

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И РАЗМЕРОВ СТРУКТУРНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА РАССЕЯНИЕ СВЕТА ОТ ДЕФОРМИРОВАННОГО ОБРАЗЦА**

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

При деформировании прозрачных структурно-неоднородных материалов наблюдается появление дополнительного рассеяния света, которое связано с неоднородной внутренней деформацией образца и определяется строением материала и свойствами структурных элементов или частиц наполнителя [1, 2]. Поэтому рассеяние света на деформированных образцах при известных свойствах частиц может дать информацию о строении

Характеристика изученных образцов

Образец, №	ОЭА:СКС	ϕ	$u=b/a$	$a \cdot 10^5, \text{ см}$	Образец, №	ОЭА:СКС	ϕ	$u=b/a$	$a \cdot 10^5, \text{ см}$
1	1:100	0,0099	4,66	—	4	10:100	0,091	2,22	9,0
2	2:100	0,019	3,75	6,0	5	30:100	0,23	1,63	10
3	5:100	0,048	2,75	4,5	6	50:100	0,33	1,45	15

материала, а при известном строении — информацию о распределении внутренних деформаций.

В этой статье обсуждаются особенности картины рассеяния света при одноосном растяжении и их зависимость от концентрации и размеров частиц, что дает возможность по наблюдаемой картине рассеяния оценивать размеры и концентрацию структурных элементов в гетерогенном полимерном материале.

Для экспериментального изучения была выбрана гетерогенная полимерная система, состоящая из мягкой матрицы спиртого бутадиенстирольного каучука (СКС) и жестких включений густо-сетчатого полимера олигоэфиракрилата (ОЭА) [3].

Образцы были приготовлены в виде пленок толщиной около 0,5 $\mu\text{м}$ прессованием смеси каучука и олигоэфиракрилата и последующим сшиванием. Объемная доля жесткой фазы ϕ задавалась при приготовлении образцов. Состав изученных образцов перечислен в таблице.

В рассматриваемом материале жесткая фаза может образовывать частицы различных размеров [3]. Было интересно определить размеры частиц жестких включений разрабатываемым методом по регистрации рассеяния света от деформированных образцов [2].

На рис. 1 приведены полученные на установке, описанной ранее [4], картины рассеяния света при одноосном растяжении от образцов с различным содержанием жесткой фазы. Отметим качественное изменение картины рассеяния при изменении концентрации жесткой фазы. Образцы каучука без олигоэфиракрилата, а также образцы с 1%-ным содержанием олигоэфиракрилата не обнаруживаются при деформировании характерной картины рассеяния.

Для количественной интерпретации полученных картин рассеяния и их зависимости от концентрации жесткой фазы воспользуемся рассмотренной ранее [2] простейшей одночастичной моделью структурно-неоднородного материала, для которой найдено распределение микродеформаций и определено рассеяние света [2]. Выражение для релеевского отношения, для рассматриваемого одноосного растяжения образца, имеет вид

$$R = 3/4\pi a^3 A^2 \lambda^{-4} \gamma^2 \phi S^\perp(\theta, \mu, \alpha, u, a/\lambda),$$

где a — радиус частиц, A — постоянная фотоупругости, λ — длина волны света в вакууме, γ — относительное растяжение образца, $\varphi = u^{-3}$ — объемная концентрация жесткой фазы. Функция рассеяния S^\perp при заданном значении углов рассеяния θ , μ , угла между направлениями растяжения и электрического вектора α и параметров u и a/λ определяется численно на ЭВМ. В статье далее обсуждается только случай, когда направление растяжения совпадает с направлением электрического вектора, т. е. $\alpha=0$.

