots 125^\circ$  и  $\text{CD}_3\text{OH}$  при  $-40 \dots 0^\circ$ . Стандарт помещали в капилляр диаметром 1 мм, расположенный coaxиально в ампуле диаметром 10 мм, заполненной твердым образцом. Изменение времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  ядер  $^{13}\text{C}$  эластомера проводили методом инверсии-восстановления, используя импульсную последовательность  $180^\circ - \tau - 90^\circ - T$  [4, 5]. Значение  $T_1$  рассчитывали методом наименьших квадратов на основании зависимости логарифма амплитуды индуцированного сигнала после 90-градусного импульса от времени задержки между импульсами. Относительная погрешность измерения значений  $T_1$  не превышала 10%. Концентрация цеперечных связей, определенная методом равновесного набухания в толуоле [4] по уравнению Флори — Ренера, составила  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

В таблице представлены температурные зависимости времени релаксации  $T_1$  углеродов двойной связи,  $\text{CH}_2$ -групп звеньев 1,4-*цис*- и 1,4-*транс*-конфигурации. Значения энергии активации  $E$  для спицомого (в числителе) и неспицомого (в знаменателе) образцов приведены ниже.

Связь	$\text{C}=\text{C}$	$\text{CH}_2\text{-транс}$	$\text{CH}_2\text{-цис}$
$E$ , кДж/моль	$20,3 \pm 0,75$	$17,1 \pm 0,77$	$21,2 \pm 1,0$
	$17,7 \pm 1,2$	$15,8 \pm 0,4$	$17,8 \pm 0,2$

Для спицомого полимера температурные зависимости  $T_1$  хуже аппроксимируются уравнением Аррениуса по сравнению с неспицомым полимером, что является, видимо, следствием увеличения степени кооперативности движения фрагментов цепей при сшивании.

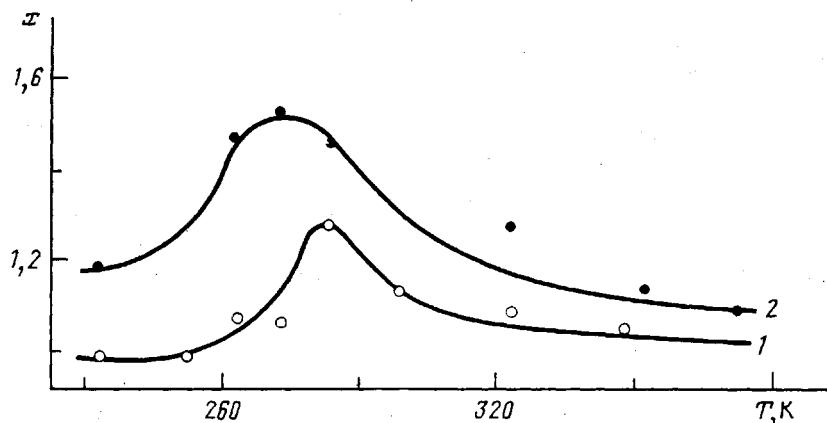
При низких температурах подвижность ядер углерода в звеньях 1,4-*цис* ниже, чем в звеньях 1,4-*транс*. Это связано с тем, что кристаллические области с заторможенным движением формируются в большей степени за счет комплементарных последовательностей 1,4-*цис*-звеньев.

**Влияние температуры на времена релаксации  $T_1$  спитого и неспитого полибутадиена**

T, K	Значения $T_1$ , с					
	C=C	CH <sub>2</sub> -транс	CH <sub>2</sub> -цис	C=C	CH <sub>2</sub> -транс	CH <sub>2</sub> -цис
	спитый СКД			неспитый СКД		
398	4,63	1,73	4,01			
373	2,58	1,01	1,84	2,04	1,12	1,37
348	1,18	0,73	0,84	1,21	0,83	0,89
323	0,75	0,42	0,54	0,92	0,54	0,60
298	0,36	0,26	0,29	0,47	0,25	0,33
283	0,25	0,15	0,17	0,32	0,22	0,22
273	0,22	0,12	0,14	0,26	0,20	0,15
263	0,17	0,09	0,12	0,20	0,14	0,13
253	0,11	0,08	0,08	0,11	0,09	0,07
233	0,05	0,04	0,03	0,06	0,06	0,05

Вместе с тем звенья 1,4-цис более чувствительны к влиянию температуры. Энергия активации для них выше, причем сшивание еще больше увеличивает эту разницу.

