

шаются. Поэтому количество кинетических элементов, участвующих в процессе  $\beta$ -релаксации за время разрушения образца, будет увеличиваться, все больше энергии удара будет затрачиваться на преодоление внутреннего трения при протекании  $\beta$ -процесса, что в конечном итоге приводит к увеличению ударной вязкости ПВХ в области температур выше комнатной. Предположение о роли  $\beta$ -процесса в формировании ударной прочности материала также подтверждается отсутствием влияния термообработки на ударную вязкость при температурах ниже 273 К (рис. 2, кривая 11) и для композиции ПВХ с модификатором ударопрочности — сополимером метилметакрилата, бутадиена и стирола [13].

Таким образом, вторичный переход влияет на ударную вязкость материала лишь в том случае, когда за время ударного воздействия успевает реализоваться хотя бы частично подвижность обусловливающих его кинетических элементов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов Г. П., Борисова Т. И. Успехи физ. наук, 1964, т. 83, № 1, с. 63.
2. Schmieder K., Wolf K. Kolloid Z., 1953, B. 134, № 2–3, S. 149.
3. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композитов. М.: Химия, 1978, с. 133.
4. Bohn L., Oberst H. Acustika, 1979, B. 9, № 9, S. 191.
5. Heijboer J. J. Polymer Sci. C, 1968, № 16, p. 3755.
6. Лебедев В. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН ССР, 1969, с. 82.
7. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, с. 215.
8. Борт Д. Н., Овчинников Ю. В., Рылов Е. Е. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 6, с. 935.
9. Зеленев Ю. В., Бартенев Г. М., Деминов Г. К. Заводск. лаб., 1963, т. 29, № 7, с. 868.
10. Михайлов Г. П., Миркамилов Д. М., Гоглиб Ю. Я., Лобанов А. М., Волчек Б. З. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 9, с. 1967.
11. Лебедев В. П., Дерякова Л. Е., Разинская И. Н., Окладнов Н. А., Штаркман Б. П. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 2, с. 333.
12. Петрова Р. И., Айвазов А. Б., Зеленев Ю. В., Заварова Т. Б. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 261.
13. Шевчук Л. М., Мильченко Е. Н., Вишневская И. Н., Зайцева А. Б., Куликова А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 12, с. 897.

Научно-исследовательский институт  
полимеров им. В. А. Каргина

Поступила в редакцию  
18.III.1983

Московский текстильный институт  
им. А. Н. Косыгина

УДК 541.64:536.7:538.6

#### МЕЖФАЗНЫЙ ОБМЕН НАМАГНИЧЕННОСТЬЮ В АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Григорьев В. П.

Известно, что релаксация продольной ядерной намагниченности в аморфно-кристаллических полимерах сопровождается обменом намагниченностью между кристаллической и аморфной фазами [1–4]. Причиной такого обмена является спиновая диффузия. Для описания эволюции намагниченостей фаз во врачающейся системе координат в работе [1]

предложена система уравнений

$$\begin{aligned}\frac{dM_1}{dt} &= -\frac{M_1}{T_1(1)} - K_1 M_1 + K_2 M_2 \\ \frac{dM_2}{dt} &= -\frac{M_2}{T_1(2)} - K_2 M_2 + K_1 M_1,\end{aligned}\quad (1)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  — намагниченности фаз;  $K_1$  и  $K_2$  — параметры, определяющие скорость обмена намагниченностью;  $T_1(1)$  и  $T_1(2)$  — времена спин-решеточной релаксации фаз.

