

Циклы аналогичного строения формируются и в цепи линейных полимеров. Подтверждением этому явилось исследование их разбавленных растворов в хлороформе (в  $\text{CCl}_4$  полимеры нерастворимы). При значительном разбавлении раствора полоса  $\nu(\text{C}=\text{O})$  приобретала симметричную форму с максимумом на частоте  $1715 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей карбонильным группам, связанным с Н в семичленном цикле (рис. 2, кривая 3). Сохранение в спектре разбавленного раствора водородсвязанных групп  $\text{OH}$  подтверждает данное предположение. Свободные от Н-связи группы  $\text{C}=\text{O}$  в отличие от модельных соединений в спектрах разбавленных растворов линейных полимеров не появляются. Плечо  $1700 \text{ см}^{-1}$  карбонильного поглощения, которое имелось в спектрах как линейных, так и сетчатых полимеров, при растворении линейных полимеров практически исчезало, а в высокочастотной области разрешалась полоса  $3460 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая свободным от Н-связи группам  $\text{NH}$ . Исходя из этого, можно сделать вывод, что плечо  $1700 \text{ см}^{-1}$  обусловлено межмолекулярной ассоциацией  $\text{C}=\text{O} \dots \text{HN}$ , т. е. наиболее часто встречающимся у уретановых соединений типом Н-связи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Владими́ров Л. В., Зеле́нецкий А. Н., Олейник Э. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2104.
2. Строганов В. Ф., Савченко В. Н., Омельченко С. И. Циклокарбонаты и их применение для синтеза полимеров. Сер. Эпоксидные смолы и материалы на их основе: Обзор информ. М., 1984. 22 с.
3. Носков А. М., Гоголев В. Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 20. № 1. С. 88.
4. Ягунд Э. М., Маклаков Л. И., Строганов В. Ф., Савченко В. Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 1. С. 93.
5. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: 1964. 462 с.
6. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971. С. 271.
7. Sung C. S., Schneider N. S. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 1. P. 68.

Казанский инженерно-строительный  
институт

Поступила в редакцию  
7.IX.1987

Украинский научно-исследовательский  
институт пластических масс

УДК 541.64:535.5

#### СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЭЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ГЕТЕРОГЕННЫХ АМОРФНЫХ НАБУХШИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ

Патлажан С. А.

Исследование взаимодействия сетчатых полимеров с низкомолекулярными растворителями является одним из наиболее информативных методов исследования структуры и свойств сеток [1, 2]. В то же время количественная интерпретация ряда параметров сетки приводит к значительным погрешностям, если не учитывать неоднородное распределение растворителя, которое, как правило, имеет место в набухших образцах [3]. Такое явление, называемое микросинерезисом, может быть обусловлено многими факторами и, в частности, пространственной неоднородностью распределения узлов сетки. В равновесных условиях, например, такая неоднородность является следствием статистических закономерностей в распределении связей между макромолекулами [4].

Неоднородное распределение растворителя в сетке вызывает помутнение системы. Это объясняется рассеянием света на пространственных флюктуациях показателя преломления среды. При набухании сетки из сухого состояния такие флюктуации связаны прежде всего с первоначальной структурой сетки. Поэтому метод светорассеяния в данном случае может быть использован для прямого измерения параметров структуры сетчатых полимеров.

В разные годы были предприняты исследования, которые позволили интерпретировать картину рассеяния света в дисперсно наполненных набухших и деформированных полимерах [5–7]. Было, в частности, показано, что наблюдаемое на экране крестообразное распределение интенсивности рассеяния линейно поляризованного света связано с пространственной неоднородностью диэлектрической проницаемости сетки в поле упругих деформаций в окрестности включений. В указанных выше работах эта задача решалась для одной абсолютно жесткой сферической частицы, «вклеенной» в полимерную матрицу. Однако следует заметить, что индикатором рассеяния — зависимость интенсивности рассеянного света от угла рассеяния — в таком подходе определяется видом модели. Кроме того, не всегда возможно априори подобрать модель, адекватную структуре гетерогенной среды.

В настоящей работе строится статистическая теория, позволяющая найти взаимосвязь интенсивности рассеяния в набухших гетерогенных сетках с корреляционной функцией флюктуаций плотности узлов (модуля сдвига).

