

4. Panoport H. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1534.
5. Panoport H. Я., Ливанова Н. М., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2045.
6. Peterlin A. Internat. J. Polymeric Mater., 1980, v. 8, p. 285.
7. Moy F. H., Kamal M. R. Polymer Engng Sci., 1980, v. 20, № 14, p. 957.
8. Попов А. А., Карпова С. Г., Подкопаева Е. В., Коварский А. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 868.
9. Киссин Ю. В., Лекас И. А., Чернова Е. А., Давыдова Н. А., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 677.
10. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 349.
11. Кирюшкин С. Г., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 350.
12. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1979, т. 48, № 12, с. 2114.
13. Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2513.
14. Owen A. J. Colloid and Polymer Sci., 1981, v. 259, p. 252.
15. Ефимов А. В., Лапшин В. П., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 882.
16. Decker C., Mayo F. R. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 11, p. 2847.
17. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 408.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9.VIII.1983

УДК 541.64:539.199

## ОРИЕНТАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ПОЛИМЕРА С ДРУГОЙ ФАЗОЙ

*Саркисян В. А., Айрапетян Г. А., Дадиванян А. К.*

На поверхности раздела полимерных пленок с другой фазой наблюдается спонтанное двойное лучепреломление [1–6]. Исследования этого эффекта, проведенные рядом авторов, показали, что величина спонтанного двойного лучепреломления пропорциональна величине оптической анизотропии статистического сегмента макромолекулы, а толщина ориентированного слоя доходит до десятых долей миллиметра. Однако до настоящего времени причина ориентации макромолекул в слоях, превосходящих размеры макромолекул на несколько порядков, не выявлена.

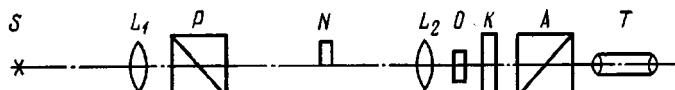


Рис. 1. Оптическая схема установки для исследования двойного лучепреломления. Пояснение в тексте

В настоящей работе проведено детальное исследование спонтанного двойного лучепреломления, возникающего на поверхности раздела полимера с другой фазой, и сделана попытка объяснения ориентации макромолекул в слоях, превосходящих размеры макромолекулярных клубков на несколько порядков.

Двойное лучепреломление образцов исследовали на установке, принципиальная оптическая схема которой приведена на рис. 1. Скрещенные поляризатор *P* и анализатор *A* расположены таким образом, что плоскость поляризации проходящего через образец *O* светового пучка составляет  $45^\circ$  с осью, относительно которой вращается образец. Был использован компенсатор типа Брейса, который состоит из тонкой стеклянной пластинки *K* (пами использованы пластины с разностью хода  $0,01\text{--}0,1 \lambda$  при длине волны  $\lambda=5,46\cdot10^{-5}$  см) и очень тонкой полутеневой пластиинки *N* (несколько тысячных долей  $\lambda$ ), покрывающей половину поля зрения.

Компенсатор может вращаться относительно системы анализатор – поляризатор. Щель  $S$  освещается лампой ДРШ-250. Изображение щели, полученное на полуутеневой пластинке с помощью объектива  $L_1$ , проектируется на образец тонкой линзой  $L_2$  и рассматривается с помощью зрительной трубы  $T$ . В ряде случаев источником света служил газовый лазер ЛГ-75, при этом объектив  $L_1$  на схеме, приведенной на рисунке, не использовали. Образец помещали на лимбе, который позволяет менять угол падения света на образец. Когда образец находился в воздухе, при больших значениях угла падения поле зрения просветлялось в результате изменения направления плоскости поляризации проходящего света. Поэтому в некоторых случаях образец погружали в иммерсионную жидкость, что позволяло существенно повысить точность измерений. Так, при применении иммерсионного метода относительная ошибка при измерении двойного лучепреломления при углах падения  $40-50^\circ$  уменьшается в 5 раз.

Разность фаз, обусловленную ориентацией макромолекул в полимерных пленках, вычисляли по соотношению

$$\delta = \sin \delta_0 \sin 2(\xi - \xi_0), \quad (1)$$

где  $\delta_0$  – максимальная разность хода, которую может создать компенсатор  $K$ ,  $\xi$  и  $\xi_0$  – полуутеневые азимуты компенсатора при углах падения  $\beta$  и  $0^\circ$  соответственно.

