

щих вклад в высокоэластическую деформацию, которое в общем случае не равно вычисляемому по формуле $n = 0,5 i$ [с] числу всех цепей.

Отметим, что такое же положение может иметь место и в случае других типов пространственных полимеров, что вызывает необходимость в каждом конкретном случае для расчета числа цепей, дающих вклад в высокоэластическую деформацию, делать оценки, аналогичные приведенной в настоящей работе.

Выводы

1. Для случая спицых полимеров, образующихся в результате реакции олигомера разветвляющегося и удлиняющего агентов с концевыми функциональными группами, рассчитано число цепей, длина которых меньше длины механического сегмента; доля таких цепей уменьшается с уменьшением содержания разветвляющего агента.

2. Число цепей пространственной сетки, дающих вклад в высокоэластическую деформацию спицых полимеров, в рассмотренном случае может существенно отличаться от числа всех цепей.

Поступила в редакцию
5 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 34.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
3. T. Smith, A. Magnusson, J. Polymer Sci., 140, 391, 1960.

УДК 541(64+148)

ФОТОЭЛАСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛЦИННАМАТА

М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, В. Н. Цветков

В работе [1] в результате исследований двойного лучепреломления в потоке разбавленных растворов фракций поливинилциннамата (ПВЦ) было показано, что введение в боковые группы сопряженных связей значительно увеличивает их равновесную жесткость. Это свойство проявляется в большой величине оптической анизотропии мономерных звеньев в макромолекулах ПВЦ. Представляет интерес выяснить, в какой мере указанные молекулярные особенности сохраняются при переводе макромолекул ПВЦ из разбавленных растворов в условия сильных межмолекулярных взаимодействий, имеющих место в конденсированном (блочном) полимере. С этой целью в данной работе проводили изучение фотоупругости пленок ПВЦ в интервале температур, охватывающем области стеклообразного и высокоэластического состояний полимера.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Пленки для изучения двойного лучепреломления приготовляли из нефракционированного образца ПВЦ, $M_{SD} = 2,2 \cdot 10^5$, исследованного в работе [1]. Формование пленок проводили из растворов в хлороформе на ртутной и стеклянной подложках. Пленки, отлитые на ртути, опалесцировали, отлитые на стекле — были прозрачными. Существенного различия в фотоупругих свойствах тех и других пленок не наблюдалось, экспериментальные точки ложатся на одну зависимость.

Для каждой заданной температуры и растягивающего напряжения P определяли «равновесные» значения двойного лучепреломления Δn с учетом временных зависимостей Δn . В высокоэластическом состоянии двойное лучепреломление (отрицательное по знаку) устанавливалось в пленках ПВЦ практически мгновенно и было постоянно во времени. В области температур перехода зависимости Δn от времени t имели вид релаксационных кривых $\Delta n = f(t)$.

Зависимости равновесных значений Δn от соответствующих напряжений изображены на рис. 1 для ряда температур. Прямолинейный характер этих зависимостей $\Delta n = f(P)$ позволяет охарактеризовать оптико-механическое состояние полимера при заданной температуре величиной коэффициента фотоупругости $\varepsilon = \Delta n / P$, изменение которого с температурой $\varepsilon = f(T)$ представлено на рис. 2 (кривая 1). На экспериментальной кривой $\varepsilon = f(T)$ отчетливо проявляется переход поливинилциннамата из стеклообразного состояния в каучукоподобное, чему соответствует резкое изменение коэффициентов ε . Определенная таким образом средняя температура размягчения (стеклования) T_p поливинилциннамата равна 85° . В стеклообразном состоянии фотоэластический эффект ПВЦ положителен по знаку, в высокоэластическом — отрицателен и имеет весьма большую величину ($\varepsilon_{\text{в.эл}} = -10,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{дин}$), в 2,5 раза превосходящую ε полистирола —