Рассмотрим рассеяние света в скрещенных полироидах. В этом случае рэлеевское отношение [8] можно представить в виде

$$R_{H_b} = A \sum_{\alpha=2}^3 (\overline{\langle \epsilon'_{\alpha 1} \epsilon'_{\alpha 1} \rangle} + 2n_{\alpha} n_p \overline{\langle \epsilon'_{\alpha 1} \epsilon'_{p 1} \rangle} + n_{\alpha}^2 n_p n_q \overline{\langle \epsilon'_{p 1} \epsilon'_{q 1} \rangle}) \quad (1)$$

Здесь  $\epsilon$  — тензор диэлектрической проницаемости сетки;  $\epsilon' = \epsilon - \langle \epsilon \rangle$ . Угловые скобки обозначают усреднение по объему, а черта — преобразование Фурье с волновым вектором  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{m}(2\omega/c)\sin\theta/2$ , где  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}$  — волновые векторы падающей и рассеянной волн,  $\omega$  и  $c$  — частота и скорость света в вакууме;  $A = (\omega/2c\sqrt{\mu})^4$ . Проекции векторов  $\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$  и  $\mathbf{m}$  на плоскость, ортогональную вектору  $\mathbf{k}_0$ , равны

$$\begin{aligned} n_1 &= \sin\theta \cos\varphi, & n_2 &= \sin\theta \sin\varphi, & n_3 &= \cos\theta \\ m_1 &= \cos\frac{\theta}{2} \cos\varphi, & m_2 &= \cos\frac{\theta}{2} \sin\varphi, & m_3 &= -\sin\frac{\theta}{2}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\theta$  — угол рассеяния,  $\varphi$  — азимутальный угол.

Таким образом, для определения закономерностей формирования картины светорассеяния от гетерогенно набухших сеток необходимо получить взаимосвязь корреляционных функций диэлектрической проницаемости с функциями, характеризующими структурные особенности таких сред.

Ограничимся рассмотрением сеток с постоянной плотностью мономеров, но неоднородным распределением узлов. В отсутствие растворителя малоугловое рассеяние в таких материалах пренебрежимо мало. При набухании, напротив, оно возрастает, так как области сетки с различной плотностью узлов будут набухать в разной степени, что приводит к изменениям локальных значений диэлектрической проницаемости тела. Ниже для простоты рассмотрено набухание сетки в  $\theta$ -растворителе. Это позволяет рассматривать макромолекулы как гауссовые цепи. Тензор диэлектрической проницаемости элемента объема набухшей гауссовой сетки может

быть представлен в виде

$$\varepsilon_{ik} = (\varepsilon_0 v_p + \varepsilon_s v_s) \delta_{ik} + BG \left( \lambda_{ip} \lambda_{kp} - \frac{1}{3} \delta_{ik} \lambda_{pq} \lambda_{pq} \right), \quad (3)$$

где  $\lambda_{ik} = \partial x_i / \partial x_{0k}$ ;  $x_{0k}$  и  $x_i$  — проекции радиус-векторов точек тела до и после деформаций;  $\varepsilon_s$ ,  $v_s$  и  $\varepsilon_0$ ,  $v_p$  — диэлектрические проницаемости и объемные доли растворителя и сетки в недеформированном состоянии;  $B$  и  $G$  — оптико-механический коэффициент и модуль сдвига набухшей сетки. Модуль сдвига гауссовых сеток связан с плотностью сшивок  $v$  формулой

$$G = v k_B T \psi f / 2 \quad (4)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $\psi$  — фронт-фактор сетки,  $f$  — функциональность узлов.

Очевидно, что в набухшей сетке с гетерогенным распределением плотности узлов модуль сдвига и тензор деформации являются случайными функциями координат. Представляя их в виде суммы средней и флюктуационной составляющих  $G = \langle G \rangle + G'$ ,  $\lambda_{ik} = \lambda \delta_{ik} + \lambda'_{ik}$ , из формулы (3) найдем флюктуационную часть тензора диэлектрической проницаемости

$$\lambda'_{ik} = \langle B \rangle \langle G_0 \rangle \left( \lambda_{ik} + \lambda'_{ki} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \lambda'_{pp} \right), \quad (5)$$

где  $G_0$  — модуль сдвига сухой сетки,  $\lambda$  — средняя степень набухания. При выводе выражения (5) учтено соотношение между модулями сдвига сухой и набухшей сеток  $G = (\det \lambda)^{-1/2} G_0$ .

Таким образом, из выражения (5) видно, что искомая корреляционная функция флюктуаций диэлектрической проницаемости  $\langle \varepsilon' \varepsilon' \rangle$  зависит от корреляторов упругих деформаций  $\langle \lambda' \lambda' \rangle$ , которые в свою очередь определяются структурной функцией модуля сдвига  $D_G = \langle G_0 \rangle^{-2} \langle G'_0 G'_0 \rangle$  (из определения (4) следует равенство  $D_G$  и структурной функции плотности узлов сухой сетки  $D_v = \langle v_0 \rangle^{-2} \langle v'_0 v'_0 \rangle$ ). Для получения искомой взаимосвязи рассмотрим задачу о распределении упругих полей в набухшей гетерогенной гауссовой сетке.

