

алкилсульфата ВП – BNH₂ можно предсказать конкурентную способность сополимера в ряду сополимеров рассматриваемого строения, характер конкурентного взаимодействия (плавный, кооперативный) и зависимость конкурентного взаимодействия от соотношения концентраций полимера-носителя и полимера-конкурента.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ануфриева, Е. Ф. Панарин, В. Д. Паутов, М. В. Соловский, Г. В. Семисотнов, Высокомолек. соед., А19, 1329, 1977.
2. Е. Ф. Панарин, Г. Е. Афиногенов, О. П. Горбунова, Антибиотики, 1977, № 6, 502.
3. А. Б. Зезин, Н. Ф. Бакеев, М. М. Фельдштейн, Высокомолек. соед., Б14, 279, 1972.
4. M. M. Breuer, J. D. Robb, Chem. Ind., 1972, N 13, 530.
5. M. M. Фельдштейн, А. Б. Зезин, Молек. биол., 8, 142, 1974.
6. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорогодов, Высокомолек. соед., А14, 1432, 1972.

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ МЕТОДОМ ФОТОУПРУГОСТИ В ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ МЕХАНИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Грищенко А. Е., Мызников В. Г., Афонин С. Н.,
Дайнека Ю. Б., Сказка В. С.

Кинетические и релаксационные свойства полимеров зависят от подвижности цепи как единого целого, движения сегментов полимерной молекулы друг относительно друга, вращения боковых групп. В кристаллизующихся полимерах появляются дополнительные процессы, связанные с плавлением, полиморфными превращениями, взаимодействием кристаллической и аморфной фаз и т. д. [1].

Для исследования релаксационных свойств полимеров привлекаются различные методы. Однако каждый из них чувствителен лишь к небольшой группе перечисленных механизмов [2, 3]. Вследствие этого имеющиеся литературные данные часто носят противоречивый характер, что вызывает необходимость дальнейших исследований с привлечением новых методов.

Целью настоящей работы является изучение релаксационных свойств полиэтилена методом фотоупругости в постоянном и осциллирующем механических полях.

В работе изучали образцы полиэтилена высокого давления, приготовленные в виде пленок толщиной 0,03 см. Исследовали временные зависимости двойного лучепреломления ПЭ при включении и выключении постоянного растягивающего напряжения в области температур, превышающих температуру плавления ПЭ ($T > 105^\circ$). Кроме того, при комнатной температуре изучали зависимости двойного лучепреломления Δn от частоты v осциллирующего механического напряжения, приложенного к пленке. Постоянное напряжение подавали на образец с помощью рычажных весов, а переменное – с помощью электромагнитного генератора механических колебаний.

Двойное лучепреломление определяли или с помощью полутеневого компенсатора Брэйса (изучение временных зависимостей), или методом фотоэлектрической регистрации интенсивности I света, прошедшего через исследуемый образец и поляризационные призмы с использованием лазера ЛГ-56 в качестве источника света [4, 5]. В последнем случае предполагалось, что $\Delta n \sim I^2$.

На рис. 1 представлены временные зависимости относительного двойного лучепреломления $\Delta n/\Delta n_0$ (Δn_0 — двойное лучепреломление, возникающее в ПЭ в момент включения нагрузки) при различных температурах. На рис. 2 представлены частотные зависимости относительного двойного лучепреломления $\Delta n/\Delta n_{v=20}$ ($\Delta n_{v=20}$ — двойное лучепреломление, возникающее в ПЭ при приложении к пленке осциллирующего механического напряжения частотой $v=20 \text{ Гц}$).

Изучение временных зависимостей Δn . При нагревании полиэтилена выше температуры плавления ($T > T_{\text{пл}}$) ПЭ полностью переходит в высокоэластическое состояние. По имеющимся литературным данным, при $T > T_{\text{пл}}$ следы кристалличности в образцах ПЭ не обнаруживаются [6].

