

4. R. Jwanoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1146, 1973.
  5. F. E. Baily, H. G. France, J. Polymer Sci., 49, 397, 1961.
  6. J. Parrod, A. Kohler, Compt. rend., 246, 1046, 1958.
  7. Пат. США 3085081, 1960.
  8. Ф. Крамер, Соединения, включения, Изд-во иностр. лит., 1958.
  9. A. E. Smith, Acta crystallogr., 5, 224, 1952.
  10. T. Hiroyuki, Y. Toshia, C. Yozo, M. Schunsuke, J. Polymer Sci., B2, № 4, 1964.
  11. М. М. Тарноруккий, С. А. Артамонова, В. А. Гребенищикова, И. С. Филатов, Высокомолек. соед., А14, 2371, 1972.
  12. D. Swern, Inclusion Compounds, Interscience, N. Y., 1957.
- 

УДК 541.64 : 539.3 : 535 : 547(538.141 + 39)

## ФОТОУПРУГОСТЬ В ПЛЕНКАХ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И 2-ЭТИЛГЕКСИЛАКРИЛАТА

*A. Е. Грищенко, Е. П. Воробьева, В. Т. Сурков*

Одним из способов модификации свойств полимеров является реакция сополимеризации. Поэтому изучение физических свойств сополимеров является актуальной задачей [1—5].

В данной работе приводятся результаты исследования фотоупругости сополимеров стирола и 2-этилгексилакрилата (2-ЭГА), нашедших широкое применение в технике. Вариация механических свойств этих сополимеров связана с тем, что температуры стеклования  $T_c$  исходных гомополимеров существенным образом различаются ( $\Delta T \approx 200^\circ$ ).

В работе было исследовано двойное лучепреломление при одностороннем растяжении пленок сополимера стирола и 2-ЭГА с различным содержанием компонентов, а также их гомополимеры: ПС и П-2-ЭГА.

Синтез сополимеров и гомополимеров осуществляли методом блочной термической сополимеризации при ступенчатом температурном режиме. При этом сополимеризацию образцов с  $T_c$ , превышающей комнатную температуру, производили в плоскопараллельном стеклянном зазоре, а сополимеры с  $T_c < 20^\circ$  полимеризовали в ампулах. Пленки из этих образцов готовили формированием на поверхности ртути из бензольных растворов. В первом случае толщину пленок задавали зазором между стеклами, во втором — концентрацией раствора.

Двойное лучепреломление  $\Delta n$  измеряли на визуальной установке с полутеневым компенсатором Брейса [6]. Зависимость  $\Delta n$  от напряжения  $\sigma$ , приложенного к образцу в каждом из исследованных случаев, была линейной, что позволило охарактеризовать оптические свойства образцов при различных температурах фотоэластическим коэффициентом  $\varepsilon = \Delta n/\sigma$ . Некоторые характеристики исследованных сополимеров представлены в таблице; рис. 1 иллюстрирует температурную зависимость исследованных образцов.

Некоторые характеристики сополимеров стирола и 2-ЭГА

Образец, №	$v^*$ , %	$x$ , мол. доли	$-\varepsilon \cdot 10^{10}$ , см <sup>2</sup> /дин	$T$ , °C	$-(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$ , см <sup>3</sup>	$T_c$ , °K
1	0	0	2,6	15	62	300
2	20	0,31	2,8	15	67	300
3	40	0,54	3,5	20	84	300
4	60	0,73	4,6	45	120	303
5	70	0,80	5,0	70	137	337
6	80	0,88	5,3	100	156	365
7	90	0,94	5,6	130	176	387
8	95	0,97	5,2	120	157	380
9	100	1,00	5,5	150	179	411

\*  $v$  — весовая концентрация стирола.

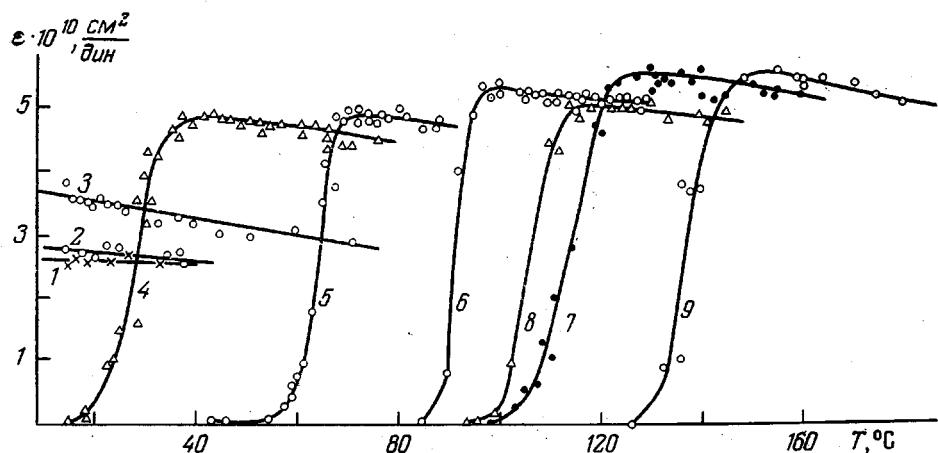


Рис. 1. Зависимость фотоэластического коэффициента сополимеров стирола и 2-ЭГА от температуры