Более высокая энергия активации подвижности ядер в 1,4-цис-звеньях, а также ранее наблюдавшаяся более высокая их чувствительность к влиянию сшивания и действию растворителя [4, 5] подтверждают предположение о наличии в цис-полибутадиене флуктуационных областей с локальной упорядоченностью. Для того чтобы оценить, при каких температурах эти области играют в полимере существенную роль, рассмотрим, как изменяется с температурой влияние сшивания на молекулярную подвижность. На рисунке представлены температурные зависимости отношений времен релаксации углеродов групп CH<sub>2</sub>-звеньев 1,4-цис- и 1,4-транс-конфигурации неспитого полимера к спитому. Как видно, наблюдается явно выраженный максимум в области ~273 K. Такой характер зависимости хорошо объясняется существованием флуктуационных областей. Действительно, при низких температурах, когда начинается кристаллизация и области дальнего порядка принимают макроскопические размеры, сшивание практически не изменяет степень кооперативности движения сегментов. С повышением температуры области дальнего порядка исчезают и химическая сетка существеннее влияет на молекулярную подвижность. Очевидно, что наибольший эффект наблюдается тогда, когда размер областей локальной упорядоченности становится соизмеримым с радиусом клубка межузловой цепи. Тогда сшивание осуществляет



Температурные зависимости отношений  $x$  времен релаксации  $T_1$  углеродов групп CH<sub>2</sub> неспитого полимера к спитому для 1,4-цис-CH<sub>2</sub> (1) и 1,4-транс-CH<sub>2</sub> (2)

эффективное взаимодействие между различными локальными областями — реализуется своего рода точка протекания. По-видимому, в нашем случае это достигается при  $\sim 273$  К. При последующем повышении температуры размер локальных областей уменьшается и влияние спивания начинает исчезать.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue Y., Kawamura Y. // Polymer. 1982. V. 23. № 13. P. 1977.
2. Gronski W., Murayama N. // Makromolek. Chem. 1978. B. 179. № 6. S. 1521.
3. Hatada K., Kitayama A., Matsuo N., Yuki H. // Polymer J. 1983. V. 15. № 10. P. 719.
4. Басаев А. Р., Буданов Н. А., Соловьев М. Е., Шапиро Ю. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 570.
5. Буданов Н. А., Басаев А. Р., Соловьев М. Е., Шапиро Ю. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 510.
6. Могилевич М. М., Шапиро Ю. Е., Манеров В. Б., Королев Г. В., Ермилова Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1479.
7. Tanaka F. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 3784.

Ярославский политехнический  
инstitut

Поступила в редакцию  
18.03.91

УДК 541(15+64):536.4

© 1991 г. Г. П. Белов, Д. Г. Белов, Г. И. Козуб,  
Т. И. Соловьева, Л. И. Ткаченко, Б. В. Озерковский

#### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Изучена кинетика *цис-транс*-изомеризации облученного (до 100 Мрад) и необлученного полиацетилена при 20–100°. Методами ДТГА и ДСК получены количественные характеристики поведения полиацетилена при нагревании до 500°.

В литературе уже сообщались некоторые данные по исследованию радиационно-облученного полиацетилена методами ИК-спектроскопии [1], ЭПР [2], циклической вольтамперометрии [3]. В этих работах показано, что облучение полиацетилена дозой 75 Мрад позволяет существенно замедлить процесс *цис-транс*-изомеризации полиацетилена при 0° в среде аргона [1]. Этот эффект сам по себе имеет большое значение для практического применения этого полимера в конкретных изделиях и требует более углубленного изучения.

С этой целью изучали влияние температуры на кинетику реакции *цис-транс*-изомеризации полиацетилена, а также некоторые термические свойства, используя методы ДТГА и ДСК.

Полиацетиленовые пленки получали методом Шираакава в присутствии каталитической системы  $Ti(OCH_3)_4 - Al(C_2H_5)_3$  в толуоле [4].  $Ti(OCH_3)_4$  чистили двукратной перегонкой в вакууме при 141–143° и 0,1 мм рт. ст. Использовали раствор  $Al(C_2H_5)_3$  в сухом толуоле (концентрация 0,155 г/см<sup>3</sup>). Толуол квалификации х.ч. используемый в синтезе, сушили над  $CaCl_2$ , перегоняли над натрием и хранили в атмосфере аргона. Ацетилен пропускали через систему очистки и осушки, включающей молекулярные сита 5 Å,  $H_2SO_4$ , KOH,  $CaCl_2$ , непосредственно перед вводом в реакционный сосуд.

Катализатор готовили смешением компонентов каталитической системы при комнатной температуре в реакционном сосуде в токе сухого аргона, при перемешивании в течение 30 мин. Мольное отношение  $Al(C_2H_5)_3 : Ti(OCH_3)_4 = 4 : 1$ . Приготовленный раствор катализатора переносили в заполненный аргоном реактор с плоской поверхностью дна, предвари-