

**МЕТОД ОЦЕНКИ МАСШТАБА И ВЕЛИЧИНЫ НЕОДНОРОДНОСТИ
ПЛОТНОСТИ ЧИСЛА ЦЕПЕЙ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК
ПО РАССЕЯНИЮ СВЕТА**

*Покровский В. Н., Долгова И. Ф., Аркина С. Н.,
Мальчевская Т. Д.*

Предложен метод оценки пространственного масштаба и величины неоднородности плотности числа цепей полимерных спицых материалов по малоугловому рассеянию света. В качестве примера указаны величины определены для образцов бутадиенстирольного и бутадиеннитрильного каучуков.

Представление о правильной сетке, образованной независимыми цепными молекулами, имело большое значение в развитии физики эластомеров [1]. Однако сейчас, особенно после обнаружения надмолекулярного строения всех типов полимеров [2], стало ясно, что указанная модель не вполне соответствует получаемым в реальных экспериментальных и промышленных условиях сеточным полимерным материалам, образованным взаимодействующими цепями, что приводит к частичной упорядоченности соседних цепей, и следовательно, к образованию надмолекулярных структур. Кроме того, как можно судить по различным данным, реальная сетка является микронеоднородной [3], с различными дефектами, влияние которых на свойства сеток еще не выяснено.

В этой работе мы предполагаем, что все недовершенство строения сетки может быть сведено к пространственной неоднородности плотности числа цепей (по определению: цепь – часть макромолекулы между соседними узлами) сетки v . Эта величина может быть представлена в виде постоянного среднего значения \bar{v} , которое может быть вычислено, как среднее по объему

$$\bar{v} = \frac{1}{V} \int v dV$$

и зависящей от координат малой величины δv

$$v = \bar{v} + \delta v$$

Масштаб и величина неоднородности плотности числа цепей сетки определяется корреляционной функцией

$$\kappa(s) = \frac{1}{\bar{v}^2 V} \int \delta v(r+s) \delta v(r) dV, \quad (1)$$

которая, как указано Стэйном [4], может быть связана с угловым распределением интенсивности рассеянного света в набухших или деформированных образцах. Недавно Бики [5] показал, что обнаруженное им рассеяние света в набухших гелях действительно определяется неоднородным набуханием полимерной сетки.

Цель данного исследования – на основе указанных представлений разработать метод количественной оценки неоднородности плотности числа цепей сетки.

Определим прежде всего сопоставление между корреляционной функцией (1) и релеевским отношением

$$R(\theta) = \frac{Id^2}{I_0 V}, \quad (2)$$

где θ – наблюдаемый угол рассеяния, I и I_0 – интенсивность рассеянного и падающего света соответственно, d – расстояние от рассеивающего элемента до точки наблюдения, V – объем рассеивающей области.

При деформировании или набухании первоначально оптически однородной и изотропной полимерной сетки с диэлектрической проницаемостью ϵ_n тензор диэлектрической проницаемости становится пространственно неоднородным, причем он может быть представлен в виде суммы постоянного эффективного значения тензора и малой, зависящей от координат величины ζ_{ik} , которая связана с δv .

При деформировании пространственно неоднородной сетки локальный тензор деформации зависит от координат и также может быть представлен в виде суммы постоянного наблюдаемого значения U_{ik} и малой добавки δU_{ik} . Тогда

$$\zeta_{ik} = \frac{8\pi}{45} v \Delta \alpha (\epsilon_n + 2)^2 \left(\delta U_{ik} + U_{ik} \frac{\delta v}{v} + \delta U_{ik} \frac{\delta v}{v} \right), \quad (3)$$

где $\Delta \alpha$ – оптическая анизотропия сегмента цепи.

Для набухшей полимерной сетки в приближении Бики [5]

$$\zeta_{ik} = \delta_{ik} (\epsilon_p - \epsilon_\pi) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial v} \right)_v \delta v, \quad (4)$$

где ϵ_p – диэлектрическая проницаемость растворителя, Φ – объемная доля растворителя в набухшем образце.

Воспользуемся далее общими результатами [6], полученными в приближении Релея – Ганса – Борна, и рассмотрим случай, когда наблюдение проводится на плоском экране в области малых углов рассеяния.

Легко показать, что интенсивность рассеяния от неоднородностей диэлектрической проницаемости (уравнение (3)) деформированной неоднородной сетки при дополнительных предположениях о том, что цепи сетки являются «гауссовыми», а образец несжимаем, тождественно равна нулю, а релеевское отношение (2) для набухшего образца определяется выражением

Таблица 1

Корреляционная функция и релеевское отношение

Формула, №	$\kappa/\kappa(0)$	$R/Aa^3\kappa(0)$	$R(\theta) = A \frac{1}{q} \int_0^\infty \kappa(r) r \sin(qr) dr, \quad (5)$
1	$e^{-\frac{r}{a}}$	$\frac{2}{(1 + a^2 q^2)^2}$	где
2	$e^{-\frac{r^2}{a^2}}$	$\frac{1}{\pi^2} e^{-\frac{a^2 q^2}{4}}$	$A = \frac{4\pi^3}{\lambda^3} \left[(\epsilon_p - \epsilon_\pi) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial v} \right)_v \right]^2 \quad (6)$
3	$\frac{a^4}{(a^2 + r^2)^2}$	$\frac{1}{4} \pi e^{-aq}$	для малых углов рассеяния $q = \frac{2\pi\theta}{\lambda} \quad (7)$

В выражениях (6) и (7) λ – длина волны света в вакууме. При предположении, что $\kappa(r)$ является быстро убывающей функцией, интегрирование в выражении (5) распространено на бесконечность.

