

на рис. 3. Оказалось, что при замене одной поверхностно-активной жидкости на другую в деформированных образцах ПК развиваются с различными скоростями напряжения, величина которых зависит от природы используемой жидкости. Например, в олеиновой кислоте напряжение достигает 0,78, а в глицерине (кривая 2, рис. 3) – 1,54 кГ/мм<sup>2</sup>. В последнем случае после достижения равновесного значения напряжения глицерин был удален вышеописанным способом (равновесное значение напряжения, достигнутое в глицерине, экстраполировано на нулевое время пунктирной линией), и сосуд был заполнен водой. Как видно (кривая 3, рис. 3), в этом случае напряжение в образце падает во времени, после чего также достигает равновесного значения.

Таким образом, с помощью предложенной методики удается обнаружить и охарактеризовать неизвестный ранее вид релаксационных процессов в стеклообразных полимерах. Полученные данные не могут быть связаны с процессами пластификации, так как в использованных средах ПК не набухает практически неограниченное время при комнатной температуре. Можно полагать, что данные релаксационные процессы обусловлены поверхностными явлениями, которые имеют место в стеклообразных полимерах, деформированных в адсорбционно-активных средах [3]. Такие полимеры имеют высокоразвитую поверхность, в связи с чем могут рассматриваться как специфические высокодисперсные коллоидные системы. Более подробно явления такого рода рассмотрены в работе [3]. Различные уровни напряжений, соответствующие разным жидкостям, видимо, характеризуют изменение межфазной поверхностной энергии полимера, которое происходит при замене одной адсорбционно-активной среды на другую. В зависимости от того, происходит увеличение или уменьшение межфазной поверхностной энергии при переходе от одной среды к другой, напряжение в образцах будет расти или падать, как это видно на рис. 3.

Описанный выше прибор позволяет охарактеризовать релаксационные процессы такого рода, происходящие в стеклообразных полимерах, не только при полной замене одной жидкости на другую, но и при постепенном изменении состава окружающей среды образца, а также и в процессе сушки полимера. Существенно также, что все описанные выше эксперименты могут быть легко проведены в изотермических условиях в интервале температур 20–200°.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
21 V 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Зуев, Разрушение полимеров под действием агрессивных жидких сред, «Химия», 1972.
2. R. P. Kambour, Macromolec. Rev., 7, 1, 1973.
3. А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A17, 1610, 1975.

УДК 541.64 : 536.7 : 532.77

#### О СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОЛИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В АНИЗОТРОПНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

М. В. Шаблыгин, Т. А. Белоусова, В. Г. Куличихин,  
В. А. Платонов, В. Д. Калмыкова, С. П. Панков

С помощью поляризационной ИК-спектроскопии найден метод оценки доли анизотропной фазы для раствора поли-*n*-бензамида в ДМАА по дихроизму *π*-полосы с частотой 803 см<sup>-1</sup>. Для этого раствора характерно существование жидкокристаллической фазы и переход в изотропное состояние проходит в относительно узком концентрационном интервале.

Известно [1, 2], что для растворов жесткоцепных полимеров при определенных условиях наблюдается образование жидкокристаллических систем, которые в области перехода характеризуются сосуществованием двух фаз: анизотропной (упорядоченное расположение макромолекул) и изотропной (неупорядоченное расположение). Согласно представлениям Флори [3], концентрация полимера в «разбавленной» и более «концентрированной» фазах должна отличаться незначительно, т. е. переход от изотропного к полностью анизотропному раствору проходит в узком интервале концентраций. Большой интерес, проявляемый в настоящее время к проблеме жидкокристаллического состояния, заставил для характеристики анизотропных растворов искать подходы к определению «степени анизотропии» или доли

анизотропной фазы полимера в растворе. Применение поляризационной ИК-спектроскопии позволило провести оценку этой величины для поли-*n*-бензамида (ПБА), который в концентрированных растворах в ДМАА с 3% LiCl образует жидкокристаллическую систему [1]. Нами было показано [4], что в области 800–1000  $\text{см}^{-1}$ , где практически отсутствует поглощение ДМАА, наблюдаются полосы поглощения полимера (803, 860, 905  $\text{см}^{-1}$ ), чувствительные к ориентации его макромолекул.