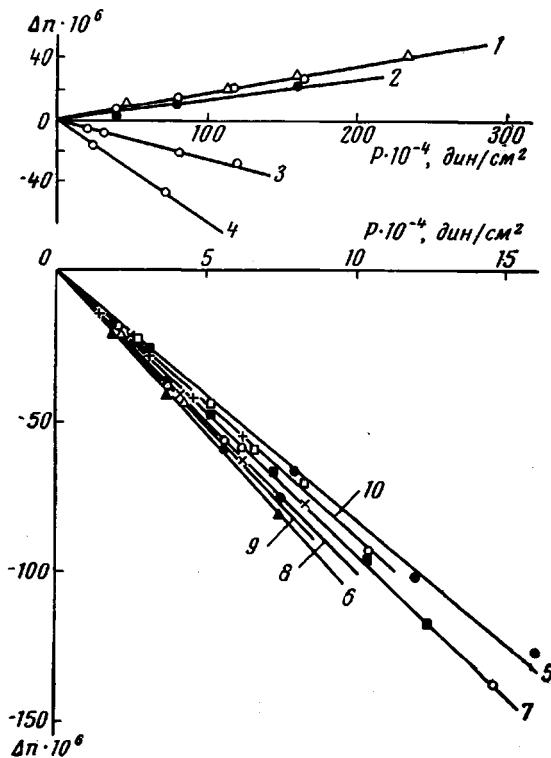


Рис. 1. Зависимость равновесного двойного лучепреломления ПВЦ от постоянного растягивающего напряжения P

Температура, $^\circ\text{C}$: 1 — 18, 22; 2 — 40; 3 — 61; 4 — 72; 5 — 85; 6 — 105; 7 — 108, 128, 143; 8 — 97, 120; 9 — 149, 154; 10 — 166

одного из наиболее оптически анизотропных полимеров ($\varepsilon_{\text{в.эл}} = -4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{дин}$).

Разброс экспериментальных точек на кривой $\varepsilon = f(T)$ в области высоких температур ($T > T_p$) в значительной степени является следствием процесса термического структурирования пленок ПВЦ. В результате этого полимер переходит в нерастворимое состояние, повышается его температура размягчения и уменьшается величина коэффициентов ε в высокоэластическом состоянии. Иллюстрацией является кривая 2 (рис. 2), изображающая зависимость $\varepsilon = f(T)$ для пленки ПВЦ, предварительно выдержанной при 165° в течение 6 час. Оптически процессу структурирования соответствует уменьшение во времени двойного лучепреломления Δn (при

постоянном напряжении P на пленке). Из рис. 3 видно, что падение эффекта Δp происходит тем раньше и с большей скоростью, чем выше температура образца. Наблюдаемые явления, по-видимому, связаны с образованием в полимере межмолекулярной пространственной сетки, густота спиц которой увеличивается с температурой и продолжительностью отжига пленок.

Из значений ε в высокоэластическом состоянии была вычислена оптическая анизотропия статистического сегмента $a_1 - a_2$ по формуле [2]

$$a_1 - a_2 = \frac{45kT}{2\pi} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \varepsilon_{\text{в.эл}}$$

Ее среднее значение равно $a_1 - a_2 = -(310 \pm 10) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Сегментная анизотропия полимерной цепи определяется [3] разностью главных

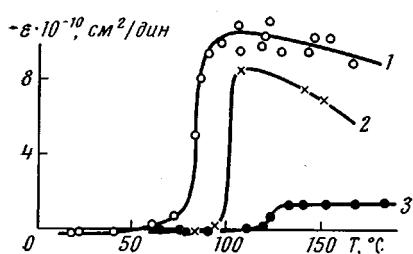


Рис. 2

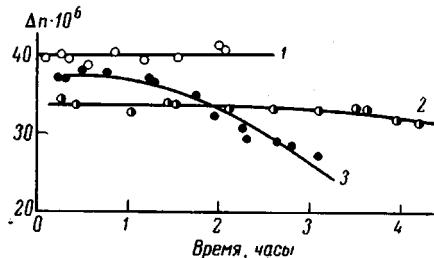


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости ε поливинилциннамата (1, 2) и полифенилметакрилата (3) от температуры

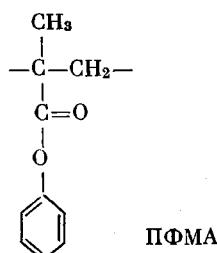
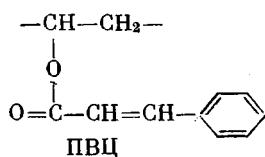
Рис. 3. Зависимость Δp от времени (время отсчитывали с момента установления температуры) при постоянном P в пленках ПВЦ при их термическом структурировании

