

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XIX

1977

№ 8

УДК 541.64:532.78

О ЯВЛЕНИИ ТЕРМООПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ В ПОЛИУРЕТАНЕ

Волкова А. В.

Химическое строение полимеров, условия кристаллизации определяют морфологию и термооптическую устойчивость надмолекулярной структуры полимеров. Наличие структур различной степени стабильности проявляется в полимерах в эффектах памяти, «холодной кристаллизации», «новой кристаллизации», перекристаллизации, последействия [1, 2]. В связи с этим изучение стабильности надмолекулярных структур, зависимости их характеристик от химического строения и параметров термического воздействия представляет научный и практический интерес. Исследований подобного рода с точки зрения установления общих закономерностей не проводили, хотя ранее было обращено внимание на различные аспекты этой проблемы [2].

Настоящая работа посвящена изучению стабильности надмолекулярной структуры полиуретана (ПУ) при внешнем тепловом воздействии и определению времени ее возврата к исходному состоянию после снятия теплового воздействия.

Регистрацию стабильности кристаллической структуры и определение времени ее возврата к исходному состоянию после снятия внешнего теплового поля осуществляли по измерениям коэффициента поглощения света. Коэффициент поглощения света оценивался устройством, содержащим источник света S , фотосопротивление ФС, резистор R , источник постоянного тока и измерительный прибор (ИП) (рис. 1). Величина светового потока, прошедшего через образец ПУ, изменилась с изменением надмолекулярной организации ПУ, что приводило к изменениям величины тока i , регистрируемого ИП. Коэффициент K , характеризующий поглощение света, определялся следующим образом:

$$K = \frac{i_0 - i}{i_0},$$

где i_0 , i — величина тока, регистрируемого ИП до и после установки между источником света и ФС ПУ соответственно. Испытывали образцы в виде пластин размером $20 \times 10 \text{ мм}$ и толщиной от 4 до 8 мм и цилиндры диаметром 30 мм и высотой от 10 до 30 мм . Прямоугольные пластины подвергали действию теплового внешнего поля, имеющего температуры от 30 до 130°. Цилиндрические образцы подвергали нагреванию до температур 70–130°. Прогрев ПУ до температур выше 36° приводил к резкому падению коэффициента поглощения света (рис. 2), что свидетельствовало о нестабильности отдельных структур ПУ при повышенных температурах. Оценку изменений структуры ПУ проводили с помощью поляризационной микроскопии.

Время возврата при 20° значения коэффициента поглощения и структу-

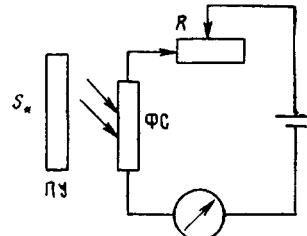


Рис. 1. Схема устройства для оценки изменений коэффициента, характеризующего поглощение света образцами ПУ

ры к исходному состоянию после снятия теплового воздействия зависело от температуры прогрева ПУ (рис. 3) и не зависело от изменения толщины образцов и их формы. Коэффициент поглощения света после прогрева ПУ до температур вблизи 50° с течением времени увеличивается немонотонно. Имеет спад коэффициент поглощения света по истечении 25 час., который сменяется спустя 30 час. дальнейшим нарастанием со временем выдержки образца при температуре 20° . Этот факт согласуется с выводами авторов [2] о метастабильности надмолекулярных структур и возможности в некоторых случаях их самопроизвольного разрушения.

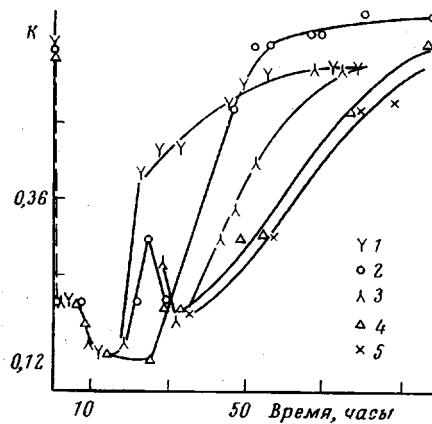


Рис. 2

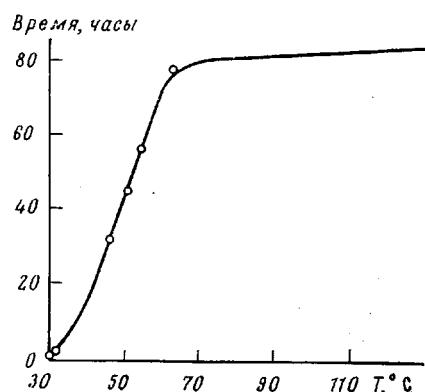


Рис. 3

Рис. 2. Изменение коэффициента поглощения света образцами ПУ при 20° в зависимости от времени после снятия внешнего теплового поля. Пунктирной линией показано изменение коэффициента поглощения света ПУ при наложении внешнего теплового поля. Образцы ПУ предварительно нагревали до 46 (1), 50 (2), 54 (3), 62 (4) и 130° (5)

