

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXIX

1987

№ 5

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

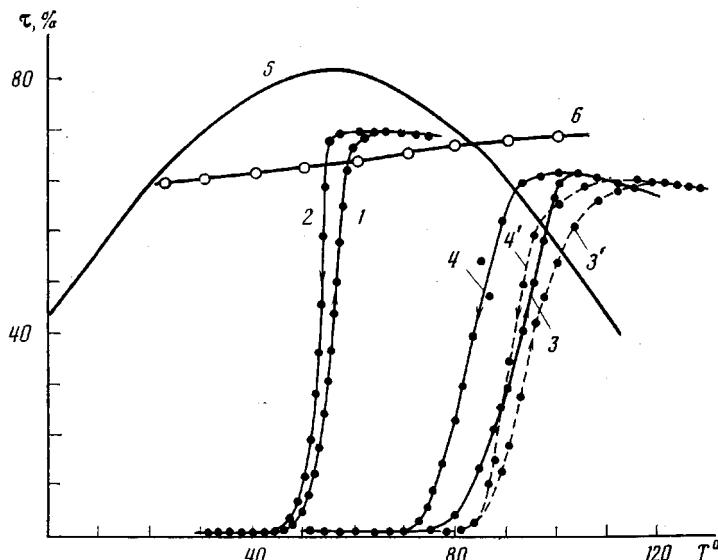
УДК 541.64

НЕОБЫЧНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ

Алиев Ф. М., Замойская Л. В., Зарубин А. Б.,
Згонник В. Н., Костромин С. Г., Мешковский И. К.,
Шибаев В. П.

При изучении пропускания света через пластины из силикатного пористого стекла (СПС) [1], в порах которого содержатся полимеры, полученные полимеризацией мономеров, введенных в поры, наблюдали явление аномального изменения рассеяния света, происходящее в узком температурном интервале ΔT .

Для исследований использовали пластины из СПС толщиной 1 мм с пористостью 40% и преобладающим диаметром пор ~ 400 нм, в которых



Зависимость коэффициента пропускания света от температуры для систем СПС – ПЭГА (1, 2); СПС – ПМА-8 (3', 4'); СПС – ПМА-10 (3, 4); СПС – ПММА (6). 5 – расчет для системы СПС – ПМА-10

проводили радикальную полимеризацию (30° , ДАК – 0,1 вес.%) n -алкилметакрилатов (МА- n) ($n=1, 2, 4, 8, 10$), 2-этилгексилакрилата (ЭГА) [1] и стирола. После полимеризации образцы тщательно очищали от внешнего полимера. Измеряли температурную зависимость пропускания света $\tau = I/I_0$ (I и I_0 – интенсивности прошедшего через образец и падающего света) в интервале длин волн $\lambda = 380–1000$ нм.

На рисунке представлена зависимость $\tau(T)$ на длине волны $\lambda=550$ нм для систем СПС – полимеры. Видно, что для ПЭГА τ при увеличении T от 45 до 60° увеличивается в 10^2 раз, а при уменьшении T уменьшается до первоначального значения. Так как поглощение света СПС и полимерами при $\lambda=550$ нм отсутствует, наблюдаемое изменение обусловлено рассеянием света. Такое поведение τ характерно только для полимеров с достаточно длинным боковым радикалом ($n=8, 10$) и не может быть объяснено различием температурной зависимости показателей преломления СПС ($\Delta n_1/\Delta T \sim 10^{-8}$ град $^{-1}$) и полимеров, заполняющих поры ($\Delta n_2/\Delta T \sim 10^{-4}$ град $^{-1}$), как в двухкомпонентных системах из изотропных веществ [2, 3]. Это видно из рисунка, где кривая 5 рассчитана для системы СПС – ПМА-10 в предположении, что коэффициент экстинкции $\sigma \sim (\Delta n)^2$ и соответственно $\tau \sim \exp[-(n_1 - n_2(T))^2]$. Спектральные исследования показали, что наблюдаемое в указанных системах рассеяние света не является рэлеевским и $\sigma \sim \lambda^{-2}$. В отличие от систем с боковым радикалом полимера ($n=8, 10$) в системах СПС – ПМА-1,2,4 и ПС изменение τ с температурой связано с изменением $n_2(T)$ соответствующего полимера, и типичная для них зависимость $\tau(T)$ иллюстрируется на рисунке кривой 6 для образца СПС – ПММА.

По мнению авторов, одной из причин аномального рассеяния света может быть вызванное внутренней поверхностью поры при низких T упорядочение боковых радикалов, которое у ПМА- n в блоке проявляется при $n > 12$ [4]. Калориметрические измерения (ДСК) для системы СПС – ПЭГА показали, что на калориметрической кривой в интервале T от 40 до 60° имеется максимум, интерпретируемый как тепловой эффект с теплотой $q \approx 3$ Дж/г.

Наличие температурного гистерезиса на кривых $\tau(T)$ и калориметрические измерения свидетельствуют о том, что наблюдаемый переход рассеяние – пропускание в системах СПС – гребнеобразные полиалкилметакрилаты по механизму может быть отнесен к фазовым переходам первого рода со значением q , характерным для перехода из жидкокристаллического в изотропное состояние. Так как ни СПС, ни ПЭГА и ПМА-8 и 10 не обладают фазовыми переходами в исследованном интервале температур, можно предположить, что наблюдалось новое явление, не вытекающее из свойств отдельных компонентов композиций пористое стекло – полимер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев Ф. М., Баушев В. Н., Мешковский И. К. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. № 16. С. 1003.
2. Баушев В. Н., Земский В. И., Мешковский И. К. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. № 5. С. 1000.
3. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М., 1979. С. 439.
4. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. С. 303.

Ленинградский институт точной
механики и оптики

Поступило в редакцию
16.XII.1986

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова