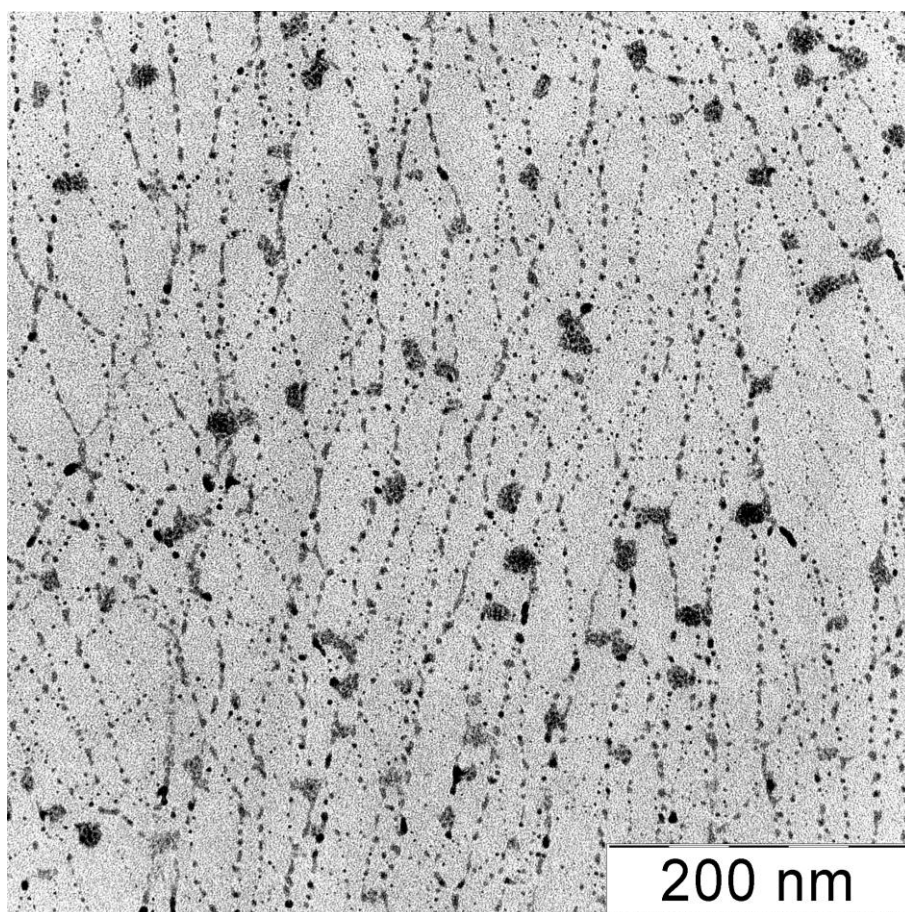


ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

синтез, свойства и применение

Выпуск 16



Тверь 2010

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

ВЫПУСК 16

Сборник научных трудов

Тверь 2010

УДК 541.69:539

ББК

Рецензент

Кафедра технологии пластмасс
Тверского государственного технического университета

Редакционная коллегия: доктор физ.-мат. наук С. В. Бронников, член кор. РАН А. Л. Волынский, доктор техн. наук В. А. Никифоров, доктор хим. наук П. М. Пахомов (отв. редактор), доктор хим. наук А. И. Суворова, кандидат хим. наук С. Д. Хижняк (зам. отв. редактора)

Физико-химия полимеров: Синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2010. Вып. 16. – с.
ISBN 978-5-7609-0576-5

Рассматриваются вопросы синтеза и технологии получения новых полимерных материалов; изучения структуры и свойств полимерных гелей, высокопрочных волокон и пористых полимерных материалов; спектрального анализа и математического моделирования биологических систем и биополимеров; математического моделирования полимерных систем. Исследования осуществляются с помощью современных экспериментальных методов Фурье-ИК спектроскопии, ДСК, Раман-спектроскопии, светорассеяния, реометрии, хроматографии, атомно-силовой, электронной и оптической микроскопии, рентгеновской дифракции, механических испытаний.

Предназначается для научных работников, преподавателей вузов, аспирантов и студентов, занимающихся проблемами физики, химии и технологии полимеров.

Настоящий сборник издан на средства РФФИ (грант № 09-03-06078а).

При проведении XVI Региональных Каргинских чтений финансовую поддержку оказали администрация Тверской области и фирма «Bruker».

ISBN 978-5-7609-0576-5
ISSN 19979-7271

УДК 541.69:539
ББК

©Тверской государственный университет, 2010

1. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

УДК 535.36+543.272.71

Д. Е. Ген, К. А. Прохоров, Г. Ю. Николаева, Е. А. Сагитова, П. П. Пашинин

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

АНАЛИЗ ОРИЕНТАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КР СВЕТА

Исследуется зависимость деполаризационных отношений линии комбинационного рассеяния (КР) изотактического полипропилена (ПП) симметрии А от степени молекулярной ориентации в одноосно деформированных образцах.

Одноосно ориентированные полимеры занимают важное место в современном производстве, так как они обладают улучшенными эксплуатационными свойствами (например, механическими характеристиками и газопроницаемостью) по сравнению с их изотропными аналогами. Научное исследование ориентированных полимеров, как правило, направлено на изучение механизмов деформации таких материалов, в частности на изучение зависимости ориентационного порядка макромолекул, их фазового и конформационного составов от степени деформации образца.

Спектроскопия КР света является удобным и информативным методом анализа молекулярной ориентации в полимерах [1; 2]. Например, в работе [3] этим методом был исследован ориентационный порядок в кристаллических и некристаллических областях полиэтилена (ПЭ) и нанокompозитов ПЭ/глина. ПП – второй по объему производства в мировой индустрии полимер после ПЭ. Тем не менее, опубликовано мало работ по исследованию ориентации макромолекул ПП методом спектроскопии КР. Целью данной работы является теоретический и экспериментальный анализ зависимости деполаризационных отношений линий КР изотактического ПП от степени одноосной деформации образца.

Ориентационный порядок макромолекул (или кристаллитов) в полимерах описывают с помощью функции распределения ориентации [1,2]. В одноосно деформированных образцах эта функция обладает цилиндрической симметрией и определяется выражением [1]

$$N(\theta) = N_0 \sum_{k=0}^{\infty} C_k \sqrt{\frac{2k+1}{2}} P_k(\cos\theta), \quad (1)$$

где $4\pi^2 N_0$ – общее число рассеивающих единиц, дающих вклад в измеряемую интенсивность; θ – угол между осью макромолекулы и осью симметрии образца, $P_k(\cos\theta)$ – полиномы Лежандра, C_k – коэффициенты разложения функции распределения ориентации по полиномам Лежандра.