Как видно из рис. 1, за наблюдаемое двойное лучепреломление ответ-

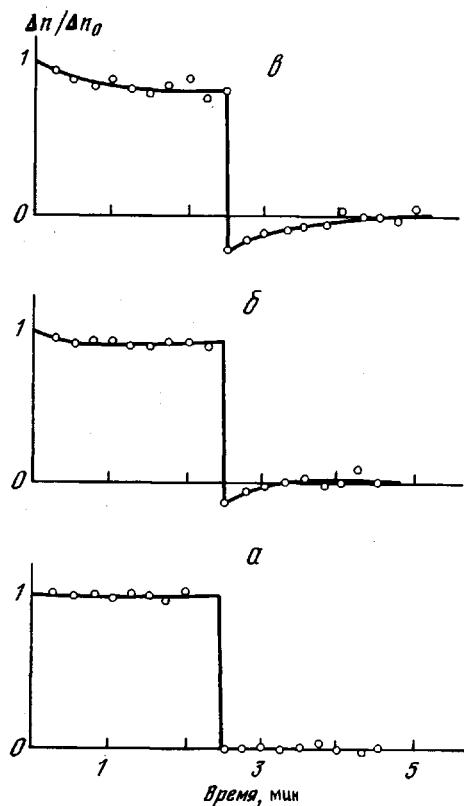


Рис. 1

Рис. 1. Временные зависимости относительно двойного лучепреломления $\Delta n/\Delta n_0$ при температуре 115 (а), 125 (б) и 150° (в)

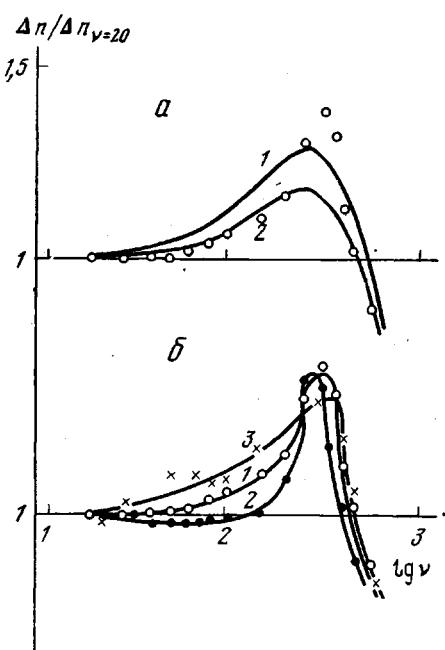


Рис. 2

Рис. 2. Теоретические (а) и экспериментальные (б) зависимости $\Delta n/\Delta n_{v=20}$ от $\lg v$, полученные при следующих условиях:

а: 1 — $\tau_1=3 \cdot 10^{-4}$ сек. и $\tau_2=6,3 \cdot 10^{-4}$ сек., 2 — $\tau_1=3 \cdot 10^{-4}$ сек. и $\tau_2=5,5 \cdot 10^{-4}$ сек.; 1, 2 — теоретические кривые (формула (4)); точки соответствуют экспериментальным данным; б — 1 — исходный образец ПЭ; 2, 3 — образцы ПЭ, прогретые до $T > T_{\text{пл}}$, затем быстро (погружение в азот) (2) и медленно охлажденные до комнатной температуры (3)

ственны два эффекта. При включении нагрузки в образце практически мгновенно возникает анизотропия, приводящая к положительному двойному лучепреломлению. Этот эффект обусловлен ориентацией молекулярных цепей ПЭ вдоль направления приложенного напряжения. Со временем обнаруживается второй эффект, характеризующийся большим временем релаксации и отрицательным знаком двойного лучепреломления. Это приводит к уменьшению суммарного эффекта с течением времени по абсолютной величине. После выключения нагрузки эффекты исчезают в том же порядке и с теми же скоростями.

Второй эффект можно объяснить наличием в аморфном ПЭ вблизи $T_{\text{пп}}$ следов кристаллической фазы, концентрация которых возрастает по мере охлаждения образцов, о чем свидетельствует увеличение релаксирующего эффекта при приближении к температуре плавления.

Разный знак оптической анизотропии аморфной и кристаллической фаз свидетельствует о том, что в ориентированных вдоль оси растяжения надмолекулярных структурах молекулярные цепи располагаются преимущественно перпендикулярно выделенной оси, в то время как в аморфной фазе они ориентируются вдоль этой оси. Таким образом, фотоупругость пленок оказывается чувствительным методом обнаружения предпереходных явлений в кристаллизующихся полимерах.

Двойное лучепреломление в осциллирующем поле. В работе [7] рассмотрена простая молекулярная теория зависимости двойного лучепреломления кристаллических полимеров от частоты приложенного к образцам механического синусоидального напряжения. В основе этой теории лежит представление об ориентации полимерных кристаллов в аморфной фазе под действием растягивающего напряжения. При этом зависимость Δn от v может быть выражена следующим образом:

$$\Delta n = \frac{k_1 x}{1 + 4\pi^2 v^2 \tau_k^2} + k_2 (1 - x), \quad (1)$$

где k_1 и k_2 — коэффициенты, связанные с анизотропией кристаллической и аморфной фаз, x — концентрация кристаллической фазы в полимере, τ_k — время релаксации кристаллов. Обобщая эти представления на случай полимерных систем, содержащих большой набор структурных элементов, характеризующихся различными временами релаксации τ_i , можно записать

$$\Delta n = \sum_i \frac{k_i x_i}{1 + 4\pi^2 v^2 \tau_i^2}, \quad (2)$$

где k_i , x_i и τ_i — параметры, относящиеся к i -му компоненту.