Достоинством соотношений (1) является их простота, так как строгое решение уравнения спиновой диффузии для аморфно-кристаллической системы сопряжено с заметными трудностями. Однако в работах [1, 2] не указано, каким образом величины  $K_1$  и  $K_2$  связаны с коэффициентом диффузии и другими параметрами используемой модели. Отсутствие таких зависимостей затрудняет интерпретацию экспериментальных данных, например изменения параметров  $K_1$  и  $K_2$  с температурой. Другой причиной, приводящей к заключению о необходимости определенной модификации соотношений (1), является форма записи обменных членов в этих уравнениях. Система (1) записана по аналогии с выражениями, описывающими химический обмен [5]. В аморфно-кристаллических полимерах протоны, ответственные за намагниченности  $M_1$  и  $M_2$ , занимают разные объемы. Пусть объемы фаз 1 и 2 равны соответственно  $V_1$  и  $V_2$ . Тогда из уравнений (1) видно, что скорость изменения полного магнитного момента системы

$$\frac{d(V_1 M_1 + V_2 M_2)}{dt} \neq -\frac{V_1 M_1}{T_1(1)} - \frac{V_2 M_2}{T_1(2)},$$

т. е. уменьшение спиновой энергии системы в единицу времени не равно энергии, полученной решеткой.

В настоящей работе ставилась задача модификации уравнений (1) с учетом сделанных замечаний и рассмотрения следствий из модифицированных уравнений.

Рассмотрим систему из двух фаз, занимающих объемы  $V_a$  и  $V_b$  и характеризуемых во вращающейся системе координат временами спин-решеточной релаксации  $T_a$  и  $T_b$ . Если магнитные моменты фаз составляют  $M_a$  и  $M_b$ , то средние намагниченности соответственно равны

$$m_a = \frac{M_a}{V_a} \text{ и } m_b = \frac{M_b}{V_b}$$

Пусть фазы разделены пограничным слоем толщиной  $L$ , площадью поверхности  $S$  и с коэффициентом спиновой диффузии  $D$ . Предположим, что градиент намагниченности в пограничной зоне равен

$$\frac{dm}{dx} = \frac{m_b - m_a}{L}$$

Тогда для потока намагниченности из фазы  $a$  в фазу  $b$ , согласно закону Фика, можно записать

$$j_{ab} = D \frac{m_a - m_b}{L}$$

Из уравнений баланса для магнитных моментов фаз можно получить в итоге следующие соотношения для намагниченностей:

$$\begin{aligned}\frac{dm_a}{dt} &= -am_a + Am_b \\ \frac{dm_b}{dt} &= Bm_a - bm_b,\end{aligned}\quad (2)$$

где  $A = \frac{DS}{V_a L}$ ,  $B = \frac{DS}{V_b L}$ ;  $a = \frac{1}{T_a} + A$ ,  $b = \frac{1}{T_b} + B$ ,  $T_a > T_b$ . Решение системы, удовлетворяющее начальному условию  $t=0$ ,  $m_a=m_b=m_0$ , имеет вид

$$m_a = c_a \exp(x_1 t) + c_a' \exp(x_2 t)$$

$$m_b = c_b \exp(x_1 t) + c_b' \exp(x_2 t),$$

где

$$c_a = \frac{A}{a + x_1} c_b, \quad c_a' = \frac{A}{a + x_2} c_b';$$

$$c_b' = m_0 \frac{(a + x_1 - A)(a + x_2)}{A(x_1 - x_2)};$$

$$c_b = m_0 \frac{A(x_1 - x_2) - (a + x_2)(a + x_1 - A)}{A(x_1 - x_2)};$$

$$x_{1,2} = -\frac{(a + b)}{2} \pm \frac{\sqrt{(a - b)^2 + 4AB}}{2}.$$

Относительная намагниченность системы

$$P = P_a \exp(x_1 t) + P_b \exp(x_2 t), \quad (3)$$

$$\text{где } P_a = \left( \frac{V_1 A}{a + x_1} + V_2 \right) \frac{c_b}{m_0 (V_1 + V_2)}, \quad P_b = \left( \frac{V_1 A}{a + x_2} + V_2 \right) \frac{c_b'}{m_0 (V_1 + V_2)}.$$

Степень обмена намагниченностью между фазами определяется коэффициентами  $A$  и  $B$ . Выражения (2) позволяют дать ориентировочную оценку этих параметров. Так, предполагая, что кристаллическая фаза размещена в виде пластин толщиной  $d=100 \text{ \AA}$  [6] и принимая  $L=0,1d$  и  $D=10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ , получим  $A=D/0,1d^2=10 \text{ с}^{-1}$ . Если допустить, что кристаллическая фаза диспергирована в форме шариков с радиусом  $R=100 \text{ \AA}$ , то  $A=30 \text{ с}^{-1}$ . Проведенная оценка параметров согласуется по порядку величины с экспериментальными значениями [4].