Соотношение между упругими напряжениями и деформациями элемента объема набухшей сетки имеет вид

$$\sigma_{ik} = (\det \lambda)^{-1/2} G_0 (\lambda_{ip} \lambda_{kp} - \delta_{ik}). \quad (6)$$

Подставляя его в уравнение равновесия  $\partial \sigma_{ik} / \partial x_k = 0$  и разделяя среднее и флюктуационные составляющие, получим уравнение

$$\lambda'_{ip, p} + \frac{1}{3} \left( \frac{4}{\lambda^2} - 1 \right) \lambda'_{pp, i} = \left( \frac{1}{\lambda^2} - 1 \right) \lambda \frac{G'_{0, i}}{\langle G_0 \rangle}, \quad (7)$$

связывающее флюктуации модуля сдвига и тензора деформаций. Индексы, стоящие после запятой, обозначают дифференцирование по координате недеформированного тела:  $\lambda_{ik,j} = \partial \lambda_{ik} / \partial x_{0j}$ . Решая уравнение (7) методом преобразования Фурье, можно затем найти связь фурье-образов корреляционной функции упругих полей и структурной функции модуля сдвига

$$\langle \lambda'_{ik} \lambda'_{mn} \rangle = \left( \frac{3}{2} \lambda \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} \right)^2 m_i m_k m_m m_n \overline{D_G}(\mathbf{q}). \quad (8)$$

Зная это соотношение, из формулы (5) получим аналогичную зависимость для корреляционной функции флюктуаций диэлектрической проницаемости неоднородной набухшей полимерной сетки

$$\langle \varepsilon'_{ik} \varepsilon'_{mn} \rangle = P_{ik} P_{mn} \overline{D_G}(\mathbf{q}) \quad (9)$$

$$P_{ik} = 3 \lambda \frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 2} \langle B \rangle \langle G_0 \rangle \left( m_i m_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} \right)$$

Подставляя соотношения (9) в формулу (1), найдем общие выражения для рэлеевского отношения в скрещенных поляроидах

$$R_{H_v} = A S_{H_v}(\theta, \varphi) \overline{D}_a(\mathbf{q}) \quad (10)$$

$$S_{H_v}(\theta, \varphi) = \sum_{\alpha=2}^3 (n_\alpha n_p P_{p1} - P_{\alpha 1})^2$$

Формула (10) решает задачу о рассеянии света в набухшей полимерной сетке с неоднородным распределением узлов. Видно, что индикатри-

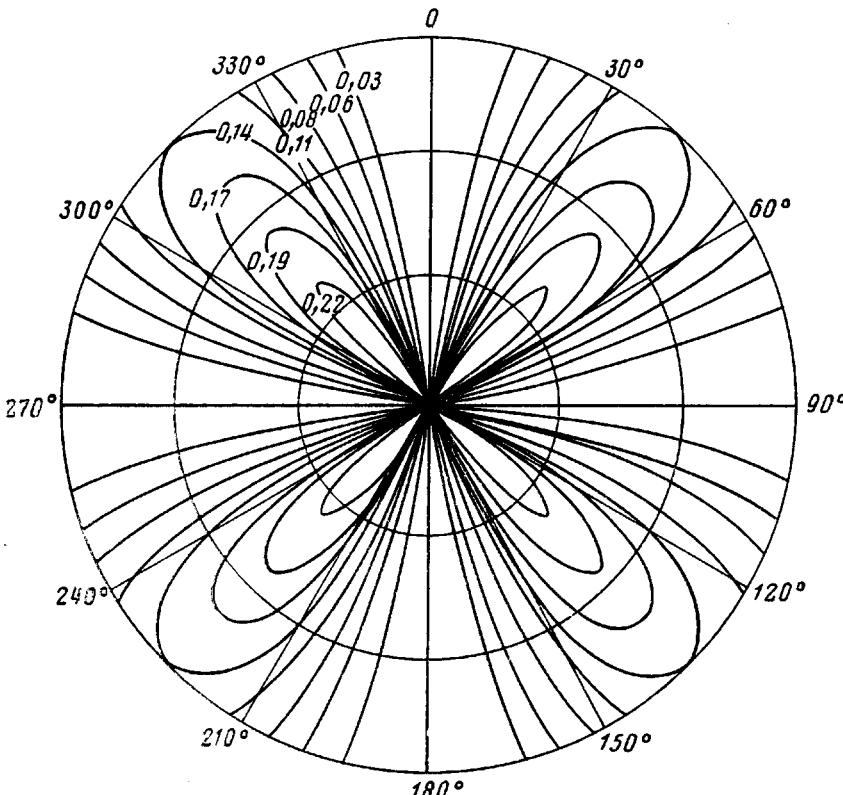


Рис. 1. Теоретические линии равной интенсивности рассеяния света в гетерогенных набухших полимерных сетках

са рассеяния определяется видом функции  $S_{H_v}(\theta, \varphi)$  и структурной функции модуля сдвига (плотности узлов сухой сетки).