Нечетные коэффициенты C_k в разложении (1) равны нулю, а первые три четных коэффициента равны

$$C_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad C_2 = \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}[3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1];$$

$$C_4 = \frac{3}{8\sqrt{2}}[35\langle \cos^4 \theta \rangle - 30\langle \cos^2 \theta \rangle + 3]; \quad (2)$$

где

$$\langle \cos^i \theta \rangle = \frac{1}{N_0} \int_0^\pi \cos^i \theta N(\theta) \sin \theta d\theta, \quad \text{где } i = 2, 4. \quad (3)$$

Угловые скобки означают усреднение по всем ориентациям макромолекул (или кристаллитов) в объеме детектирования. Величины $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$ называются параметрами ориентации и используются для описания одноосной ориентации макромолекул (или кристаллитов). В случае изотропной молекулярной ориентации $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle = \frac{1}{5}$, а в случае идеальной одноосной ориентации макромолекул $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle = 1$.

По спектрам КР можно определить второй и четвертый коэффициенты (2) в разложении функции распределения ориентации макромолекул [1,2], т.е. величины $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$.

Группа симметрии макромолекулы ПП в спиральной конформации изоморфна с точечной группой C_3 [4]. Поэтому все линии КР макромолекулы ПП в спиральной конформации состоят из триплетов линий, отвечающих колебаниям симметрии А и дважды вырожденным колебаниям симметрии Е.

В работе [5] были изучены спектры КР α , β , γ и смектической модификаций изотактического ПП при значениях температуры 298 К и 16.5 К. В частности, было показано, что спектры КР всех этих модификаций при температуре 298 К идентичны. Только при температуре 16.5 К наблюдается различие между спектрами этих четырех фаз изотактического ПП, которое заключается в расщеплении двух линий α -ПП. Для остальных модификаций такое расщепление не наблюдается. Поэтому, как правило, отнесение линий в колебательных спектрах изотактического ПП рассматривается в приближении изолированной макромолекулы в спиральной конформации [4].

Рассмотрим случай регистрации спектров КР в геометрии рассеяния назад. Пусть XYZ – система координат, связанная с образцом, и ось Z направлена вдоль оси деформации образца, а ось Y – вдоль направления волновых векторов лазерного и рассеянного излучения.

В случае одноосно ориентированного образца деполаризационные отношения колебания симметрии А связаны с параметрами ориентации макромолекул соотношениями

$$R_1 = \frac{I_{xz}}{I_{xx}} = \frac{4 \langle \cos^2 \theta \rangle - 4 \langle \cos^4 \theta \rangle}{3 \langle \cos^4 \theta \rangle + 2\alpha \langle \cos^2 \theta \rangle + \beta}, \quad (4)$$

$$R_2 = \frac{I_{zx}}{I_{zz}} = \frac{\langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos^4 \theta \rangle}{2 \langle \cos^4 \theta \rangle - 4\gamma \langle \cos^2 \theta \rangle + 2\gamma^2}, \quad (5)$$

где

$$\alpha = \frac{r^2 + 2r - 3}{(r-1)^2}, \quad \beta = \frac{3r^2 + 2r + 3}{(r-1)^2}, \quad \gamma = \frac{r}{r-1}, \quad r = \frac{a}{b}. \quad (6)$$

Здесь a и b – компоненты тензора производной поляризуемости по нормальной координате колебания симметрии А:

$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}.$$

Для определения параметров ориентации $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$ по формулам (4) и (5) необходимо знать соотношение между компонентами тензора производной поляризуемости $r = \frac{a}{b}$. Оно может быть определено при измерении деполаризационного отношения линии симметрии А для образца с изотропной макромолекулярной ориентацией

$$R_1^{iso} = R_2^{iso} = \frac{(r-1)^2}{8r^2 + 4r + 3}. \quad (7)$$

В случае изотропной макромолекулярной ориентации для колебания симметрии А имеем $0 \leq R_1^{iso}, R_2^{iso} \leq \frac{3}{4}$, а в случае идеальной одноосной ориентации макромолекул — $R_1^{uni} = R_2^{uni} = 0$.

Для колебания симметрии Е на практике сложнее определить соотношения между компонентами тензора производной поляризуемости. Поэтому для определения степени ориентации макромолекул изотактического ПП более удобно использовать линии, отвечающие колебаниям симметрии А.

Для теоретического и экспериментального исследования зависимости деполаризационных отношений линий КР ПП от параметров ориентации $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$ была выбрана линия с максимумом около 841 см^{-1} , соответствующая суперпозиции маятниковых колебаний CH_2 и CH_3 групп и валентного колебания С-С связи [6] и имеющая симметрию А [7].

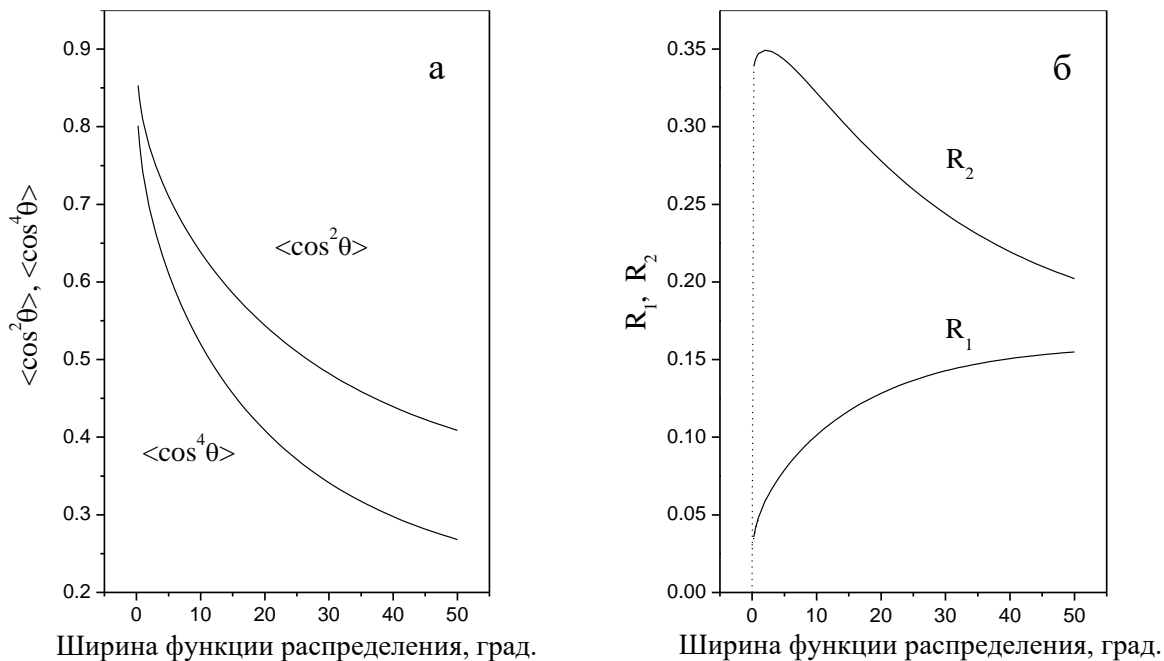


Рис. 1. Рассчитанные зависимости параметров ориентации макромолекул (а) и деполаризационных отношений линии КР с максимумом около 841 см^{-1} (б) от ширины функции распределения ориентации, описываемой функцией Лоренца

Эта линия отнесена к колебаниям макромолекул в спиральной конформации, локализованных в некристаллических областях ПП [7]. Деполаризационное отношение этой линии в спектре КР изотропного изотактического ПП составляет 0.16, что хорошо согласуется со значением этого отношения для смектической фазы изотактического ПП [8]. По значению деполаризационного отношения этой линии для случая изотропного образца было рассчитано соотношение между компонентами тензора производной поляризуемости $r = -9.62$. При втором корне r уравнения (7) при подстановке в формулы (4) и (5) экспериментальных значений деполаризационных отношений этой линии значения $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$ не принадлежали интервалу $[0;1]$.

