

- зин на их основе. Серия Производство РТИ и АТИ. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1973. 87 с.
7. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 535 с.
 8. Бартенев Г. М., Лялина Н. М., Ревякин Б. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1835.
 9. Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации и вулканизующие системы для эластомеров. Л.: Химия, 1978, с. 149.
 10. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 444 с.
 11. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 288 с.
 12. Дехант И., Данц Р., Киммер Б., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 180 с.
 13. Сперанская Т. А., Тарутина Л. И. Оптические свойства полимеров. Л.: Химия, 1976. 176 с.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
27.III.1981

УДК 541.64:539.125.5

О ВЫБОРЕ ФОРМЫ ПОТЕНЦИАЛА ИСКЛЮЧЕННОГО ОБЪЕМА ПРИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ НЕКОТОРЫХ ДАННЫХ ПО МАЛОУГЛОВОМУ РАССЕЯНИЮ НЕЙТРОНОВ

Луковкин Г. М.

К настоящему времени развито несколько теоретических подходов, позволяющих предсказать аналитически температурную зависимость радиуса инерции R_g для клубка однонитевого гомополимера в окрестности температуры компенсации (θ -точки) [1–4]. Во всех указанных работах связь между R_g и температурой T задается через потенциал исключенного объема сегмента полимера V , который в окрестности θ -точки (с точностью до членов высшего порядка) принято считать однопараметрической линейной функцией температуры

$$V = V_0(-1 + T/\theta + 0((T/\theta)^n)), \quad (1)$$

где θ — температура компенсации и $n > 1$.

Полученное соотношение подвергли экспериментальной проверке, главным образом с применением метода малоуглового рассеяния нейтронов [4–6]. Эти исследования показали, что их основные результаты не противоречат теоретическим выводам, однако точность определения R_g из данных малоуглового рассеяния нейтронов не позволяет пока уверенно судить в пользу того или иного подхода. Кроме того, в работах [4, 5] наблюдали заметные различия между теорией и экспериментом в непосредственной близости от θ -точки, причины которых остались неясны. В работе [4] также была получена кривая, обнаружившая значительное уменьшение R_g для ПС в циклогексане с увеличением концентрации полимера при постоянной температуре (несколько выше θ -точки). Этот факт также не укладывался в рамки теоретической картины. В то же время исследования, выполненные с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей на примере сополимера стирола с n -йодстиролом (2–4%) в транс-декалине [7] в θ -точке, показали отсутствие концентрационной зависимости R_g , что соответствует представлениям о поведении полимерного клубка в θ - растворителе.

Таким образом, полученные методом малоуглового рассеяния результаты позволяют предположить, что причина их расхождения с теорией заключена в самом эксперименте, а не в свойствах изучаемого объекта. При исследовании полимерных объектов нейтронографическим методом успешно применяется изотопное контрастирование образцов дейтерирован-

ной меткой для увеличения чувствительности метода. Высокая контрастность дейтерированного аналога в сочетании с соответствующим подбором смеси обычного и дейтерированного растворителей позволяют выделить в чистом виде картину рассеяния от дейтерополимера и количественно интерпретировать ее. Для контрастирования в образец вводится небольшая добавка полностью дейтерированного полимера. Этот методический прием обусловил быстрое расширение применения метода нейтронного рассеяния к изучению полимеров.

Однако, как отмечалось уже в работе [4], применение его для образцов изучающихся в области критических температур (θ , T_c и $T_{\text{пл}}$) может привести к осложнению результатов из-за влияния изотопного эффекта на эти параметры.

Рассмотрим подробнее в чем же заключаются эти осложнения, например при θ -переходе или концентрационной зависимости R_g при фиксированной температуре вблизи θ -перехода. Остановимся в основном на надлежащей форме потенциала исключенного объема для этого случая. В реальном эксперименте полная концентрация образца складывается из вкладов D-метки и основной массы полимера $c=c_D+c_H$. При этом обычно $c_D=3-4$ вес.%, а c_H меняется от нуля до значений, соответствующих полимеру в твердом состоянии. Нетрудно видеть, что при этом изменяется характер полимер-полимерных взаимодействий в образце. При малых значениях c_H фиксируемая картина рассеяния несет информацию о внутренцепных взаимодействиях в D-метке (DD-взаимодействия), в то время как при больших c_H превалируют межцепные взаимодействия (DH-взаимодействия). Очевидно, что эти взаимодействия имеют (в силу изотопного эффекта) различные температуры компенсации. Поэтому в некотором приближении правильнее было бы выбрать форму потенциала исключенного объема как среднее по относительным долям D-метки и образца

$$\bar{V} = \frac{c_D V_{DD} + c_H V_{DH}}{c_D + c_H} \quad (2)$$

Поскольку обычно в эксперименте $c_D=\text{const}$, вводя $x=c_H/c_D$ и полагая $V_{DD}=V_{DH}$, получаем

$$\bar{V} = V_0 \left(\frac{\left(\frac{T}{\theta_{DD}} - 1 \right) + x \left(\frac{T}{\theta_{DH}} - 1 \right)}{1+x} \right), \quad (2a)$$

т. е. \bar{V} оказывается зависящим от относительного содержания дейтерированной и протиевой фракций. Аналогичный результат можно получить, рассматривая строгое выражение для второго вириального коэффициента для дейтерной фракции в этой системе.