В случае малоуглового рассеяния выражение для функции  $S_{H_v}(\theta, \varphi)$  существенно упрощается. С точностью до членов первого порядка по  $\theta$  получим  $S_{H_v}(\theta, \varphi) = \frac{1}{12} \sin^2 2\varphi$ . Это выражение позволяет легко оценить

вид картины, образуемой на экране рассеянным светом. В скрещенных поляроидах она имеет вид креста с одинаковыми лепестками, повернутыми на угол  $45^\circ$  относительно плоскости поляризации падающей волны. Этот результат находится в хорошем согласии с экспериментом [5, 6].

На рис. 1 приведены линии равной интенсивности рассеяния, построенные по формуле (10). Для определенности структурная функция принята равной  $\overline{D}_a(\mathbf{q}) = (1 + q^2 a^2)^{-2}$ . Концентрические окружности на рис. 1 определяют три значения угла рассеяния  $\theta$ , равных соответственно  $2,33^\circ$ ;  $4,65^\circ$  и  $6,95^\circ$ , а средний радиус неоднородностей принят равным длине вол-

ны гелий-неонового лазера. Фотометрирование картины светорассеяния при разных значениях азимутального угла  $\varphi$  приводит к различным индикатрисам рассеяния (рис. 2), что затрудняет расчет структурных пара-

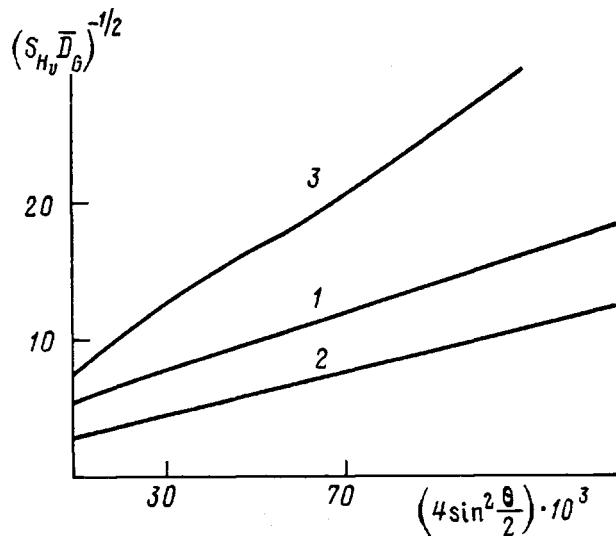


Рис. 2. Теоретические индикатрисы рассеяния в дебаевских координатах, соответствующие азимутальным углам:  $\varphi=15^\circ$  (1),  $45^\circ$  (2) и  $80^\circ$  (3)

метров материала. Для устранения этой трудности целесообразно из формулы (10) выделить выражение для структурной функции

$$\bar{D}_G(\mathbf{q}) = A^{-1} S_{Hv}^{-1}(\theta, \varphi) R_{Hv}$$

Подставляя в правую часть этого выражения экспериментальные значения  $R_{Hv}$  при фиксированном  $\varphi$  и учитывая вид функции  $S_{Hv}(\theta, \varphi)$  при том же  $\varphi$ , можно найти искомые характеристики гетерогенной сетки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; N. Y. 1953. 672 p.
2. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
3. Dusek K., Prins W. // Advances Polymer Sci. 1969. V. 6. № 1. P. 1.
4. Stauffer D., Coniglio A., Adam M. // Advances Polymer Sci. 1982. V. 44. № 1. P. 103.
5. Picot C., Fucuda M., Chou C., Stein R. S. // Polymer Network Structural and Mechanical Properties/Ed. by Chompr P., Newman S. N. Y.; London, 1971. P. 293.
6. Ong C. S. M., Stein R. S. // J. Polymer. Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 9. P. 1899.
7. Покровский В. Н., Долгова И. Ф. // Оптика и спектроскопия. 1979. Т. 46. № 5. С. 971.
8. Стейн Р. // Полимерные смеси. Т. 1./Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 437.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
9.IX.1987