Для изучения качественной зависимости деполаризационных отношений линии с максимумом около 841 см^{-1} от степени одноосной молекулярной ориентации было проведено моделирование, при котором функция распределения ориентации макромолекул описывалась функцией Лоренца с максимумом при $\theta = 0^\circ$. Изменение степени одноосной молекулярной ориентации моделировалось изменением ширины функции Лоренца.

С помощью формул (3)-(5) были рассчитаны зависимости $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$ (рис. 1а), деполаризационных отношений R_1 и R_2 (рис. 1б) линии с максимумом около 841 см^{-1} от значения ширины функции распределения. Как видно из рис. 1б, зависимость R_1 от степени молекулярной ориентации является монотонной, а зависимость для R_2 – немонотонна. При

приближении ширины функции распределения к нулю происходит уменьшение значения деполаризационного отношения R_2 . Напомним, что в случае идеальной одноосной ориентации макромолекул $R_1^{uni} = R_2^{uni} = 0$.

Несмотря на немонотонную зависимость R_2 от степени молекулярной ориентации, деполаризационные отношения R_1 и R_2 однозначным образом связаны с параметрами ориентации $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$, что позволяет по значениям R_1 и R_2 оценить ориентацию макромолекул в спиральной конформации, локализованных в некристаллических областях ПП.

На рис. 2–5 представлены поляризованные спектры КР изотактического ПП в области валентных колебаний С-С связи, CH_2 и CH_3 групп и деформационных колебаний CH_2 и CH_3 групп. Спектры записывались при параллельных и скрещенных направлениях поляризации лазерного и рассеянного излучения. Установка для записи спектров КР включала монохроматор Renishaw 2000, He-Ne лазер, охлаждаемый многоканальный детектор. Спектры записаны со спектральным разрешением 4 см^{-1} при возбуждении длиной волны 632.8 нм в геометрии “рассеяние назад”. Мощность лазерного излучения на образце составляла 2 мВт. Возбуждающее и рассеянное излучение фокусировалось микрообъективом с увеличением 50 и числовой апертурой 0.80.

В работе исследовались три образца изотактического ПП – изотропный и два ориентированных с кратностями растяжения λ_1 и λ_2 . Для ориентированных образцов точное определение кратности растяжения было затруднительно, так как они были подвергнуты малым степеням пластической деформации, при которых образец деформируется неоднородно и имеет как изотропные, так и ориентированные участки. Однако для одного из образцов степень деформации была более высокой, чем для другого: $\lambda_2 > \lambda_1$. Из литературы известно, что увеличение кратности растяжения образца ПП приводит к увеличению степени одноосной молекулярной ориентации вдоль направления растяжения. Изменение интенсивностей линий в спектрах КР ориентированных образцов (рис. 2–5) также указывало на то, что степень ориентации макромолекул в образце с кратностью растяжения λ_2 была более высокой, чем для образца с кратностью растяжения λ_1 . Этот вывод был сделан при сравнении спектров КР исследуемых образцов и спектров КР пленок изотактического ПП, растянутых до высоких кратностей растяжения [9].

В таблице приведены экспериментальные значения деполаризационных отношений линии с максимумом около 841 см^{-1} и рассчитанные значения параметров ориентации молекул в спиральной конформации в некристаллических областях. Видно, что R_1 уменьшается с увеличением степени деформации образца, что соответствует результатам расчета (рис. 1б). Экспериментальное значение R_2 сначала уменьшается, а потом

увеличивается, в то время как проведенное моделирование предсказывает сначала увеличение, а потом уменьшение этого значения.

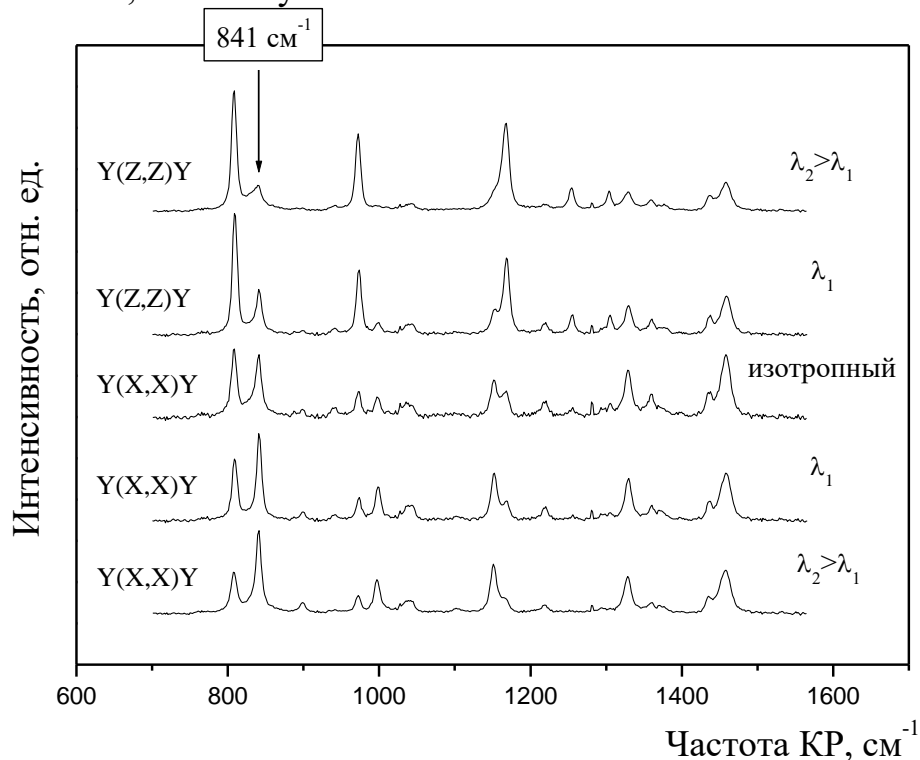


Рис. 2. Спектры КР изотактического ПП в области валентных колебаний С-С связи и деформационных колебаний CH_2 и CH_3 групп. Направления поляризации лазерного и рассеянного излучения параллельны