Образцы получали выпариванием раствора поливинилбутираля (ПВБ) и ПС с  $M=8 \cdot 10^5$  и  $5 \cdot 10^5$  соответственно в хлороформе на поверхности ртути и латуни.

В статье приводятся экспериментальные данные для образцов, полученных испарением на поверхности ртути. В случае латуни величина двойного лучепреломления на 20% выше, чем у образцов той же толщины, полученных на поверхности ртути.

Исследования проводили при  $21^\circ$ , т. е. при температуре значительно ниже  $T_c$  исследованных полимеров.

Как отмечалось выше, ориентационный порядок в полимерных пленках изучали при исследовании спонтанного двойного лучепреломления, возникающего в образце при падении на него под углом  $\beta$  поляризованного излучения, методом [6].

На рис. 2 в качестве иллюстрации приведены зависимости разности фаз  $\delta$  от угла  $\beta$  для пленок ПВБ различной толщины. Аналогичные зависимости были получены и для других образцов.

Величина  $\delta$  связана с параметрами, характеризующими ориентационный порядок и макромолекулярные цепи, следующим соотношением:

$$\delta = B(1 - \cos 2\beta) \quad (2)$$

Здесь  $B$  – коэффициент пропорциональности.

$$B = -\frac{\pi N_0 H (a_{||} - a_{\perp})}{\bar{n}^3 \lambda} \left( \frac{\bar{n}^2 + 2}{3} \right)^2 S, \quad (3)$$

где  $(a_{||} - a_{\perp})$  – разность главных поляризуемыхостей независимо ориентирующегося анизотропного элемента,  $\bar{n}$  – средний показатель преломления образца,  $H$  – толщина пленки,  $N_0$  – число анизотропных элементов в единице объема,  $\lambda$  – длина волны падающего света, а  $S$  – фактор ориентационной упорядоченности.

$$S = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{1}{H} \int_0^H \int_0^{\pi} \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} f_H(\theta) d\theta dH, \quad (4)$$

где  $f_H(\theta)$  – плотность распределения по углу  $\theta$  в слое  $dH$ ,  $\theta$  – полярный угол, определяющий ориентацию анизотропного элемента.

Выражения (2) – (4) показывают, что если в образце имеется преимущественная ориентация анизотропных элементов, то при падении на него луча под углом, не равным нулю, возникает двойное лучепреломление, пропорциональное величине  $1 - \cos 2\beta$ . В случае же нормального падения луча или отсутствия в образце ориентационной упорядоченности двойное лучепреломление не наблюдается.

Зависимости разности фаз  $\delta$  от величины  $1 - \cos 2\beta$  для исследованных полимеров приведены на рис. 3. Как видно, в исследованных системах

имеется прямо пропорциональная зависимость наблюдаемой разности фаз от величины  $1-\cos 2\beta$ . Это означает, что в исследованных образцах существует спонтанная ориентация макромолекул. По наклонам зависимостей  $\delta=f(1-\cos 2\beta)$  были определены величины  $B$ , которые как функции от толщины исследованных образцов приведены на рис. 4. Видно, что величина  $B$  сначала растет с увеличением толщины образца, а затем достигает насыщения, при этом результаты, полученные при использовании различных подложек, совпадают. Толщина образца, при которой величи-