ИК-спектры растворов ПБА с концентрацией 3, 5, 7, 10 и 12 вес.% записывали на спектрофотометре UR-10 с селеновым поляризатором в герметичной кювете с

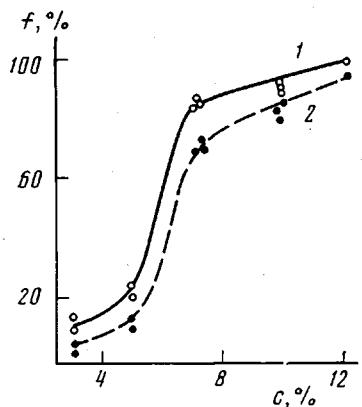


Рис. 1

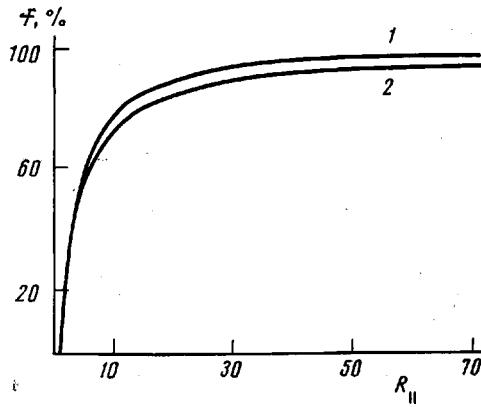


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость доли анизотропной фазы от концентрации полимера в растворе:  $0 \rightarrow 10^\circ$ ,  $f \rightarrow 1$  (1) и  $0 \rightarrow 0^\circ$ ,  $f \rightarrow 2$  (2)

Рис. 2. Зависимость доли жидкокристаллической фазы от величины дихроизма полосы 803  $\text{см}^{-1}$  при  $\theta \rightarrow 10^\circ$  (1) и  $\theta \rightarrow 0^\circ$  (2)

окошками из KBr. Толщину поглащающего слоя (0,1 мм) задавали прокладками из ПЭ. Скорость заполнения кюветы раствором – в пределах  $(5-15) \cdot 10^{-4}$  мл/мин.

Анализ поляризационных ИК-спектров концентрированных растворов ПБА (выше 11%) показал, что при медленном заполнении кюветы спектрального аппарата и дальнейшем выдерживании раствора в течение 20–30 мин. наблюдается высокая анизотропия полимера, сохраняющаяся во время регистрации спектров. Приимая, что степень ориентации макромолекул ПБА, достигаемая при течении его анизотропных растворов, и возможность фиксации этой ориентации в тонких слоях связаны с присутствием в системе жидкокристаллической фазы, мы попытались оценить ее долю по характеру ориентации полимера.

Так, для л-полосы ПБА с частотой 803  $\text{см}^{-1}$  наблюдается значительный дихроизм, причем с увеличением концентрации полимера величина дихроичного отношения  $R_{\parallel}$  возрастает и для 10–11%-ных растворов достигает значения 20–50.

Мы исходили из двухфазной модели полимера в растворе: одна из фаз находится в изотропном состоянии, а другая характеризуется анизотропией с параллельным друг относительно друга расположением макромолекул.

Для такой системы можно привлечь представления Бира – Збиндена [5] и рассчитать  $f$ -долю анизотропной фазы по наблюдаемым значениям величин  $R_{\parallel}$

$$f = \frac{2(R_{\parallel}-1)}{3(K \cos^2 \theta - R_{\parallel} \sin^2 \theta) + 2(R_{\parallel}-1)}$$

Здесь  $\theta$  – угол между направлением момента перехода данного колебания и осью макромолекулы,  $1 \leq K \leq 2$  – коэффициент, определяющий характер ориентации молекул внутри участка анизотропной фазы. При  $K=2$  (аксиальная симметрия) получаем зависимость  $f$  от  $R_{\parallel}$  для двух предельно возможных величин  $\theta$ :  $0$  и  $10^\circ$  (рис. 1).