Изменения  $A$  и  $B$  с температурой определяются прежде всего коэффициентом диффузии  $D$ , который с повышением температуры уменьшается. В то же время в ряде экспериментов для ПЭТФ было замечено увеличение параметров с температурой [4]. В рамках рассматриваемой модели такое поведение величин  $A$  и  $B$  можно объяснить уменьшением толщины пограничного слоя  $L$ , которое может быть вызвано, например, проникновением дефектов в пограничную область из аморфной части.

Этот механизм можно рассматривать, по-видимому, как вариант модели массообмена, предложенной в работе [4].

При неизменной степени кристалличности дальнейшее измельчение фазы  $a$  также ведет к росту  $A$  и  $B$ , так как при этом увеличивается поверхность  $S$ .

Наконец, из соотношения (3) вытекает, что при достаточно больших  $A$  и  $B$

$$A, B > T_b^{-1} \quad (4)$$

$$P_a \rightarrow 1, P_b \rightarrow 0,$$

т. е.  $P(t)$  описывается экспонентой. Как следует из неравенства (4), характеристический размер структурных образований при этом должен быть малым.

Проведенное обсуждение показывает, что теоретические оценки приводят к значениям параметров обмена, согласующимся с экспериментом. При использовании результатов измерений спин-решеточной релаксации для изучения фазового состава аморфно-кристаллических полимеров, полимерных смесей или сополимеров возникает необходимость оценки степени искажений, вносимых спиновой диффузией в определенные величины населенностей фаз и их временя релаксации перед выполнением дальнейшего анализа. Можно ожидать, что расчет этих отклонений на основе реалистических предположений о характеристиках структурных элементов вещества с использованием полученных в настоящей работе соотношений облегчит решение этой проблемы. В то же время при наличии сильного обмена приведенные соотношения позволяют решить и обратную задачу получения информации о некоторых параметрах структурных элементов, в частности, о размерах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Douglass D. C., McBrierty V. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 9, p. 4085.
2. McBrierty V. J. Polymer, 1974, v. 15, № 8, p. 503.
3. Кадиевский Г. М., Федотов В. Д., Гафиятуллин Р. Г. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 1, с. 140.
4. Федотов В. Д., Кадиевский Г. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1565.
5. Kerrington A., Mak-Lechlan Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970, с. 268.
6. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1976, с. 198.

Чувашский государственный  
университет им. И. Н. Ульянова

Поступила в редакцию  
25.III.1984

УДК 541.64:547.538.141

#### ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ОЛИГОМЕРА $\alpha$ , $\omega$ -ДИБУТИЛ-бис-МАЛЕИНАТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ СО СТИРОЛОМ НА РАННИХ СТАДИЯХ

*Больбит Н. М.*

При сополимеризации дималеината со стиролом вначале образуется только растворимый сополимер, содержащий в среднем 3,5 молекулы стирола на 1 молекулу дималеината, причем вторая двойная связь в реакцию не вступает. По мере увеличения концентрации сополимера в растворе мономерной смеси между сополимерными макромолекулами, выросшими в квазистационарных условиях, образуются редкие спшивки, приводящие к увеличению средней ММ полимера и появлению высокомолекулярного «хвоста» на кривых распределения по коэффициентам седиментаций. По достижении некоторой критической степени конверсии, зависящей от скорости инициирования и, следовательно, скорости процесса, растворимый сополимер трансформируется в трехмерный гель. Этот эффект объясняется расслаиванием системы на микроуровне.

Включение в композицию с винильным мономером бифункционального спшивателя приводит к образованию трехмерной сетки. Однако можно создать такие условия, когда наряду с макрогелем в сополимеризующейся системе будет одновременно образовываться растворимый сополимер или только растворимый сополимер [1, 2]. Остается неясной роль этого компонента в процессе гелеобразования.