Из результатов работы [8], посвященной изучению термодинамических свойств дейтерозамещенных ПС, следует, что $\theta_{DD} < \theta_{DH}$ и их разность по порядку величины составляет 5° . Точное определение θ_{DH} представляется затруднительным: оно может быть получено из измерений температуры компенсации чередующегося сополимера ПС-ПС(D). Основываясь на результатах работы [8], приняли, что $\theta_{DD}=303$, $\theta_{DH}=308$, $T=313$ и 308 К. Были рассчитаны зависимости, полученные в работе [2]

$$\alpha^5 - \alpha^3 - \frac{0,3}{\alpha^3} = \text{const } \bar{V}, \quad (3)$$

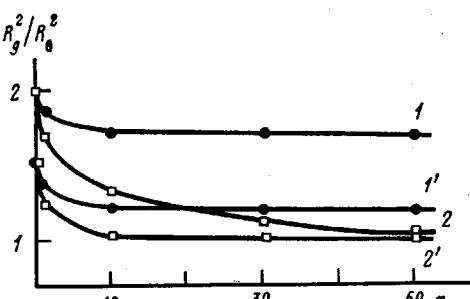
где α – коэффициент набухания полимерного клубка, коэффициент 0,3 в левой части уравнения выбран из соображений непрерывности и одно-

значности $\alpha(T)$ в области перехода [2]. Второй тип проверявшихся соотношений найден в работе [4]

$$\frac{1-\beta}{\beta^{1/2}} = \text{const} \left(\frac{\bar{V}}{\rho} \right)^{1/2} (1 - e^{-L\bar{V}\rho}), \quad (4)$$

где β — параметр, определяющий эффективную длину сегмента полимера, L — контурная длина полимерной цепи, ρ — плотность полимера, а $\bar{V}(T)$ в выражениях (3) и (4) — потенциал исключенного объема (уравнение 2а). На рисунке представлены результаты расчета, полученные для двух температур и для реально использовавшихся в работе [4] соотношений $x=c_H/c_D$. Как следует из рисунка, обе модели предсказывают, что проведение эксперимента в подобных условиях неизбежно должно было привести к убывающим зависимостям R_g^2 от концентрации полимера. Кроме того, видно, что модель Эдвардса [1] правильнее описывает поведение $R_g(C)$ в области больших концентраций, где, как известно, размеры полимерных клубков стремятся к невозмущенным θ -размерам. Более того, R_g сильно зависит от c даже при $T=\theta_{DH}=308$ К, т. е. в условиях, когда DH-взаимодействие скомпенсировано.

Таким образом, следует отметить, что при изучении свойств полимерных материалов в области критических температур при использовании для изотопного контрастирования фракции образца потенциал исключенного объема должен рассматриваться как двухпараметрическая функция температуры, что приводит также к его концентрационной зависимости во всем диапазоне. Это существенное обстоятельство приводит к необходимости либо соответственно интерпретировать получаемые результаты, либо менять методику контрастирования образцов.



Зависимости R_g^2/R_0^2 от $x=c_H/c_D$, рассчитанные из соотношений (3) (1, 1') и (4) (2, 2') для температур 313 (1, 2) и 308 К (1', 2')

ЛИТЕРАТУРА

1. Edwards S. F. J. Phys. A, 1975, v. 8, p. 1670.
2. de Gennes P. G. J. Phys., 1975, v. 36, L55.
3. Moore M. A., Al-Noaimi G. F. J. Phys., 1978, v. 39, p. 265.
4. Daoud M., Cotton J. P., Farnoux B., Jannink G., Serma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., de Gennes P. G. Macromolecules, 1975, v. 8, № 6, p. 804.
5. Cotton J. P., Nierlich M., Boue F., Daoud M., Farnoux B., Jannink G., Picot C., Duplessix R. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, № 3, p. 101.
6. Richards R. W., Macconnachie A., Allen G. Polymer, 1978, v. 19, p. 266.
7. Hayashi H., Hamada F., Nakajima A. Polymer, 1978, v. 18, p. L638.
8. Strazielle C., Benoit H. Macromolecules, 1975, v. 8, № 2, p. 203.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
16.IV.1981

УДК 541.64:539(2+3)

ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ НЕРЕГУЛЯРНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

*Лигидов М. Х., Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В.,
Айвазов А. Б.*

Деформационные свойства эластомеров могут быть описаны моделью, в которой эластомер предполагается состоящим из упорядоченной и неупорядоченной частей [1] и представляет собой совокупность элементов