Рис. 3. Зависимость времени возврата структуры образца ПУ после снятия внешнего теплового поля к состоянию, соответствующему 20°

Повторные воздействия внешним тепловым полем на ПУ после возврата структуры в исходное состояние приводят к тем же изменениям коэффициента поглощения, что и прежде: выдержка ПУ при повышенных температурах уменьшает значение коэффициента поглощения до значения примерно 0,18, соответствующего прозрачному состоянию ПУ, снятие теплового воздействия и последующая выдержка ПУ при 20° приводят к росту коэффициента поглощения и переходу ПУ в непрозрачное состояние. При повторных нагревах образцов ПУ время перехода в непрозрачное состояние воспроизводится.

Отмеченные выше особенности наблюдаются для ПУ, синтезированного на основе полиэтиленгликольдицианата с молекулярной массой 2000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Введение в молекулярную цепь 1,4-бутандиола даже в небольших количествах приводит к исчезновению этих особенностей.

Подобные эффекты в полимерах, связанные с запоминанием исходной структуры макромолекулами полимера и возвратом ее после снятия внешних воздействий, иногда называют эффектами «памяти» [3-5].

В рассмотренном выше случае отмечался эффект памяти, который можно, на наш взгляд, назвать термооптической «памятью», так как эффект «памяти» проявляется в оптических свойствах ПУ при тепловом воздействии.

Владимирский государственный педагогический институт им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступила в редакцию
1 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Цахман, Химия и технология полимеров, 1966, № 5, стр. 3. F. J. Padden, Jr., H. D. Keith, J. Appl. Phys., 30, 1479, 1959; H. D. Keith, F. J. Padden, Jr., N. M. Walter, H. W. Wyckoff, J. Appl. Phys., 30, 1485, 1959.
2. А. В. Генаров, А. В. Сидорович, Высокомолек. соед., A18, 2395, 1976.
3. A. R. Cooper, Phys. and Chem. Glasses, 17, 38, 1976.
4. М. Д. Михайлов, С. К. Новоселов, З. У. Борисова, Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 12, 1039, 1976.
5. Lambla Morand, Aminou Taofiki, Compt. rend., C274, 18, 1555, 1972.

УДК 541(127+64):536.6

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ МИКРОКАЛОРИМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Комраков Е. П., Герштейн Л. А., Михалев Н. А.,
Радбиль Т. И., Розинская И. Н., Штаркман Б. И.,
Куриловская Е. А.

Термометрический метод исследования кинетики полимеризации основан на измерении количества тепла, выделяющегося при превращении мономера в полимер. Этот метод позволяет исследовать процесс полимеризации до глубоких степеней превращения. Термометрическая кривая правильно отражает кинетику процесса, когда разогрев системы, обусловленный превращением мономера в полимер, не превышает 1–2°. В противном случае разогрев реакционной массы способствует увеличению скорости реакции [1].

Известен метод измерения тепловых эффектов [2, 3] (метод «теплового моста»), который использовали при создании кинетической калориметрической установки [4], работающей в изотермическом режиме. Однако предложенная конструкция измерительной ячейки калориметра не позволяла работать с низкокипящими мономерами при высоких температурах.

Нами разработан и изготовлен изотермический микрокалориметр для исследования кинетики радикальной полимеризации винильных мономеров в интервале температур 20–200°. В основу такого микрокалориметра также положен метод «теплового моста».

Конструкция измерительной ячейки микрокалориметра приведена на рис. 1. Измерительная ячейка представляет собой разъемный медный блок 1, 3, 4 массой ~4 кг, внутри которого помещен электрообогрев 2. К одной из внутренних сторон 3 разъемной части медного блока через константановые пластины 6 припаяны две медные гильзы 7, в которые помещают алюминиевые, герметически закрывающиеся, или стеклянные запаянные ампулы с исследуемым веществом. Внешний диаметр ампул 5, высота 65 мм. Навеска исследуемого вещества составляет 0,1–0,5 г. В глухое отверстие 5, расположенное вблизи гильз, помещают термопару для контроля температуры медного блока. Измерительную ячейку микрокалориметра располагают в термостате, состоящем из наружной алюминиевой оболочки 9 и теплоизоляционного слоя 8 из фторопласта.

Блок-схема микрокалориметра представлена на рис. 2. Тонкие медные провода соединяют гильзы с макроампермикровольтметром типа Ф-116/1 1, к которому подключен регистрирующий потенциометр КСП-4 0–10 мв