

ЛИТЕРАТУРА

1. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 1. С. 132.
2. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 6. С. 534.
3. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 575.
4. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Докл. АН БССР. 1982. Т. 26. № 12. С. 1095.
5. Цветкова Е. А., Пинчук Л. С., Гольдаде В. А. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук. 1984. № 3. С. 32.
6. Делмонте Д. // Наполнители для полимерных композиционных материалов/Под ред. Каца Г. С., Милевски Д. В. М., 1981. С. 227.
7. Губкин А. Н. Электреты. М., 1978. С. 192.
8. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. С. 48, 280.
9. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. 2-е изд. перераб. Л., 1977. 192 с.
10. Белый В. А., Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Поверхность. 1983. № 11. С. 65.

Институт механики металлокомпозиционных
систем АН БССР

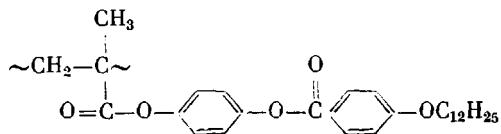
Поступила в редакцию
10.IX.1986

УДК 541 64:535.557:532.72

ДИФФУЗИЯ, СЕДИМЕНТАЦИЯ И ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО ПОЛИ-*n*-МЕТАКРИЛОИЛОСИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА *n-n*-ДОДЕЦИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Штениникова И. Н., Корнеева Е. В., Колбина Г. Ф.,
Бушин С. В., Смирнов К. П., Константинов И. И.,
Гребнева В. С.

Цель работы заключается в исследовании молекулярных параметров требнеобразного полимера – поли-*n*-метакрилоилосифенилового эфира *n-n*-додецилоксисилензойной кислоты (**ПМБ-12**) – полимера из ряда термотропных с фенилбензоатными мезогенными группами



Выполнены исследования ДЛП, характеристических вязкостей $[\eta]$, коэффициентов поступательной диффузии D и седиментации S_0 для фракций ПМБ-12 в тетрахлорметане. Синтез полимера ПМБ-12, образование ЖЖ-упорядоченности в нем и некоторых других термотропных эфирах полиметакрилоилосилензойной кислоты описаны в работе [1].

Коэффициенты D измеряли на поляризационном диффузометре [2] в кювете длиною 3 см по ходу луча при концентрациях, не превышающих 0,1 г/дл. На рис. 1 представлены зависимости $1/K=4Dt$ от времени t для фракций ПМБ-12; по их наклонам определяли величины D фракций. Для указанного полимера зависимость D от концентрации раствора $c \leq 0,05-0,1$ г/дл отсутствует, и величины D практически совпадают с их значениями при $c \rightarrow 0$.

Коэффициенты флотации полимера в тетрахлорметане измерены на аналитической центрифуге фирмы МОМ (Венгрия), модель 3170/B, осна-

**Гидродинамические и оптические характеристики фракций
ПМБ-12 в тетрахлорметане**

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$D \cdot 10^7$	$-S_0 \cdot 10^{13}$	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$[n]/[\eta] \cdot 10^{10}$
1	0,4	1,4	36,0	1,61	-150
2	0,24	1,7	30,0	1,10	-200
3	0,21	2,15	23,0	0,67	-240
4	0,17	2,3	17,0	0,46	-220
5	0,14	2,4	20,0	0,52	-190
6	0,12	3,3	14,4	0,27	-200
7	0,10	4,3	12,6	0,18	-170
8	0,07	5,0	10,1	0,126	-
9	0,04	5,6	8,4	0,094	-
10	0,03	7,0	6,0	0,054	-200

$$([n]/[\eta])_{cp} = -200 \cdot 10^{-10}$$

щенной поляризационно-интерферометрической приставкой [2]. Константы флотации $-S_0$ получали экстраполяцией измеренных коэффициентов ($-S$) к нулевой концентрации (рис. 2). Молекулярные массы M_{SD} рассчитаны по уравнению Сведберга $M_{SD}=RT/(\bar{v}\rho-1)(-S_0/D)$; величина $\bar{v}=0,876$ дл/г найдена из пикнометрических измерений. В таблице для фракций полимера ПМБ-12 приведены величины $[\eta]$, $-S_0$, D , M_{SD} .