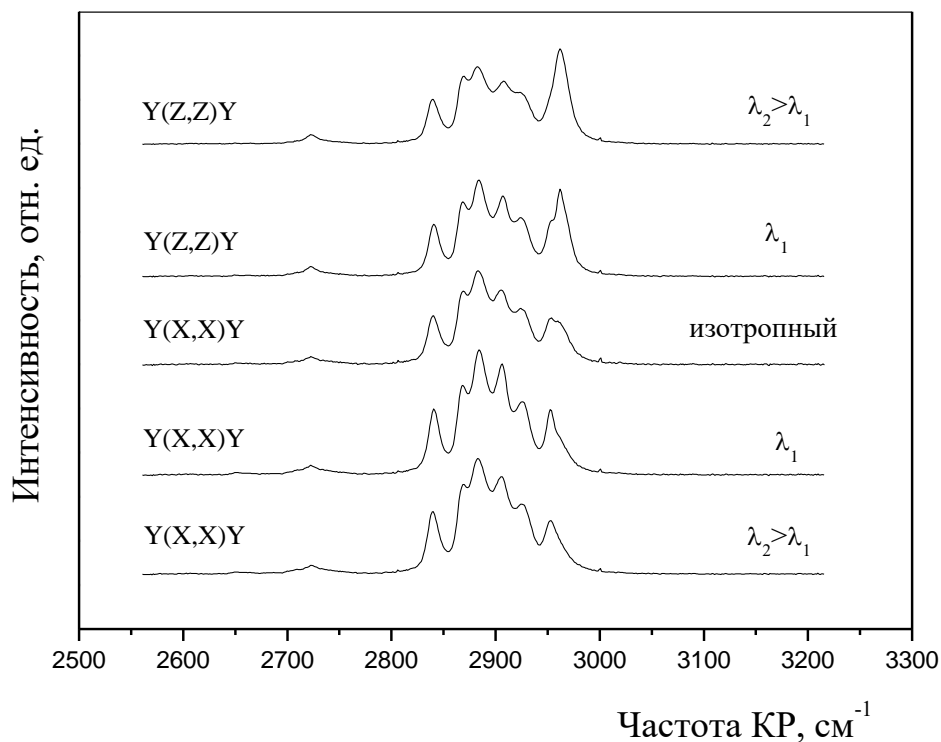


Рис. 3. Спектры КР изотактического ПП в области валентных колебаний CH_2 и CH_3 групп. Направления поляризации лазерного и рассеянного излучения параллельны

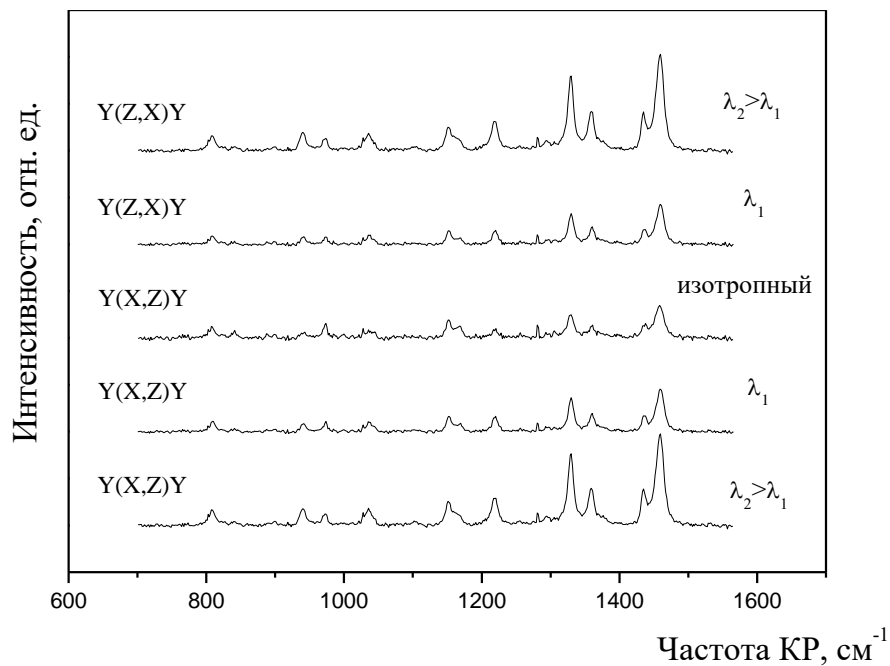


Рис. 4. Спектры КР изотактического ПП в области валентных колебаний С-С связи и деформационных колебаний CH_2 и CH_3 групп. Направления поляризации лазерного и рассеянного излучения перпендикулярны

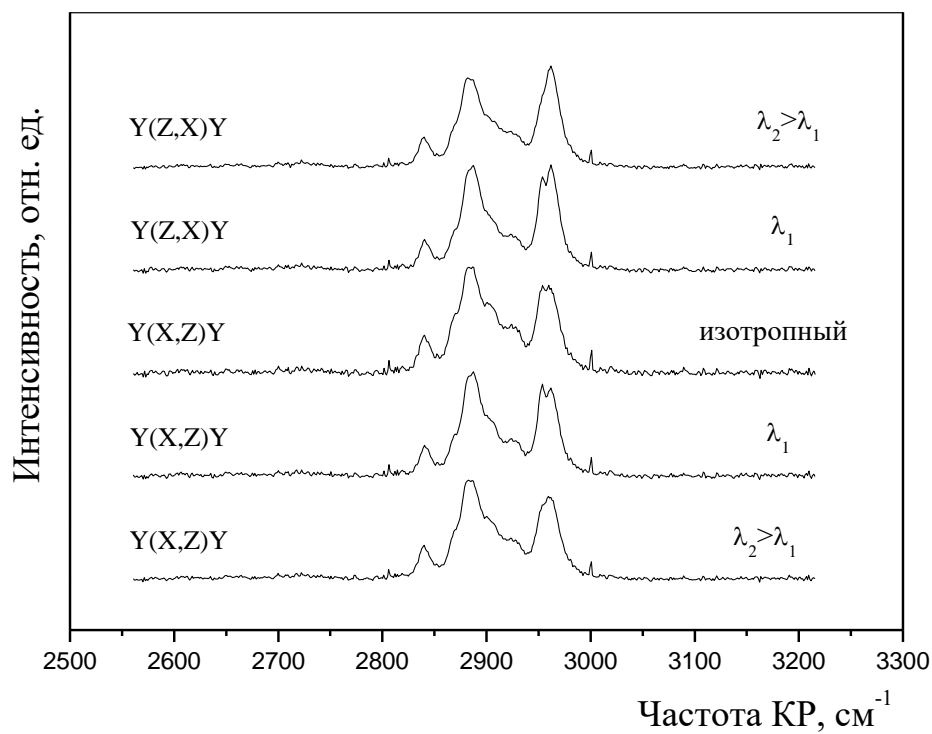


Рис. 5. Спектры КР изотактического ПП в области валентных колебаний CH_2 и CH_3 групп. Направления поляризации лазерного и рассеянного излучения перпендикулярны