Рассмотрим двухкомпонентную систему, состоящую из структур, обладающих противоположными знаками оптической анизотропии. Для нее имеем

$$\Delta n = \frac{k_1 x_1}{1 + 4\pi^2 v^2 \tau_1^2} - \frac{k_2 x_2}{1 + 4\pi^2 v^2 \tau_2^2} \quad (3)$$

или

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_{v=0}} = \frac{c_1}{1 + 4\pi^2 v^2 \tau_1^2} - \frac{c_2}{1 + 4\pi^2 v^2 \tau_2^2} \quad (4)$$

Здесь τ_1 — время релаксации структуры, обладающей положительной оптической анизотропией, τ_2 — то же для структуры с отрицательной анизотропией. Коэффициенты c_1 и c_2 соответственно равны

$$c_1 = \frac{k_1 x_1}{k_1 x_1 - k_2 x_2}; \quad c_2 = \frac{k_2 x_2}{k_1 x_1 - k_2 x_2}$$

Из формулы (4) следует, что зависимость $\Delta n = f(v)$ для структур с положительной анизотропией графически может быть представлена кривой 1 рис. 3. Видно, что в области малых частот ($v < \frac{1}{2\pi\tau_1}$), Δn практически не зависит от v , т. е. процесс ориентации структур, характеризующихся временем релаксации τ_1 , можно рассматривать как квазистатиче-

ский. В области частот $\sim \frac{1}{2\pi\tau_1}$ двойное лучепреломление резко уменьшается и при достаточно больших частотах падает практически до нуля. Зависимость $\Delta n = f(v)$ для структур с отрицательной оптической анизотропией представлена кривой 2 рис. 3. Частота, соответствующая резкому уменьшению Δn с ростом v , определяется соотношением $\tau_2 = \frac{1}{2\pi v_2}$. Тогда зависимость суммарного двойного лучепреломления от частоты графически может быть представлена кривой 3 рис. 3.

Анализ экспериментальных зависимостей приведенного двойного лучепреломления $\frac{\Delta n}{\Delta n_{v=20}}$ от частоты показывает, что в исследованной области они удовлетворительно могут быть описаны в терминах рассматриваемой здесь модели.

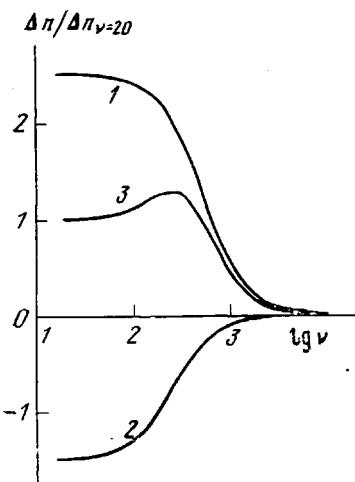
На рис. 2, а представлена зависимость $\Delta n/\Delta n_{v=20}$ от частоты, полученная для исходных образцов ПЭ. Кривые 1 и 2 рис. 2 построены в соответствии с формулой (4) при определенном выборе значений τ_1 и τ_2 . Видно, что за частотную зависимость двойного лучепреломления ответственны два механизма. Один из них характеризуется временем релаксации $\tau_1 = 3 \cdot 10^{-4}$ сек. и положительным знаком оптической анизотропии, другой — временем релаксации $5,5 \cdot 10^{-4}$ сек. $<\tau_2<6,3 \cdot 10^{-4}$ сек. и отрицательным знаком оптической анизотропии.

Рис. 3. Теоретические зависимости $\Delta n/\Delta n_{v=20} = f(\lg v)$: 1 — для структур с положительной анизотропией, $\tau_1 = 3 \cdot 10^{-4}$ сек.; 2 — для структур с отрицательной анизотропией, $\tau_2 = 5,5 \cdot 10^{-4}$ сек.; 3 — суммарный эффект (формула (4))

Чтобы идентифицировать обнаруженные эффекты были исследованы, кроме исходного образца (кривая 1 рис. 2, б), эти же образцы при различных режимах термической обработки. Кривая 2 рис. 2, б соответствует образцам, нагретым до $T > T_{пл}$ и затем быстро охлажденным в среде жидкого азота, кривая 3 — образцам ПЭ, нагретым до $T > T_{пл}$ и затем медленно охлажденным до комнатной температуры со скоростью 0,1 град/мин.