Обратим внимание, что если $(\kappa(r))$ убывает на расстояниях порядка a , то для определения корреляционной функции необходимы измерения $R(\theta)$ при значениях q , определяемых соотношением

$$\sin(aq) \ll \frac{\kappa(0)}{\kappa(a)} \quad (8)$$

Прежде всего нас будут интересовать крупномасштабные флуктуации, когда a соизмеримо с λ , т. е. $a \approx 10^{-4}$ см. Тогда по грубой оценке из уравнения (8) следует, что измерения должны быть выполнены при $q \ll 10^6$ см⁻¹, т. е. в области малых значений углов рассеяния.

Приведенные в табл. 1 формулы позволяют оценивать масштаб a и среднеквадратичную величину неоднородности плотности числа цепей сетки $\kappa(0)$ по известной угловой зависимости релеевского отношения.

Экспериментальная часть

Описанный выше метод использован для оценки неоднородности сетки взятых в качестве примера двух каучуков: бутадиенстирольного СКС-30 и бутадиеннитрильного СКН-26. Оба каучука были вулканизованы 0,5 вес.% перекиси дикумила. Для исследования приготавливали пленки толщиной 0,4–0,5 мм. Определенная по значению равновесного модуля, плотность числа цепей равна: для СКС-30 $0,37 \cdot 10^{20}$ см⁻³, для СКН-26 $1,23 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Набухание проводилось в ацетоне и ТГФ.

Измерение интенсивности рассеянного света набухших и ненабухших образцов выполняли в области малых углов на простой установке, состоящей из источника света, которым является лазер ЛГ-36 с длиной волны 6328 Å, кюветы с образцом и фотоаппарата с пленкой, на которой регистрировался рассеянный образцом свет. По фотопленке затем с помощью микрофотометра МФ-4 восстанавливали угловую зависимость интенсивности рассеянного света.

При наблюдении рассеяния было обнаружено существенное увеличение интенсивности рассеянного света в области малых углов при набухании пленок в ацетоне и ТГФ. На рис. 1 изображена зависимость интенсивности углового рассеяния ненабухшей и набухшей в ТГФ пленки бутадиенстирольного каучука, а также интенсивность первоначального пучка. В остальных случаях картина аналогична.

Как видно из рис. 2, во всех случаях в области малых q указанная зависимость может быть удовлетворительно аппроксимирована экспоненциальной функцией $R \sim e^{-aq}$. В области больших углов рассеяния на других системах Бики [5] обнаружил, что $R \sim q^{-1/2}$.

Таблица 2

Масштаб и величина неоднородности сетки

Растворитель	СКС-30				СКН-26			
	Φ	$v \left(\frac{d\Phi}{dv} \right)_v$	$a \cdot 10^5, \text{ см}$	$\chi(0) \cdot 10^3$	Φ	$v \left(\frac{d\Phi}{dv} \right)_v$	$a \cdot 10^5, \text{ см}$	$\chi(0) \cdot 10^3$
Ацетон	0,20	0,096	4,3	1,7	0,79	0,077	4,3	0,42
ТГФ	0,78	0,066	3,9	3,2	0,91	0,032	4,1	1,2
Средние значения	—	—	4,1	2,4	—	—	4,2	6,2

Основываясь на установленной зависимости, в рассмотренных случаях можно полагать, что релеевское отношение можно аппроксимировать экспоненциальной функцией во всей области углов и потому для оценки масштаба a и величины неоднородности $\chi(0)$ следует использовать формулу 3 табл. 1. При этом для каучука $\epsilon_a=2,31$, для ацетона $\epsilon_p=1,847$, для ТГФ $\epsilon_p=1,96$.

Производная $d\Phi/dv$ с точностью до членов нулевого порядка по $\chi(0)$ совпадает с производной $d\Phi/dv$, которая может быть непосредственно измерена на опыте

Рис. 1. Угловая зависимость интенсивности начального пучка (1), рассеянного света ненабухшей (2) и набухшей в ТГФ пленок бутадиенстирольного каучука (3)

Рис. 2. Угловая зависимость релеевского отношения дополнительного рассеяния света для СКС-30 (1, 2) и СКН-26 (3, 4) в ацетоне (1, 3) и в ТГФ (2, 4)

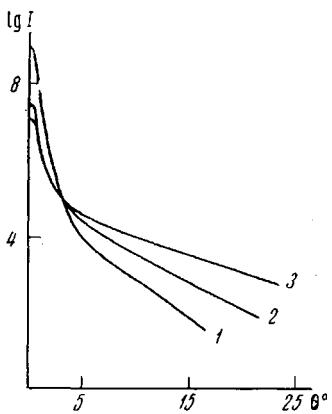


Рис. 1.