Деполяризационные отношения линии с максимумом около 841 см⁻¹ и рассчитанные значения параметров ориентации макромолекул

R^{iso}	$r = \frac{a}{b}$	λ_1				$\lambda_2 > \lambda_1$			
		R_1	R_2	$\langle \cos^2 \theta \rangle$	$\langle \cos^4 \theta \rangle$	R_1	R_2	$\langle \cos^2 \theta \rangle$	$\langle \cos^4 \theta \rangle$
0.16	-9.62	0.04	0.07	0.56	0.51	0.06	0.41	0.79	0.71

По-видимому, это несовпадение объясняется тем, что характер изменения ориентационного порядка макромолекул в области небольших пластических деформаций сложнее, чем при постепенном увеличении степени молекулярной ориентации. Однако рассчитанные значения параметров ориентации макромолекул $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$ возрастают с увеличением степени деформации образца.

Интенсивности других линий в спектре КР изотактического ПП также претерпевают значительные и монотонные изменения при увеличении степени одноосной деформации образца (рис. 2–5). Однако их анализ выходит за рамки данной работы.

Таким образом, в данной работе показано, что измерение деполяризационных отношений линий КР симметрии А позволяет определять параметры ориентации макромолекул $\langle \cos^2 \theta \rangle$ и $\langle \cos^4 \theta \rangle$ одноосно ориентированного изотактического ПП.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (N 09-02-00587-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bower D.I. // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 1976. Т. 9, № 18. С. 3275.
2. Николаева Г.Ю. *et al.* // Высокомолек. соед. 1998. Т. 40Б, № 10. С. 1695.
3. Сагитова Е.А. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2008.
4. Fraser G.V. *et al.* // Spectrochim. Acta. 1973. Т. 29А, № 7. С. 1525.
5. Chalmers J.M. *et al.* // J. Raman Spectrosc. 1991. Т. 22, № 11. С. 613.
6. Snyder R.G., Schachtschneider J.H. // Spectrochim. Acta. 1964. Т. 20, N5. С.853.
7. Nielsen A.S., Batchelder D.N., Pyrz R. // Polymer. 2002. V.43, N 9. P. 2671.
8. Vasko P.D., Koenig J.L. // Macromolecules 1970. V.3, N 5. P. 597.
9. Sagitova E.A. *et al.* // Laser Physics. 2008. V.18, N 7. P. 868.

УДК 541(64+66):539(25+26)

М. П. Соколова, С. В. Бронников, Т. Е. Суханова

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ ПОЛИРОТАКСАНОВ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРА И МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА

Методом рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии исследованы супрамолекулярные комплексы включения – полиротаксаны на основе дибензо-24-краун-8-эфира и полидиметилсилоксана, модифицированного концевыми эпокси-группами. Определено влияние молярного соотношения компонентов и молекулярной массы линейного полимера на структуру и морфологию комплексов.

Полиротаксаны (ПР) представляют собой супрамолекулярные комплексы включения (СМКВ), образующиеся посредством специфических нековалентных взаимодействий между компонентами [1; 2]. Основными структурными единицами ПР являются макроциклы («хозяин») последовательно нанизанные на линейную полимерную цепь, выполняющую роль «гостя». ПР вызывают большой интерес исследователей ввиду их потенциального применения в качестве, например, регулируемых молекулярных переключателей [2; 3], ион-селективных сенсоров и мембран [4], подложек для получения силикатных материалов, размеры пор которых зависят от рН среды [5], лекарственных средств [6] и т. п.

В литературе имеются многочисленные сведения о СМКВ, в которых роль «хозяев» выполняют краун-эфиры (КЭ) [7–9] – макроциклы синтетического происхождения, которые состоят из чередующихся этиленовых мостиков и атомов кислорода. По своей форме их молекулы напоминают корону. Сравнительно недавно, КЭ стали использоваться для получения ПР [10–12]. Имеются сведения о ПР, образованными КЭ и линейными полимерами, такими, как полистирол, полиэфир и полиуретан. Показано, что физико-химические свойства ПР (растворимость, термические и механические характеристики) значительно отличаются от свойств исходных компонентов [10–12].

В данной работе исследованы структурные и морфологические характеристики ПР на основе дибензо-24-краун-8-эфира (ДБКЭ) и модифицированного концевыми эпокси-группами полидиметилсилоксана (ПДМСЭ) различной молекулярной массы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема синтеза ПР на основе ДБКЭ и ПДМСЭ представлена на рис. 1. ПР с молекулярной массой ПДМСЭ $M_n = 1250, 2100$ и 3310 (ПР-1000, ПР-2000 и ПР-3000) получали смешением насыщенных растворов КЭ в хлороформе с ПДМСЭ и последующей стабилизацией структуры путем

реакции концевых эпоксидных групп с 4-аминофенилтрифенилметаном (АФТФМ) в течение 72 ч. Далее смесь перемешивали в течение 24 ч при 100°C, осаждали в метаноле, затем фильтровали, промывали в диэтиловом эфире и в хлороформе и высушивали до постоянной массы. Строение полученных комплексов включения было подтверждено с использованием ¹H-ЯМР-спектроскопии.