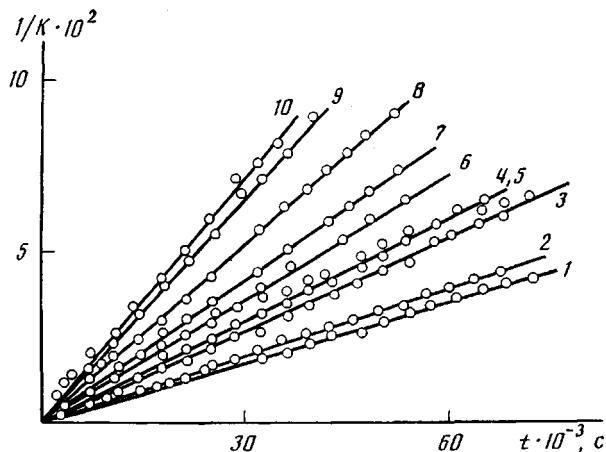


Рис. 1. Зависимость $1/K=4Dt$ от времени t для фракций ПМБ-12 в тетрахлорметане. Здесь и на рис. 2 цифры у прямых соответствуют номерам фракций в таблице

ДЛП фракций ПМБ-12 изучали в трехсанитметровом приборе с внутренним ротором на описанной ранее визуальной установке [2]. Измерения ДЛП Δn выполнены в области градиентов скорости g потока от 100 c^{-1} до 10000 c^{-1} для концентраций полимера $1,5-0,15 \text{ г/дл}$. Величины оптического коэффициента сдвига $[n]/[\eta]$ для всех фракций приведены в таблице $([n] \equiv \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \frac{\Delta n}{gc\eta_0})$.

Зависимости $[\eta]$, $-S_0$, D от M описываются уравнениями

$$\begin{aligned} [\eta] &= K_\eta M^{0,5} = 2,13 \cdot 10^{-2} M^{0,5} (\text{г/мл}); \quad D = K_D^{-0,5} = \\ &= 1,77 \cdot 10^{-4} M^{-0,5} (\text{см}^2/\text{с}); \quad -S_0 = K_S M^{0,5} = 2,82 \cdot 10^{-15} M^{0,5} (\text{с}), \end{aligned} \quad (1)$$

характерными для непротекаемых гауссовых цепей без объемных эффектов. Это равенство показателей степени в уравнении Марка – Куна является характерной общей чертой гребнеобразных полимерных молекул [3]. Для фракций с различными ММ наклоны прямых $S^{-1}=f(c)$ (рис. 2) одинаковы: $(k_s/(-S_0))_{cp}=1.9 \cdot 10^{11}$ дл/г·с, что также характерно для непротекаемых гауссовых цепей. Среднее значение параметра $\gamma=k_s/[\eta]$ находим, используя величины K_s и K_η уравнений (1), а также среднее значение $(k_s/(-S_0))_{cp}$: $\gamma=(k_s/(-S_0))_{cp}(K_s/K_\eta)=2.5$. Эта величина превышает предельное значение $\gamma=1.7$, наблюдаемое для обычных гибкоцепных полимеров, моделируемых непротекаемыми гауссовыми клубками [4]. Такие высокие значения γ отмечали ранее для полимеров гребнеобразного строения [4]. Согласно уравнениям $K_s/(\bar{\nu}\rho-1)=(P_\infty\eta_0 N_A)^{-1}(M_L/A_f)^{1/2}$ (поступательное трение) и $K_\eta=\Phi_\infty(A_n/M_L)^{1/2}$ (вязкостные данные), где M_L – масса единицы длины цепи, найдены следующие величины сегментов Куна: $A_f=40 \cdot 10^{-8}$ см и $A_n=34 \cdot 10^{-8}$ см. Эти величины согласуются между собой в рамках взаимной корреляции теоретических постоянных P_∞ и Φ_∞ . Соотношение между A_f и A_n отражает различие среднего экспериментального $(A_0)=\eta_0 K_s K_\eta^{1/2}/(100^{1/2}T)=3.44 \cdot 10^{-10}$ эрг·град $^{-1}$ ·моль $^{-1/2}$, и предельного теоретического $A_\infty=3.78 \cdot 10^{-10}$ эрг/град·моль $^{-1/2}$ значения гидродинамического параметра, $(A_n/A_f)=0.85 \approx (A_0/A_\infty)^2=0.83$. Величина гидродинамического поперечника молекулы $d=14 \cdot 10^{-8}$ см, полученная согласно условию непротекания [5] $\ln(A/d)=1.056$, согласуется с химическим строением боковых цепей полимера.