Температура, °C: 1 — 105, 2 — 120, 3 — 154; $P \cdot 10^4$, дин/см²: 1, 3 — 3,7; 2 — 3,3

полиризуемостей ее мономерного звена $a_{||} - a_{\perp}$ и ее равновесной жесткостью — числом S звеньев в сегменте

$$a_1 - a_2 = S(a_{||} - a_{\perp})$$

Если принять, что равновесные жесткости молекулярных цепей в высокоэластическом состоянии полимера и в его растворе совпадают, то, подставляя значение $S = 12$ [1], получим для анизотропии звена ПВЦ большую величину $a_{||} - a_{\perp} = -26 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Известно [3], что оптическая анизотропия полимеров, содержащих ароматические циклы в боковой группе, отрицательна и определяется в основном анизотропией этих циклов. При этом ее абсолютная величина тем меньше, чем дальше от основной цепи расположены циклы, т. е. чем меньше заторможено его вращение. Полученную анизотропию $a_{||} - a_{\perp}$ для макромолекул ПВЦ в массе целесообразно сравнить с величиной $a_{||} - a_{\perp}$ для полифенилметакрилата (ПФМА) в таком же состоянии, поскольку структуры этих полимеров подобны



Температурная зависимость ϵ для ПФМА представлена кривой 3 (рис. 2) [4]. Значениям ϵ в высокоэластическом состоянии соответствует анизотропия сегмента ПФМА $a_1 - a_2 = -43 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и анизотропия мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp} = -6,2 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. В боковых группах ПВЦ бензольное кольцо удалено от основной цепи по сравнению с ПФМА на группу $-\text{CH}=\text{CH}-$. Можно было бы ожидать, что отрицательная анизотропия $a_{\parallel} - a_{\perp}$ мономерных звеньев ПВЦ будет меньше, чем для ПФМА. Однако эксперимент дает обратное: величина $(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{ПВЦ}}$ вчетверо превышает $(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{ПФМА}}$, что качественно согласуется с данными, полученными для этих же полимеров в растворах [1]. Следовательно, как и в условиях предельного разбавления, большая величина мономерной анизотропии макромолекул ПВЦ, наблюдаемая в массе, обусловлена сильным увеличением заторможенности вращения в боковых группах ПВЦ и большой степенью их ориентационного порядка в результате введения в них групп $-\text{CH}=\text{CH}-$, содержащих сопряженные углеродные связи. Факт, что величина $a_{\parallel} - a_{\perp}$ в блоке несколько меньше, чем в растворе, может быть связан со специфическим влиянием межмолекулярных взаимодействий на оптические свойства полимерных молекул в конденсированном состоянии. Следует отметить, что наличие сопряженности в боковых радикалах ПВЦ, столь значительно повышающее их жесткость, практически не оказывается на температуре размягчения (85°), которая ниже, чем у ПФМА (125°). Очевидно, отсутствие α -метильной группы в основной цепи макромолекул способствует уменьшению в них стерических помех и понижению температуры размягчения. Отметим, что подобное явление наблюдается также при сравнении температур размягчения аналогичных полиэфиров акрилового и метакрилового рядов [4, 5].

Выводы

- Исследована фотоупругость пленок поливинилцианимата (ПВЦ) в интервале температур $18-170^\circ$. Определены температура размягчения ($T_p = 85^\circ$) и оптическая анизотропия сегмента $a_1 - a_2 = -310 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ макромолекул ПВЦ.
- Большая величина $a_{\parallel} - a_{\perp}$ макромолекул ПВЦ в конденсированном (блочном) состоянии, как и в разбавленных растворах, свидетельствует о сильной заторможенности вращения и большой степени ориентационного порядка в боковых группах ПВЦ вследствие наличия в них сопряженных связей.
- При высоких температурах ($T > T_p$) в пленках ПВЦ происходит процесс термического структурирования, в результате чего полимер переходит в нерастворимое состояние.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

- В. Н. Цветков, Э. Н. Захарова, Г. А. Фомин, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А14, 1956, 1972.
- W. Kuhn, G. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
- В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», гл. 8, 1964.
- М. Г. Витовская, Диссертация, 1967.
- Ф. Бильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд-во иностр. лит., 1958.