Из рис. 2, б видно, что время релаксации эффекта, характеризующегося положительным знаком оптической анизотропии, не зависит от термической обработки и равно $\tau_1 = 3 \cdot 10^{-4}$ сек. Эффект, характеризующийся отрицательным знаком оптической анизотропии, существенным образом зависит от предыстории.

Положительный эффект естественно связать с ориентацией в синусоидальном механическом поле участков полиэтиленовых цепей, находящихся в аморфных областях, отрицательный — с ориентацией участков полиэтиленовых цепей, принадлежащих кристаллической фазе. Этот вывод находится в согласии с механизмом кристаллизации полимеров. При быстром охлаждении возникает большое число центров кристаллизации, следствием чего является образование очень малых по размерам кристаллитов. При медленном охлаждении ПЭ морфология полимера усложняется и наряду с малыми кристаллитами образуются более сложные кристаллические образования [8]. Этому процессу соответствует уменьшение подвижности молекулярных цепей, входящих в кристаллическую фазу, что сопровождается увеличением времени релаксации. Действительно, левая ветвь экспериментальных зависимостей $\Delta n/\Delta n_{v=20} = f(\lg v)$ для образцов, прогретых и медленно охлажденных, смещается в сторону меньших ча-



56

стот. Экспериментальные зависимости эффекта, обусловленного отрицательной оптической анизотропией, невозможно описать с помощью одного времени релаксации, что также свидетельствует о связи наблюданного явления с движением молекулярных цепей ПЭ в кристаллических областях.

Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР

Поступила в редакцию
3 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Байера, «Мир», 1968.
2. R. F. Boyer, Rubber Chem. and Technol., 36, 1303, 1963.
3. Релаксационные явления в полимерах, под ред. Г. М. Бартенева и Ю. В. Зеленева, «Химия», 1972.
4. A. E. Грищенко, В. Г. Мызников, С. Н. Афонин, В. С. Сказка, Высокомолек. соед., Б19, 504, 1977.
5. A. E. Grischtschenko, W. S. Skazka, Plaste und Kautschuk, 11, 754, 1977.
6. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
7. R. S. Stein, S. Onogi, K. Sasaguri, D. A. Keedy, J. Appl. Phys., 34, 80, 1963.
8. Б. Вундерих, Физика макромолекул, «Мир», 1976.

УДК 539.2:541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГЕЛЕЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Грищенко А. Е., Юрченко В. С., Билибина Г. П.,
Кузнецова Н. Н.*

Известно, что молекулы полиметакриловой кислоты (ПМАК) способны образовывать вторичную структуру благодаря возникновению водородных связей между карбоксильными группами [1–4].

Настоящая работа посвящена изучению двойного лучепреломления в сетчатых сополимерах метакриловой кислоты и триазина, набухших в воде и ДМФ, с целью изучения влияния вторичных структур на фотоупругие свойства полимерных гелей.

В работе исследовали пленки сополимеров метакриловой кислоты (МАК) и гексагидро-1,3,5-триакрилтириазина (ГТ) [5]. Сополимеризацию проводили в среде ДМФ, содержащей 20% мономеров. Количество ГТ в сополимере варьировали от 1 до 8 мол. %. Значения среднесеточных молекулярных масс определяли по Флори [6] методом равновесного набухания в 0,002 н. HCl, т. е. в условиях, когда карбоксильная группа не ионизована. M_c расчитывали по уравнению Флори – Хаггинса

$$\ln(1-v_2) + v_2 + \chi v_2 + \frac{\rho v_0}{M_0} \left(v_2^{\gamma_3} - \frac{2}{f} \right) = \ln a_1, \quad (1)$$

где v_2 – объемная доля полимера, v_0 – мольный объем растворителя ($v_0=18 \text{ см}^3/\text{моль}$); f – функциональность сшивющего агента (для ГТ $f=6$), a_1 – активность растворителя, χ – параметр Хаггинса ($\chi=0,5$ [7]).

Изучение зависимости двойного лучепреломления Δn от растягивающего напряжения σ проводили по методике, описанной ранее [8]. Экспериментальные данные позволили охарактеризовать оптическое поведение гелей ПМАК фотоэластическим коэффициентом $\varepsilon=\Delta n/\sigma$. Учитывая, что содержание ГТ в сополимере невелико, можно считать, что основной вклад в величину ε вносят макромолекулярные цепочки ПМАК. Это позволило оценить величину анизотропии статистического сегмента (a_1 –