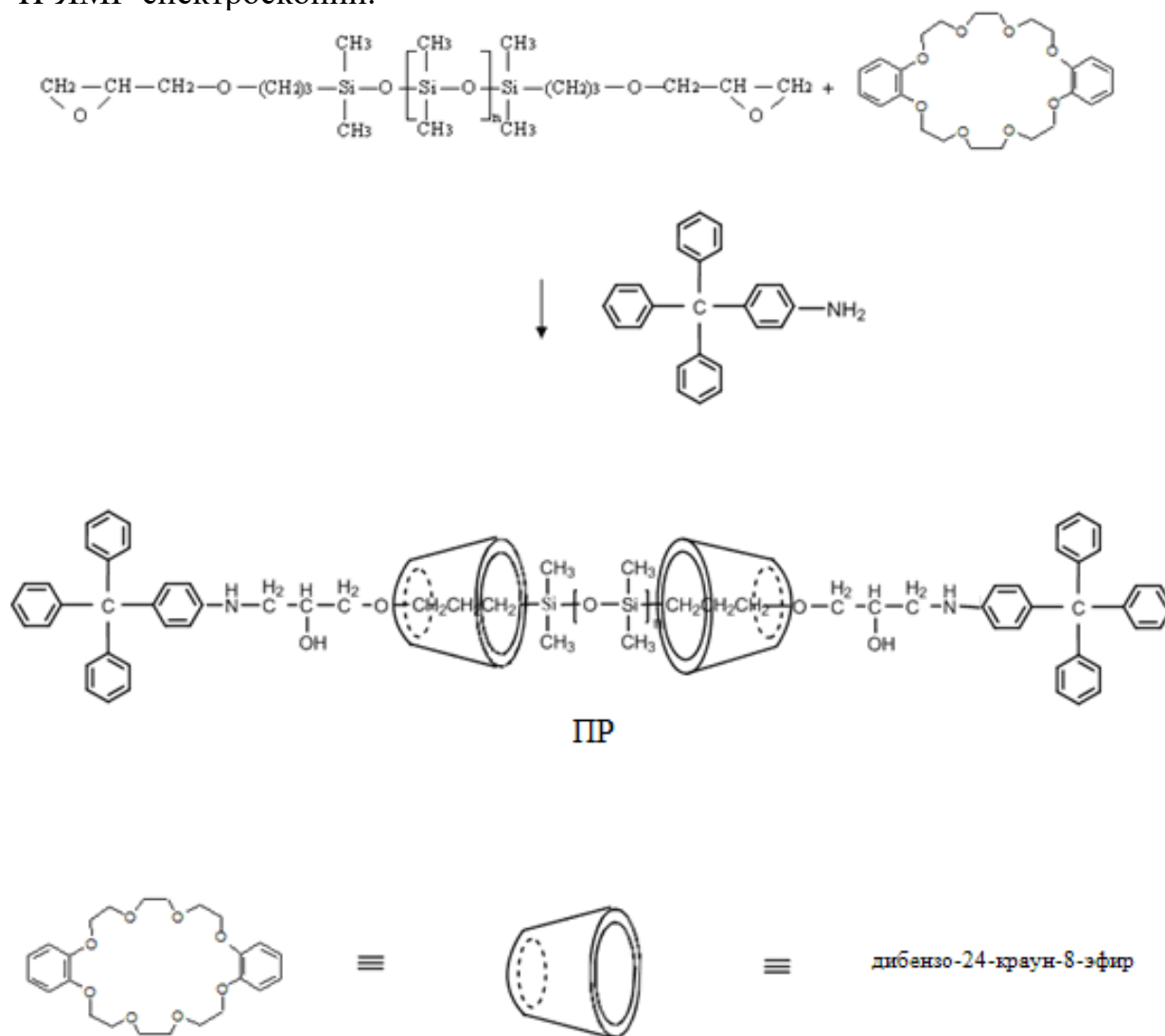


Рис. 1. Схема структуры ПР на основе ДБКЭ и ПДМСЭ

Рентгенографические исследования ДБКЭ и ПР проводили на дифрактометре Seifert XRD 3003 TT (GE, Германия) в области углов рассеяния $2\theta=2-30^\circ$ с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения с использованием первичного монохроматора. Морфологические исследования проводили на растровом электронном микроскопе MINI-SEM-V (Akashi, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее с использованием структурных методов нами были исследованы ПР, образующиеся при нанизывании β - и γ -циклодекстринов

(β -ЦД и γ -ЦД) на ПДМСЭ различной молекулярной массы [13–16]. Установлено, что в случае использования в качестве «хозяина» β -ЦД увеличение молекулярной массы ПДМСЭ от $M_n = 1250$ до 3300 уменьшает вероятность образования кристаллических частиц ПР правильной геометрической формы. Напротив, в случае комплекса на основе γ -ЦД, увеличение M_n от 1250 до 2100 приводит к формированию более крупных и совершенных кристаллических частиц ПР в форме кубов и тетрагональных параллелепипедов. Рентгенографические исследования показали, что ПР на основе ЦД и ПДМСЭ представляют собой кристаллические вещества, структура которых отлична от структуры исходных компонентов. Характерной особенностью ПР являлась колончатая структура молекулярных ожерелий, наличие которой подтверждалось характеристическими пиками при $2\theta \approx 7-12^\circ$ на дифрактограммах.

В данной работе для установления влияния природы макроциклов на структуру и морфологию формирующихся комплексов нами исследованы ПР на основе ДБКЭ и ПДМСЭ с $M_n = 1250, 2100$ и 3310.

Структурные особенности комплексов и исходных компонентов изучали методом рентгено-структурного анализа (РСА). На рис. 2 представлены дифрактограммы гидратированных образцов ДБКЭ (кривая 1), ПР-2000 (кривая 2), ПР-3000 (кривая 3). Рассчитанные значения межплоскостных расстояний d приведены в таблице.

Все исследованные системы представляют собой высоко кристаллические вещества. Сравнение дифрактограмм на рис. 2 и значений межплоскостных расстояний d для ПР-1000, ПР-2000 и ПР-3000 (табл.) показывает, что кристаллическая структура синтезированных ПР одинакова и отлична от структуры исходного ДБКЭ (кривая 1, рис. 2). Наличие ряда рефлексов при $2\theta = 9.9, 19.9, 20.6, 21.1, 22.8, 25.4, 26.2, 27.2^\circ$ (рис. 2), характерных для ДБКЭ, на дифрактограммах ПР свидетельствует о том, что исследованные образцы ПР-1000, ПР-2000 и ПР-3000 представляют собой смесь кристаллов ПР и связанного ДБКЭ.

Сопоставление полученных рентгеновских данных для ПР с ранее полученными данными [13–15] дает возможность предположить, что исходные гидратированные комплексы включения имеют «колончатую» структуру молекулярных ожерелий, для которой характеристическими являются пики при $2\theta \approx 12.5^\circ$ ($d \approx 6.25 \text{ \AA}$) и $2\theta \approx 16.5^\circ$ ($d \approx 6.25 \text{ \AA}$) на дифрактограммах.

На рис. 3 представлены электронные микрофотографии исходного ДБКЭ (рис. 6, *a-b*) и синтезированных ПР (рис. 6, *в-e*). Видно, что ДБКЭ представляет собой совокупность кристаллических агрегатов стержнеподобной формы, размеры которых изменяются в широких пределах: от 0.066 мм до 0.21 мм. Напротив, кристаллические образования комплексов ПР-1000 (рис. 6, *в*) и ПР-2000 (рис. 6, *г*) состоят из более

тонких агрегатов в виде столбчатых кристаллов с заостренными концами, в то время как в случае ПР-3000 наблюдаются столбчатые кристаллы в виде шестигранных призм с плоскими торцами. Толщина кристаллов варьирует от 2.2 до 27.8 мкм.