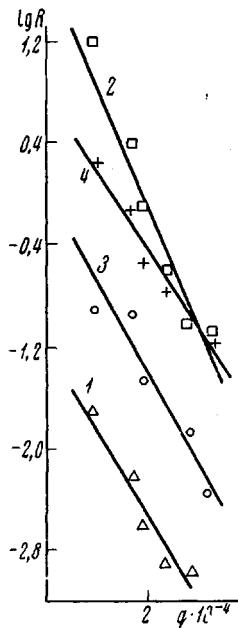


Рис. 2.

при набухании пленок с различной плотностью числа цепей. Значения равновесного набухания Φ и величины $v(\partial\Phi/\partial v)_v$, а также a и $\chi(0)$, вычисленные по формуле 3 табл. 1, приведены в табл. 2.

Значения этих величин, определенные по рассеянию света при набухании пленок в разных растворителях близки друг другу, что подтверждает объективность сделанной оценки.

Результаты и их обсуждение

Установление метода оценки масштаба и величины неоднородности сетки открывает возможности для изучения условий получения сеточных полимеров на их однородность и влияния неоднородности сетки на механические свойства образцов.

Из результатов, полученных при теоретическом изучении равновесного деформирования слабо неоднородного материала [7], следует соотношение между модулем сдвига G и среднеквадратичным значением неоднородности $\chi(0)$ для несжимаемого каучука

$$G = \sqrt{T} [1 - 2/5 \chi(0)] \quad (10)$$

В изученных случаях $\chi(0)$ настолько мало, что вторым членом в скобках можно всегда пренебречь. При этом для определения среднего числа цепей в единице объема оказывается практически точной известная формула

$$G = \bar{v}T, \quad (11)$$

которую мы использовали при определении плотности числа цепей v .

Отметим, что в этой работе мы рассматривали лишь крупномасштабные неоднородности сетки, влияние которых на модуль сдвига оказалось пренебрежимо малым.

Возможно, что более существенным образом крупномасштабные неоднородности влияют на другие характеристики сетки. Можно предполагать, что более существенное влияние на модуль сдвига и другие механические характеристики оказывают мелкомасштабные неоднородности и другие дефекты сетки (свободные концы, петли, различие в длине цепей и т. д.).

В заключение заметим, что при определенных для изученных материалов значениях масштаба и величин неоднородностей выполняется условие применимости релеевского приближения для рассеяния, которое справедливо [8] для слабонеоднородной среды.

Институт химической физики
АН СССР
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
4 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Трелоа р, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
3. K. Dušek, W. Prins, Advances Polymer Sci., 6, 1, 1969.
4. R. S. Stein, J. Polymer Sci., B7, 657, 1969.
5. F. Bueche, J. Colloid Interface Sci., 33, 61, 1970.
6. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, Физматгиз, 1959.
7. Л. П. Хоропши, Механика полимеров, 1966, 365.
8. Ю. Н. Барabanenkova, Ю. А. Кравцов, С. М. Рытов, В. Н. Татарский, Успехи физ. наук, 102, 3, 1970.

УДК 541.64:547.313.2:543.422.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Гольденберг А. Л., Пилиповский В. И.

Методом ИК-спектроскопии определена величина произведения констант сополимеризации r_1r_2 этилена с пропиленом. При исследовании использованы полосы поглощения маятниковых колебаний групп $-\text{CH}_2-$. Для трех примененных катализических систем $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\beta\text{-TiCl}_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}-\alpha\text{-TiCl}_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3-\alpha\text{-TiCl}_3$ — пиридин получены значения r_1r_2 , равные $2,3 \pm 0,3$; $1,9 \pm 0,3$ и $1,5 \pm 0,2$ соответственно. Исследована зависимость величины погрешности определения r_1r_2 от состава сополимера этилена с пропиленом. Получено общее выражение зависимости между величиной произведения констант сополимеризации, составом сополимера и величинами долей мономеров в последовательностях различной длины.

Распределение мономерных звеньев вдоль цепи в бинарном сополимере определяется, как известно, величиной произведения констант сополимеризации r_1r_2 [1, 2]. Чем меньше значение r_1r_2 , тем выше степень чередования мономерных звеньев, и наоборот. Экспериментальная оценка этого параметра представляет поэтому большой интерес. Как было показано ранее, величина r_1r_2 может быть определена по данным ИК-спектров поглощения сополимера без знания состава исходной мономерной смеси [3, 4].

В данной работе рассматривается способ определения r_1r_2 для сополимера этилена с пропиленом с малым содержанием этилена. В соответствии с этим для исследования использована область частот маятниковых колебаний групп $-\text{CH}_2-$. Экспери-