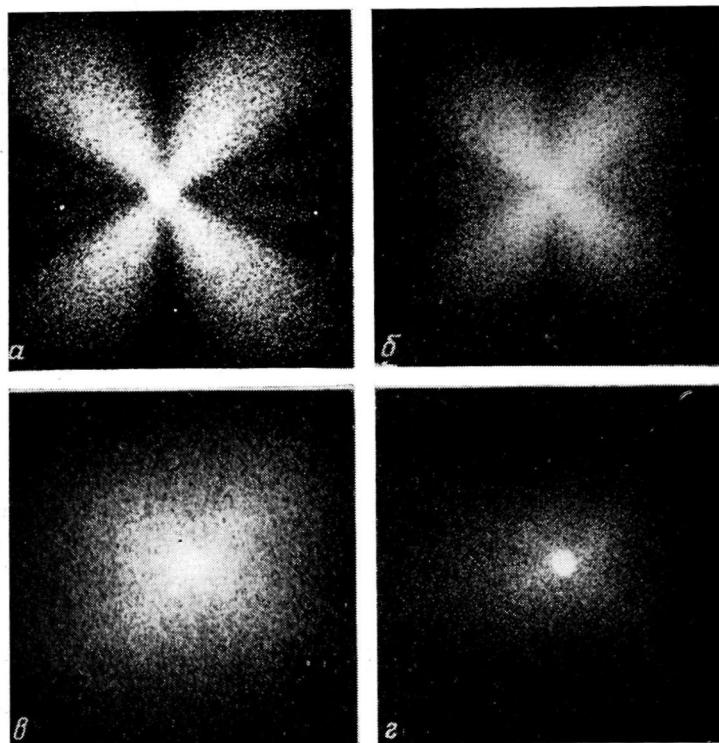
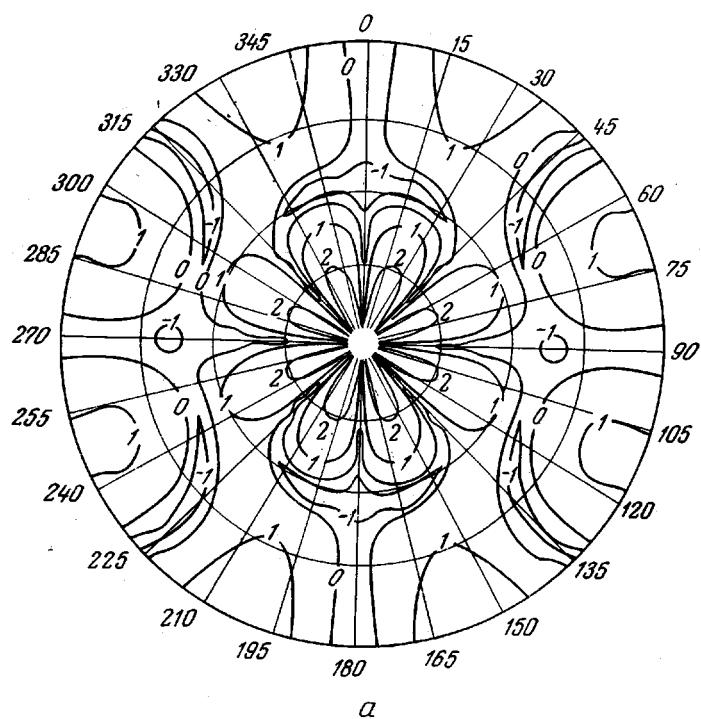


Рис. 1. Рассеяние деполяризованного света от растянутых образцов 3 (a), 4 (b), 5 (c) и 6 (d) (таблица). Относительное растяжение 22%. Направления растяжения и электрического вектора вертикальны

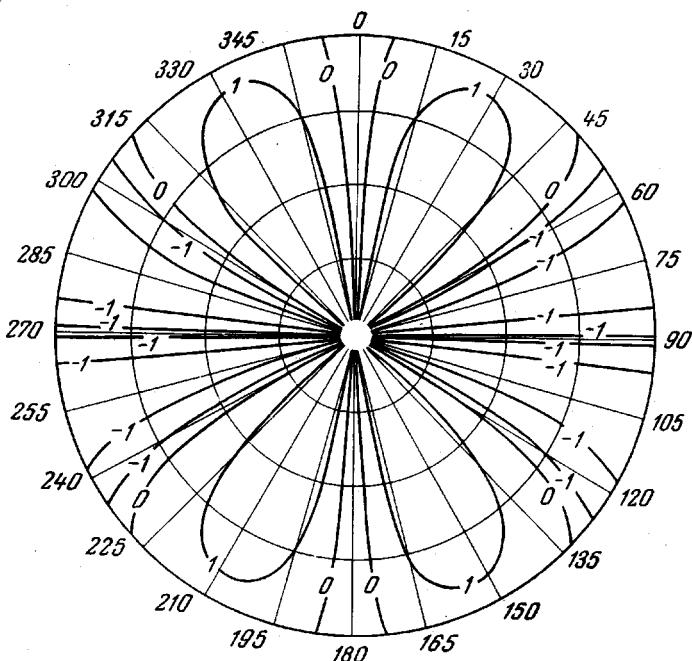
Все вычисления относятся к длине волны света гелий-неонового лазера $\lambda=6,33 \cdot 10^{-5} \text{ см}$.