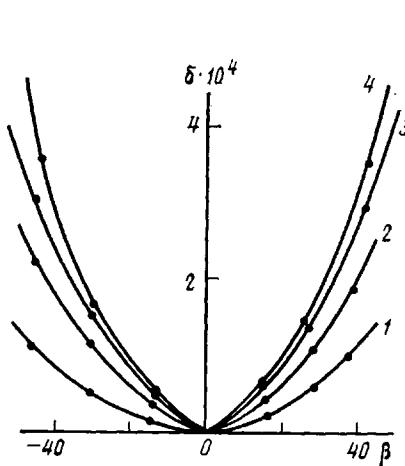


Рис. 2

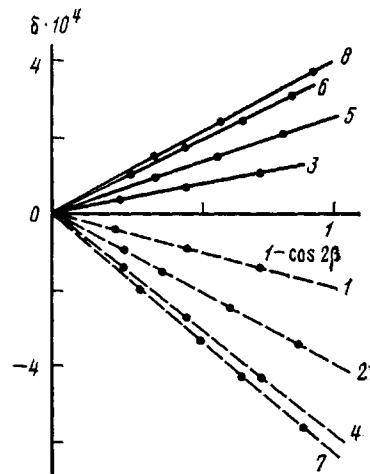


Рис. 3

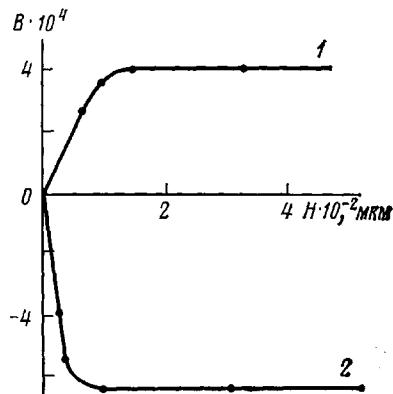


Рис. 4

на  $B$  достигает насыщения, равна толщине ориентированного слоя на границе раздела полимера с другой фазой. Максимальное значение  $B$  характеризует ориентационную упорядоченность в граничном слое. Зная толщину ориентационного слоя и разность поляризуемостей анизотропных элементов, по величине  $B$  можно определить фактор ориентационной упорядоченности  $S$ .

Следует отметить неопределенность в выборе анизотропного элемента. Если предположить, что такими элементами являются статистические сегменты, то величины  $(a_{||}-a_{\perp})$ , определенные по динамическому двойному лучепреломлению в растворах ПВБ в хлороформе и ПС в бромоформе [7-9] или по фотоупругости этих полимеров в высокоэластическом состоянии [8, 10], для ПВБ и ПС будут соответственно равны  $90 \cdot 10^{-25}$  и  $150 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Величины  $S$ , вычисленные по соотношению (3), оказывают-

ся равными  $-2,5 \cdot 10^{-4}$  и  $-3,1 \cdot 10^{-4}$  для ПВБ и ПС соответственно. Такие же значения для  $S$  получаются в случае выбора в качестве анизотропного элемента мономерного звена, как предложено в работе [6]. При этом толщина ориентированного слоя превосходит размеры мономерного звена или сегмента на пять порядков.

Ориентационный порядок на границе раздела полимеров с другими фазами исследовался в ряде работ. Механизм образования ориентированных слоев впервые был изучен в работах Каргина, Козлова [11–15]. Липатовым с сотр. [16–17] были развиты представления о «структурном дальнодействии», с помощью которых объяснено существование ориентационного порядка в граничных слоях толщиной  $10^{-5}$  см. В работах Бирштейн с сотр. [18, 19] по моделированию сорбции макромолекул твердыми поверхностями, в которых рассматривались объемы порядка  $10^{-20}$  см<sup>3</sup>, не было обнаружено надмолекулярных образований. При этом показано, что если макромолекулярные цепи притягиваются поверхностью, то они ориентируются относительно последней, а если отталкиваются или если между ними нет взаимодействия, то наличие поверхности не влияет на конформацию макромолекул.

Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что анизотропные по форме молекулярные клубки должны ориентироваться относительно поверхности раздела с твердыми и жидкими фазами. Действительно, в результате взаимодействия с атомами вещества, граничащего с полимером, прилегающие к границе раздела элемента цепи будут ориентироваться относительно поверхности раздела. Поскольку имеется корреляция ориентаций мономерных звеньев и вектора  $h$ , ориентация граничащих с поверхностью раздела цепей должна привести к ориентации относительно поверхности раздела макромолекулярного клубка.

Предположим, что ориентирующими относительно поверхности раздела анизотропными элементами являются макромолекулярные клубки. Тогда с учетом приведенных выше значений сегментной анизотропии величина  $S$  принимает для исследованных образцов значения  $-0,15$  (ПВБ) и  $-0,27$  (ПС). При этом толщина ориентированного слоя оказывается больше толщины молекулярных клубков в  $\sim 10^3$  раз, что вполне вероятно, особенно если учесть, что в жидких кристаллах размеры областей, в которых наблюдается корреляция ориентаций палочкообразных молекул, превосходят размеры молекул на несколько порядков.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что в граничных слоях стеклообразных полимеров на поверхности раздела с другой фазой имеется корреляция ориентаций макромолекул, т. е. исследуемый полимер находится в состоянии, характерном для жидкокристаллического полимера.