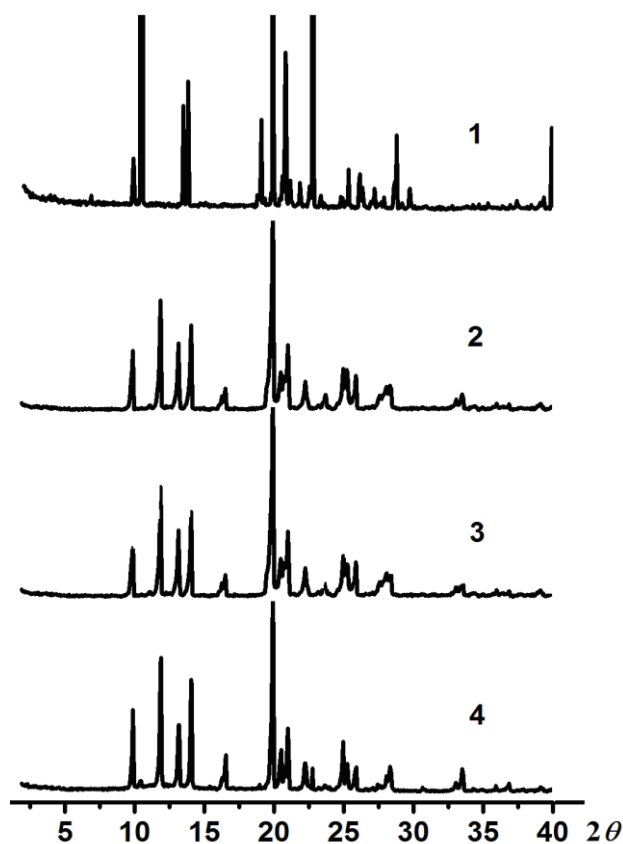


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ДБКЭ (1), ПР-1000 (2), ПР-2000 (3), ПР-3000 (4); представленные в виде зависимости интенсивности I (произв. ед.) от угла рассеяния 2θ (град.)

Межплоскостные расстояния для образцов БКЭ и ПР

Образец	$d, \text{Å}$											
ДБКЭ	8.93	8.40	6.55	6.39	4.65	4.46	4.30	4.27	4.20	4.06	3.94	3.90
	3.51	3.40	3.38	3.28	3.11	3.10	3.00	2.26				
ПР-1000	8.85	7.38	6.66	6.24	5.40	5.33	4.43	4.31	4.21	3.98	3.73	3.55
	3.51	3.42	3.28	3.21	3.16	3.14	2.70	2.66	2.49	2.43	2.29	
ПР-2000	8.89	7.41	6.69	6.25	5.40	5.34	4.43	4.32	4.26	4.21	3.98	3.74
	3.55	3.51	3.43	3.28	3.22	3.17	3.14	2.70	2.66	2.49	2.43	2.30
ПР-3000	8.88	7.39	6.67	6.25	5.40	5.33	4.44	4.31	4.26	4.21	3.98	3.89
	3.55	3.51	3.43	3.28	3.24	3.16	3.14	2.70	2.67	2.49	2.43	2.29

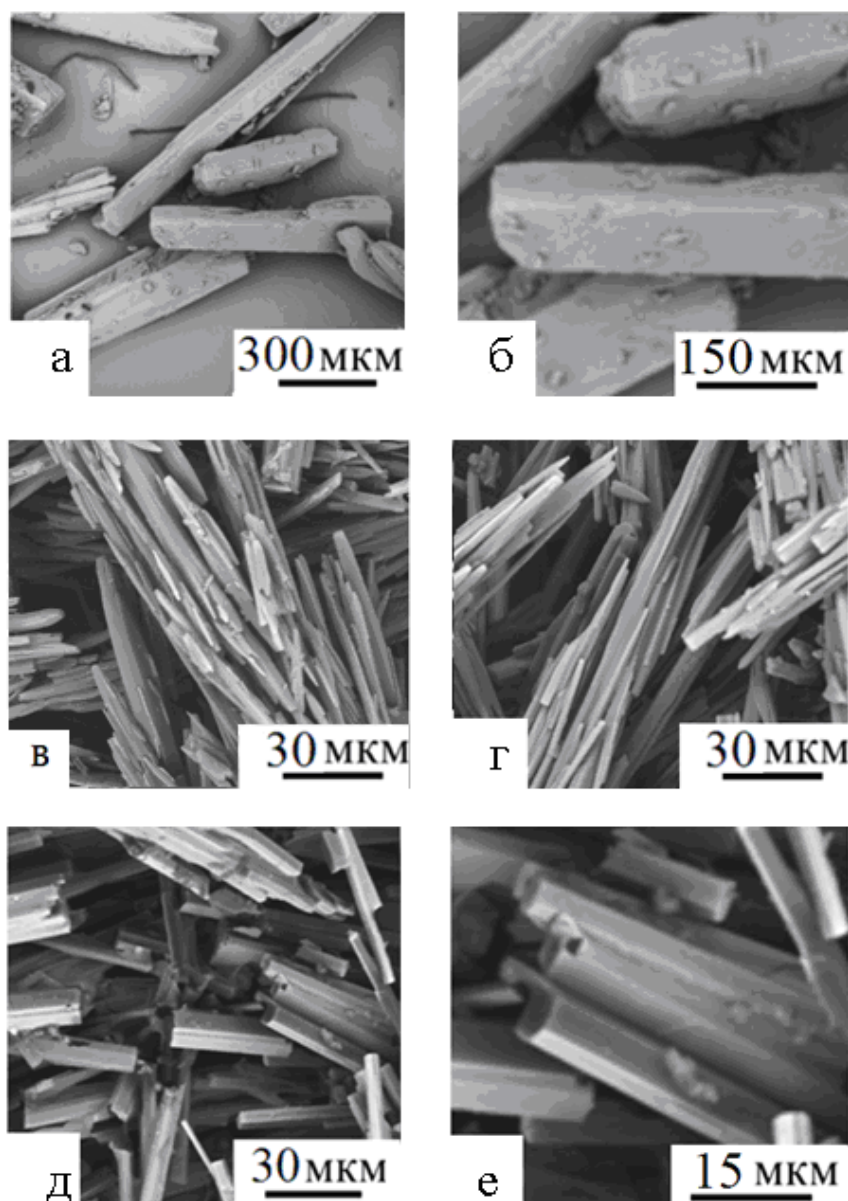


Рис. 3. Электронные микрофотографии ДБКЭ (а, б), ПР-1000 (в), ПР-2000 (г), ПР-3000 (д, е)

Таким образом, показано, что ПР представляют собой кристаллические вещества, отличающиеся типом кристаллической решетки от исходного ДБКЭ. Характерной особенностью исследованных в работе ПР, является формирование колончатой структуры молекулярных ожерелий. Изменение молярного соотношения ДБКЭ/ПДМСЭ и молекулярная масса ПДМСЭ приводит к формированию ПР с различной морфологией.