В качестве примера на рис. 2 изображены теоретические картины рассеяния для двух случаев, различающихся значением параметра u и имеющих качественно различный вид: при малой концентрации частиц (при большом значении u) картина рассеяния имеет восемь лепестков, а при большой концентрации частиц (значение u , близкое к 1) картина рассеяния имеет четыре лепестка, что соответствует экспериментальным картинам, приведенным на рис. 1.

На рис. 3 приведены зависимости интенсивности рассеяния в направлениях максимальной интенсивности при различных значениях радиусов частиц. Из рисунка видно, что с увеличением радиуса частицы картина рассеяния как бы сжимается. Аналогичные зависимости получаются и для других значений параметра u . Из найденных результатов следует, что размер частицы почти не влияет на значение максимальной интенсивности. Однако концентрация частиц сильно влияет на интенсивность в точках максимумов, особенно на отношение интенсивностей в различных максимумах, которое в зависимости от значения u приведено на рис. 4.



a



b'

Рис. 2. Линии равной интенсивности (равных значений функции рас-
сеяния S^\perp), вычисленные при $a=3 \cdot 10^{-5}$ см, $u=10$ (а) и $1,63$ (б). На
кривых значения логарифма функции S^\perp .

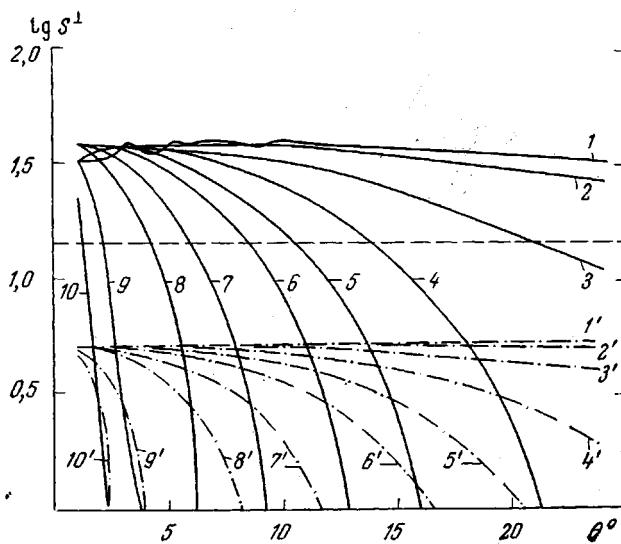


Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеяния от угла рассеяния при $\mu=2,22$ и $\mu=25$ ($1-10$) и 70° ($1'-10'$). Радиус частиц, A : 700 (1), 1000 (2), 2000 (3), 3000 (4), 4000 (5), 5000 (6), 7000 (7), 10 000 (8), 20 000 (9), 30 000 (10). Пунктирная линия отмечает уровень интенсивности, меньший в e раз по сравнению с максимальным

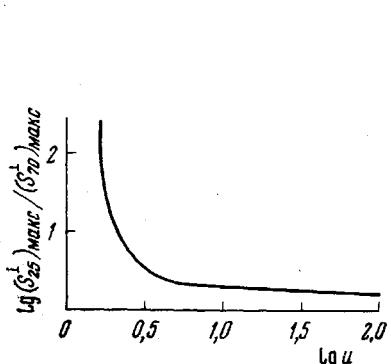


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость отношения максимальных интенсивностей от концентрации частиц

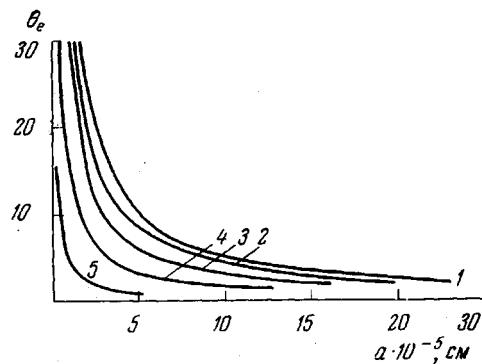


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость угла рассеяния, при котором интенсивность рассеяния уменьшается в e раз, от радиуса частиц при $\mu=25$. $u=1,63$ (1), 2,2 (2), 3,71 (3), 10 (4), 50 (5)

В то же время размер частиц сильно влияет на скорость убывания интенсивности по углу θ . В качестве меры спада может быть использован угол θ_e , при котором интенсивность рассеяния уменьшается в e раз по сравнению с максимальной при значении θ , близком к 0° . Зависимости θ_e от размера частицы при различных значениях u изображены на рис. 5.