Мольная концентрация стирола в сополимере: 1 — 0; 2 — 0,31; 3 — 0,54; 4 — 0,73; 5 — 0,80; 6 — 0,88; 7 — 0,94; 8 — 0,97; 9 — 1,0

Из рис. 1 видно, что при  $T < T_c$  фотоэластический эффект практически равен нулю. В области  $T = T_c$  величина  $\varepsilon$  резко возрастает по абсолютной величине и при  $T > T_c$  достигает своего максимального значения, соответствующего высокоэластическому состоянию (таблица). Образцы 1—3 имеют низкую температуру стеклования ( $T_c < 20^\circ$ ). Для этих образцов зависимость  $\varepsilon = f(t^\circ)$  исследовали только в области  $T > T_c$ .

Коэффициенты  $\varepsilon$ , измеренные при  $T > T_c$ , позволили определить значения оптической анизотропии статистического сегмента молекул исследованных сополимеров  $\alpha_1 - \alpha_2$  по формуле [7]

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (1)$$

На рис. 2 представлена зависимость  $\alpha_1 - \alpha_2$  от мольной концентрации стирола в сополимерах. Видно, что зависимость  $\alpha_1 - \alpha_2 = f(x)$  нелинейна.

Такой ход зависимости в принципе может быть обусловлен отличием термодинамических жесткостей гомополимеров [3, 4].

Однако это предположение не может оказаться причиной отклонения  $(\alpha_1 - \alpha_2) = f(x)$  от прямой, так как жесткости  $S$  исследованных гомополимеров не должны отличаться существенным образом. Для ПС  $S = 8$ , а для полимеров сходного с П-2-ЭГА строения величина  $S$  не превышает 11 [8].

Для объяснения нелинейной зависимости  $\alpha_1 - \alpha_2 = f(x)$  можно использовать данные работы [5], заключающиеся в том, что разность главных поляризуемых мономерного звена одного из компонентов зависит от соотношения компонентов в сополимере. Можно предполагать, что в случае исследованных в данной работе сополимеров за нелинейный характер зависимостей

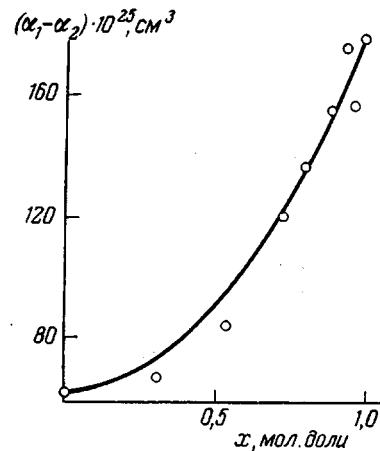


Рис. 2. Зависимость сегментной оптической анизотропии сополимеров стирола и 2-ЭГА от мольной концентрации стирола в сополимере. Кривая — теоретическая зависимость (формула (6)), точки — экспериментальные данные

оптической анизотропии от  $x$  в основном ответственно изменение разности главных поляризуемостей мономерного звена более анизотропного компонента — ПС.

Эксперимент дает для разности главных поляризуемостей статистического сегмента ПС  $(\alpha_1 - \alpha_2) = -179 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Так как для ПС  $S = 8$ , то

$$\Delta a_2 = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{S} = -22 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3 \quad (2)$$

С другой стороны, можно оценить [9] оптическую анизотропию мономерного звена ПС для модели свободного вращения ароматического цикла относительно связи углерод ароматический ( $C_{ap}$ ) — углерод алифатический ( $C_{al}$ ).

Оказывается

$$\Delta a_0 = (a_{||} - a_{\perp})_{\text{св.вр}} = -8,7 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3 \quad (3)$$

Видно, что для объяснения зависимости  $\alpha_1 - \alpha_2 = f(x)$  необходимо предположить, что характер вращения бензольного кольца относительно связи  $C_{ap} - C_{al}$  при увеличении доли более изотропного компонента (2-ЭГА) становится менее заторможенным, и соответственно анизотропия мономерного звена ПС уменьшается по абсолютной величине.

Тогда в выражении для сегментной оптической анизотропии статистического сополимера

$$\alpha_1 - \alpha_2 = S[x\Delta a_2^* + (1-x)\Delta a_1] \quad (4)$$

Под  $\Delta a_2^*$  следует подразумевать эффективное значение анизотропии мономерного звена ПС, равное  $-22 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  при  $x = 1$ , и уменьшающееся до величины  $\Delta a_0$  при уменьшении  $x$  до нуля. Здесь  $\Delta a_1 = -7,7 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$  — анизотропия мономерного звена П-2-ЭГА.