Авторы выражают благодарность Н. А. Платэ и С. Я. Френкелю за полезное обсуждение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Matsuro M., Momura S., Kowai T. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 1, p. 2057.
2. Малинский Ю. М. Успехи химии, 1970, т. 39, № 8, с. 1541.
3. Suduth R. D., Rogers C. E. Polymer Letters, 1973, v. 11, № 10, p. 241.
4. Drechsel P., Haard J. L., Long F. A. J. Polymer Sci., 1953, № 10, p. 241.
5. Далецкий Г. Ф. Докл. АН СССР, 1946, т. 54, № 2, с. 313.
6. Черкасов А. Н., Битовская М. Г., Бушин С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1628.
7. Фрисман Э. В., Дадиванян А. К., Дюжев Г. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 153, № 5, с. 1063.
8. Цветков В. И., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
9. Фрисман Э. В., Дадиванян А. К. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 8, с. 1359.
10. Дадиванян А. К., Айрапетян Г. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 51.
11. Каргин В. А., Штединг М. Н. Ж. физ. химии, 1946, т. 20, № 7, с. 727.

12. Козлов П. В., Коростылев Б. Н. Ж. физ. химии, 1948, т. 31, № 3, с. 652.
13. Козлов П. В., Зуева Р. В., Бажутина И. В. Ж. физ. химии, 1951, т. 25, № 9, с. 928.
14. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967.
15. Козлов П. В. Физико-химия эфир-целлюлозных пленок. М.: Госкиноиздат, 1948, с. 479.
16. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев: Наукова думка, 1967.
17. Липатов Ю. С. В кн.: Синтез и модификация полимеров. М.: Наука, 1976, с. 175.
18. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарiban А. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2558.
19. Скворцов А. М., Горбунов А. А., Жулина Е. Б., Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 816.

Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию  
10.VIII.1983

УДК 541.64:532.135

## ИЗМЕНЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО В ПРОЦЕССЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ И ОТВЕРЖДЕНИЯ

Астахов П. А., Куличихин С. Г., Голубенкова Л. И.,  
Кожина В. А., Чубисова Е. И., Чернов Ю. П.,  
Малкин А. Я.

Процессы отверждения реакционноспособных олигомеров сопровождаются значительным изменением свойств реакционной системы вследствие образования трехмерных сетчатых структур. Хорошо известно, что механизм и кинетика структурообразования зависят от функциональности и реакционной способности используемых олигомера и отвердителя [1]. Варьирование химического строения компонентов отверждающейся композиции открывает возможность регулирования их технологических параметров в очень широких пределах. Кроме того, технология получения армированных пластиков оказывает значительное влияние на физико-механические свойства получаемых конечных материалов [2]. Достижение оптимальных характеристик требует серьезного обоснования температурно-временных режимов переработки, которые определяют изменения реологических свойств связующего в процессе гелеобразования и отверждения. На всех стадиях получения армированных пластиков (приготовление связующего, пропитка наполнителя, формирование изделий) необходимо количественно характеризовать и целенаправленно регулировать вязкоупругие свойства связующего в процессе отверждения. Применяемые для этих целей показатели времени желатинизации связующего на полимеризационной плитке и количества растворимых веществ в препреге и пластике (экстракция холодным или кипящим растворителем) [3] недостаточно информативны и объективны, так как характеризуют лишь определенные качественные изменения реакционной системы в процессе гелеобразования и отверждения (начало роста вязкости связующего, уменьшение его растворимости, образование неплавких, нерастворимых трехмерных продуктов). Тем не менее в настоящее время именно этими показателями характеризуют реакционную способность связующих и препрегов [4, 5], и они являются отправными данными для выбора температурно-временных режимов получения изделий на их основе. Более обоснованными для этих целей представляются показатели, непосредственно характеризующие отверждаемую систему по изменению ее вязкоупругих свойств в любой момент процесса отверждения, например, получаемые динамическим механическим методом [6].