Таким образом, по картине рассеяния света от деформированного образца могут быть оценены два структурных параметра: концентрация и средний размер частиц жесткой фазы.

Полученные результаты были использованы для оценки размеров частиц изученных и указанных в таблице образцов. Определенные по угловой зависимости интенсивности главного лепестка с помощью графика рис. 5 размеры частиц перечислены в таблице. Поскольку существует очень широкое распределение по размерам частиц [3], то определяемые

указанным способом значения являются некоторыми средними значениями размеров частиц.

Предлагаемый метод оценки размеров и концентрации имеет, на наш взгляд, некоторые преимущества по сравнению с другими оптическими методами, поскольку указанный метод связан с особенностями картины распределения, которые очень четко проявляются и легко регистрируются.

Отметим, что этот метод применим в области не слишком больших концентраций ($\phi < 0,3$) и размеров частиц, отличающихся от длины волны не более чем на порядок.

Отделение Института
химической физики АН СССР
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
13 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Ong, R. S. Stein, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1899, 1974.
2. В. Н. Покровский, И. Ф. Долгова, Изв. АН СССР, Механика твердого тела, 1977, № 5, 188; Механика полимеров, 1978.
3. Т. Д. Мальчевская, С. Н. Аркина, А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, М. Ф. Бухина, Н. М. Гальперина, Высокомолек. соед., A18, 390, 1976.
4. В. Н. Покровский, И. Ф. Долгова, Ю. А. Ольхов, С. М. Батурин, Высокомолек. соед., A18, 2372, 1976.

УДК 541.64:547.341

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Хардин А. П., Каргин Ю. Н., Крюков Н. В.

В настоящее время исследования в области получения фосфорсодержащих полимерных материалов благодаря их повышенной огнестойкости и ряду других ценных свойств приобретают все большее значение. Ранее было установлено, что одним из перспективных путей получения высокомолекулярных фосфорсодержащих полимерных материалов является радикальная сополимеризация акриловых и α -замещенных акриловых производных кислот фосфора с различными мономерами [1, 2]. На примере метакриловых производных фосфоновых кислот было показано, что они характеризуются относительно высокой активностью в реакциях радикальной сополимеризации со стиролом и метилметакрилатом, а полученные высокомолекулярные сополимеры обладают повышенной огнестойкостью [3].

С целью более полного изучения реакционной способности метакриловых производных фосфоновых кислот (ФОМ), а также получения новых фосфорсодержащих полимерных материалов была исследована радикальная сополимеризация ФОМ со стиролом (Ст), метилметакрилатом (ММА), винилиденхлоридом (ВДХ) и бутилакрилатом (БА).

Константы ФОМ-1, ФОМ-3 и ФОМ-5 соответствовали литературным данным [3]. Синтезированные аналогично ФОМ-2 и ФОМ-4 имели следующие характеристики: ФОМ-2: n_D^{20} 1,4601, d_4^{20} 1,1731. Найдено, %: С 46,2; Н 7,35; Р 10,0; Cl 12,0; $C_{14}H_{20}O_5PCl$. Вычислено, %: С 46,2; Н 7,36; Р 10,2; Cl 11,8; ММ: найдено 305, вычислено 298,5; M_R^D найдено 69,67; вычислено 70,44. ФОМ-4: т. пл. 51°. Найдено, %: С 65,0; Н 4,8; Р 7,7; $C_{14}H_{19}O_6P$. Вычислено, %: С 64,5; Н 4,6; Р 7,5; ММ: найдено 320, вычислено 314.

По данным ГЖХ содержание основного вещества в ФОМ > 99,8%. Ст, ММА, ВДХ, БА очищали стандартными методами. В качестве инициатора применяли ДАК, дважды перекристаллизованный из метанола (т. пл. 105°). Сополимеризацию проводили в массе в запаянных стеклянных ампулах, в атмосфере аргона, с предварительным вакуумированием при $70 \pm 0,1^\circ$. Сополимеры выделяли высаживанием в метанол и очищали экстрагированием смесью метанола и хлороформа. Образование истинных сополимеров подтверждалось данными турбидиметрического титрования. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию Р и Cl, константы сополимеризации определяли при конверсии 5—8%.