При допущении  $\theta \rightarrow 0$  и отсутствии разориентации макромолекул друг относительно друга при параллельном расположении их направлению щели спектрального аппарата для концентрированных растворов величина  $f > 90-95\%$ . Если  $0^\circ < \theta < 10^\circ$  доля анизотропной фазы  $f$  может приближаться к 100%.

Приведенные на рис. 2 данные по концентрационной зависимости величины  $f$  для ПБА свидетельствуют, что увеличение  $f$  от 20 до 80% действительно проходит в узком интервале концентраций – от 5 (появление анизотропной фазы) до 8%. Этот результат находится в близком соответствии с теоретическими представлениями Флори.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
27 VI 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., Б13, 707, 1971.
2. C. Robinson, Trans. Faraday Soc., 52, 571, 1956.
3. P. J. Flory, Proc. Roy. Soc., A234, 73, 1956.
4. В. А. Платонов, Г. Д. Литовченко, В. Г. Куличихин, М. В. Шаблыгин, Т. А. Беловская, Н. С. Пожалкин, Д. Д. Калмыкова, С. П. Папков, Химич. волокна, 1975, № 4, 36.
5. M. Beer, Proc. Roy. Soc., A236, 136, 1956; P. Эбенден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966, стр. 284, 289.

УДК 541(64+24)

### УЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ММР ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО СКОРОСТИ СЕДИМЕНТАЦИИ

*М. П. Платонов, Т. П. Петрова, С. Я. Френкель*

Рассмотрен способ учета содержания низкомолекулярных фракций в полидисперсном полимере при анализе его ММР скоростной седиментацией. Приведены примеры исследования полизтилена низкой и высокой плотности скоростной седиментацией. Результаты исследования сопоставлены с данными фракционирования. Проведенное исследование указывает на необходимость контроля исследуемой концентрации и площади, ограниченной седиментограммой, даже при отсутствии концентрационной зависимости коэффициента седиментации.

Определение широкого ММР синтетических полимеров по скорости седиментации требует учета ряда факторов, которые пренебрежимо малы при анализе монодисперсных систем. Если в полидисперсном полимере содержатся высокомолекулярные фракции, то их учет и анализ возможен при использовании метода фиксированной координаты [1]. Если в полимере содержатся остатки мономера, низкомолекулярные фракции, которые по тем или иным причинам не могут обра-

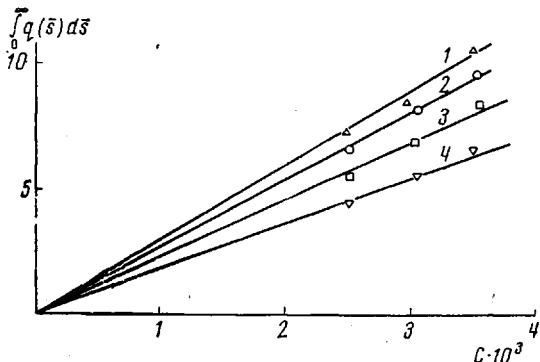


Рис. 1. Зависимость  $\int_0^\infty q(\bar{S}) d\bar{S}$  от концентрации  $c$  для  
ПЭНП, характеризуемого различными индексами рас-  
плава: 1 – 0,06, 2 – 13, 3 – 25, 4 – 84 г/10 мин

зователь седиментационную границу с чистым растворителем, то точный анализ ММР по скорости седиментации невозможен. Более того, в этом случае возможна даже систематическая ошибка из-за неверной нормировки седиментограмм. Ниже показано, как можно учесть содержание низкомолекулярных фракций в растворе полидисперсного полимера при анализе его ММР.

При исследовании растворов ПЭ низкой плотности в  $\alpha$ -бромнафталине при 110° классическим методом по скорости седиментации (с «развернутой» градиентной кри-