В первом приближении можно предположить, что уменьшение величины  $\Delta a_2^*$  от  $\Delta a_2$  до  $\Delta a_0$  подчиняется линейной зависимости

$$\Delta a_2^* = \Delta a_0(1-x) + \Delta a_2 x \quad (5)$$

Тогда подставляя выражение (5) в (4), получим

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{S} = \Delta a_0(1-x)x + \Delta a_2 x^2 + \Delta a_1(1-x) \quad (6)$$

На рис. 2 представлена зависимость  $\alpha_1 - \alpha_2 = f(x)$ , соответствующая формуле (6). Видно, что зависимость  $\alpha_1 - \alpha_2 = f(x)$ , предсказываемая формулой (6), удовлетворительно описывает аналогичную экспериментальную зависимость.

Следует отметить, что вывод об уменьшении заторможенности вращения бензольного кольца в мономере стирола по мере увеличения расстояний между ароматическими циклами при уменьшении концентрации стирола в сополимере подтверждается также и тем, что анизотропия изотактического ПС, в котором расстояние между бензольными кольцами мало, а следовательно, велико взаимодействие между ними, более отрицательна по сравнению с атактическим ПС [10].

Очевидно, что предположение, соответствующее формуле (5), является произвольным. Оно подразумевает, что тормозящее подвижность фенильного цикла в мономерных звеньях стирола обобщенное взаимодействие убывает пропорционально первой степени расстояния между звеньями стирола в сополимере. Тем не менее, качественный вывод о том, что вращение ароматического цикла относительно связи  $C_{ap} - C_{al}$  при увеличении доли изотропного компонента становится менее заторможенным, не подлежит сомнению.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. А. Крым, Вестник ЛГУ, 1956, № 16, 5.
  2. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. механ. физики, 28, 97, 1958.
  3. Т. М. Бирштейн, В. П. Будтов, Э. В. Фрисман, Н. К. Яновская, Высокомолек. соед., 4, 455, 1962.
  4. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Л. И. Годунова, Т. В. Шереметьева, Высокомолек. соед., A9, 1682, 1967.
  5. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, Г. И. Охриденко, Н. А. Михайлова, А. А. Батурина, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A15, 2570, 1973.
  6. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Е. П. Воробьева, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 198.
  7. W. Kuhn, H. Grun, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
  8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
  9. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1001, 1960.
  10. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Докл. АН СССР, 115, 911, 1957.
- 

УДК 541.64 : 532.77

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СТУДНЕОБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

*Мохамед Салама Мохамед, И. Я. Гуревич,  
А. А. Абрамзон*

Наличие сетчатых структур в студнях полимеров, определяющих их основные свойства, в настоящее время признается большинством исследователей [1—10]. Зубов, Журкина и Каргин [11] считают, что возникновение устойчивой сетчатой структуры сближает процесс студнеобразования со стеклованием жидкостей. Однако переход растворов высокомолекулярных соединений в студни сопровождается возникновением в системе высокоэластичных свойств, которые отличают студнеобразное состояние полимеров от жидкого и твердого агрегатных состояний. Качественно можно определять студень как двух или более компонентную систему, состоящую из растворителя и высокомолекулярного соединения, обладающую высокоэластическими свойствами и сохраняющую приданную ей форму. Используя для определения реологических свойств студней метод тангенциального смещения пластиинки по Вейлеру — Ребиндери [12], мы обнаружили, что именно модуль эластичности  $E_2$  характеризует студни в реологическом отношении, он отражает способность системы к возвращению

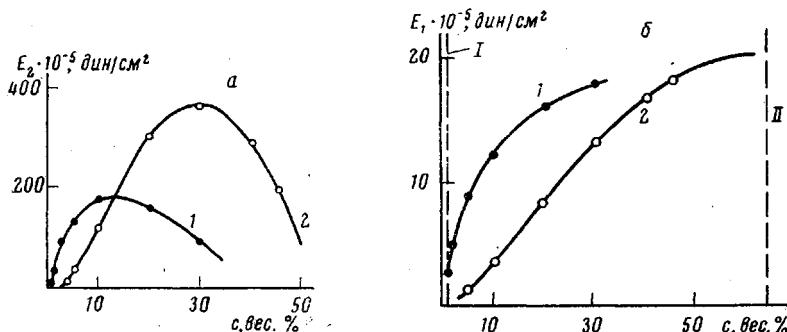


Рис. 1. Зависимость  $E_2$  (а) и  $E_1$  (б) от концентрации полимера  $c$  при 25° студней агар-агар в воде (1) и ацетилцеллюлозы в бензиловом спирте (2) (I — жидкость, II — твердое тело)