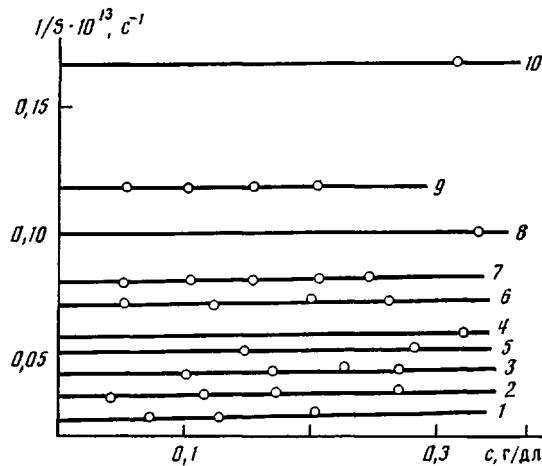


Рис. 2. Зависимость $1/S$ от концентрации c для фракций ПМБ-12 в тетрахлорметане

Наблюдаемое ДЛП растворов ПМБ-12, как и для ранее исследованных гребнеобразных полимеров [3], отрицательно по знаку, что соответствует большой оптической поляризуемости мономерного звена в направлении, перпендикулярном оси молекулы. В исследованном диапазоне ММ, как видно из таблицы, в соответствии со сравнительно невысокой равновесной жесткостью ПМБ-12 оптический коэффициент сдвига $[\eta]/[\eta]$ не зависит от M . Поэтому по средней для фракций величине отношения $[\eta]/[\eta]$, согласно теории Куна [2], определена разность поляризуемостей статистического сегмента молекул ПМБ-12 ($\alpha_1-\alpha_2$)

$$\alpha_1-\alpha_2=[\eta]/[\eta]45nkT/[4\pi(n^2+2)^2],$$

где n – показатель преломления используемого растворителя; k – константа Больцмана; $\alpha_1-\alpha_2=-2450 \cdot 10^{-25}$ см 3 , оптическая анизотропия мономерного звена $\Delta a=(\alpha_1-\alpha_2)/S=-150 \cdot 10^{-25}$ см 3 (S – число мономерных звеньев в сегменте, равное 16).

Определяющей причиной наблюдаемой большой сегментной и мономерной оптической анизотропии гребнеобразного полимера с мезогенными боковыми группами, как это было показано ранее, является взаимодействие боковых групп [3]. Совокупность молекулярных параметров ПМБ-12 позволяет установить, что молекулы исследуемого полимера имеют конформацию непротекаемого гауссова клубка. Повышенная равновесная жесткость молекулярных цепей, большой диаметр молекул, а также их оптические свойства отражают значительную внутримолекулярную упорядоченность в ПМБ-12 и определяются взаимодействием мезогенных фенилбензоатных групп. Свойства исследуемого полимера коррелируют со свойствами других термотропных гребнеобразных полимеров с мезогенными боковыми группами [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Konstantinov I. I., Sitnov A. A., Grebneva V. S., Amerik Ju. B. // Europ. Polymer J. 1983. V. 19. № 4. P. 327.
2. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986.
3. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981. С. 89.
4. Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Горбунов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 18, № 11. С. 859.
5. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.IX.1986

УДК 541(14+64)

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНА В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО СОВМЕЩЕНИЯ

Антипов Е. М., Купцов С. А., Попов В. П.,
Павлов С. А.

Ранее установлено [1–4], что изометрическое плавление ПЭ в ориентированных композициях полимеризационного совмещения на основе ПП и ПЭ [5] сопровождается структурным переходом его цепей из орторомбической в псевдогексагональную модификацию. Доля ПЭ, претерпевающая такой переход, зависит от содержания в композиции цепей дилоксополимера ПЭ–ПП и условий ориентации.

В подобных системах температурный предел существования орторомбических кристаллитов ПЭ существенно выше (415–420 K), чем у ориентированного ПЭ как в свободном состоянии, так и в отсутствие матрицы ПП. Изометрический отжиг ориентированных пленок таких композиций при температурах $>T_{\text{пл}}$ ПЭ (в орторомбической модификации) на 20–25 K и последующее охлаждение не нарушают исходную ориентацию кристаллитов ПЭ.

Способность ПП-матрицы удерживать диспергированные в ней частицы ПЭ в ориентированном состоянии выше равновесной $T_{\text{пл}}$ ПЭ определяется характером взаимодействия макромолекул на границе раздела компонентов. Одним из способов изменения такого взаимодействия является воздействие ионизирующего излучения, при котором, как известно, происходит образование сшивок между участками цепей. Одновременно с этим наблюдается повышение дефектности кристаллитов [6]. Показано [7], что образование сшивок наиболее вероятно в граничных областях