Авторы выражают благодарность д-ру М. Пинтяла (M. Pinteala) и д-ру В. Харабаджу (V. Harabagiu) из Института макромолекулярной химии им. Петру Пони Румынской академии г. Яссы (Румыния) за предоставленные для исследования образцы полиротаксанов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шилл Г. Катенаны, ротаксаны и узлы. М., 1973. 112 с.
2. Панова И.Г., Топчиева И.Н. // Усп. химии. 2001. Т. 70, № 1. С. 28.
3. Balzani V., Gumez-Lipez M., Stoddart J.F. // Acc. Chem. Res. 1998. V. 31. P. 405.
4. Gutsche C.D. // Acc. Chem. Res. 1983. V. 6. P. 161.
5. Han B.H., Antonietti M. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 3477.
6. Ооюа Т., Eguchi M., Ozaki A. et al. // Int. J. Pharm. 2002. V. 242. P. 47.
7. Huang F., Gibson H.W. // Progr. Polym. Sci. 2005. V. 30, № 10. P. 982.
8. Huang F., Zakharov L.N., Rheingold A.L., Jones J.W., Gibson H.W. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 2003. V. 3. P. 2122.
9. Allwood B.L., Spencer N, Shahriari-Zavareh H, Stoddart JF, Williams DJ. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. V. 6. P. 1064.
10. Shen Y.X., Xie D., Gibson H.W. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 537.
11. Gibson H.W., Liu S., Lecavalier P., Wu C., Shen Y.X. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 852.
12. Gibson H.W., Liu S. // Macromol. Symp. 1996. V. 102. P. 55.
13. Суханова Т.Е., Бронников С.В., Григорьев А.И., Губанова Г.Н., Перминова М.П., Marangoci N., Pinteala M., Harabagiu V., Simionescu B.C. // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, № 7. С. 1141.
14. Суханова Т.Е., Соколова М.П., Бронников С.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81, N 12. С. 2034.
15. Marangoci N., Farcas A., Harabagiu V. Simionescu B.C., Sukhanova T., Bronnikov S., Grigoryev A., Gubanova G., Perminova M., Perichaud A. // High Perform. Polym. 2008. V. 20. P. 251.
16. Marangoci N., Farcas A., Pinteala M., Harabagiu V., Simionescu B.C. Sukhanova T., Perminova M., Grigoriev A., Gubanova G., Bronnikov S. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2009. V. 63, N3-4. P. 355.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РАСТВОРОВ ПОЛИ-2-ВИНИЛПИРИДИНА В ПРОДОЛЬНОМ ПОТОКЕ

Исследована динамика полуразбавленных растворов поли-2-винилпиридина, содержащих кислоту при воздействии продольного гидродинамического поля. Обнаружено, что при повышении концентрации кислоты в растворе область перехода макромолекул в развернутое состояние смещается в сторону больших градиентов скорости.

Воздействие интенсивного продольного гидродинамического поля на разбавленные растворы гибкоцепных полимеров вызывает большие деформации макромолекулярных клубков вплоть до их перехода в практически полностью развернутое состояние. К настоящему времени достаточно хорошо изучены процессы перехода незаряженных макромолекул в развернутое состояние при элонгационном течении разбавленных и полуразбавленных растворов [1; 2]. Экспериментальные данные по исследованию динамики полиэлектролитных растворов отсутствуют.

В данной работе изучена динамика полуразбавленных подкисленных растворов поли-2-винилпиридина (П-2-ВП) в продольном гидродинамическом поле. В исследованиях использовали нефракционированный П-2-ВП, полученный радикальной полимеризацией мономера ВП. Средняя молекулярная масса полимера была определена на основании измерений характеристической вязкости в ДМФА при 25⁰С, оказавшейся равной 226 см³/г. Расчеты по формуле $[\eta] = 1.47 \cdot 10^{-2} M^{0.67}$ [3] дали $M = 1.77 \cdot 10^6$.

Концентрация полимера в водных растворах ПВП варьировалась от $5 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ г/см³, а концентрация HCl – от $8 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ г/см³ (таблица). Поскольку для всех исследованных концентраций растворов $[\eta]^* \cdot C > 1$, по критерию Дебая они соответствуют области полуразбавленных растворов. (Здесь $[\eta]^* = (\eta - \eta_0) / \eta_0 C$), где η – вязкость раствора, η_0 – вязкость растворителя).

Полиэлектролитные свойства растворов П-2-ВП подтверждают данные на рис.1, где представлены зависимости $\eta_{уд}/C$ от $C_{П-2-ВП}$ при различном содержании кислоты в растворе. Видно, что с увеличением концентрации кислоты значение $\eta_{уд}/C$ падает, что свидетельствует об уменьшении размеров клубков вследствие экранирования электростатического взаимодействия.

Исследования динамики растворов в продольном потоке проводили на установке, описанной в работе [1]. Принцип ее действия аналогичен предложенному Франком–Келлером методу генерирования продольного

гидродинамического поля в зазоре между соосными капиллярами. При всасывании раствора в капилляры вдоль их оси при некотором критическом значении градиента скорости потока $g_{кр}$ возникает оптически анизотропная область в виде тонкого светящегося шнура.

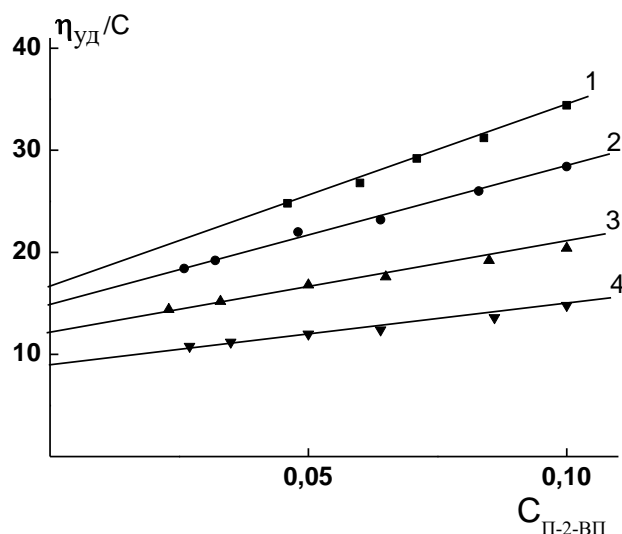


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов П-2-ВП при содержании HCl: 0.08×10^{-2} (1), 0.16×10^{-2} (2), 0.24×10^{-2} (3) и 0.30×10^{-2} г/см³

Градиент скорости продольного течения раствора в зазоре между соосными капиллярами рассчитывали как

$$g = \frac{Q}{\pi r^2 (l/2)}, \quad (1)$$

где Q – объемный расход жидкости через один капилляр, r – радиус капилляров, l – расстояние между их торцевыми поверхностями. Возникающее ДЛП определяли по формуле

$$\Delta n = \frac{\lambda \delta}{2\pi d}, \quad (2)$$

где λ – длина световой волны, δ – разность фаз обыкновенной и необыкновенной волн, распространяющихся вдоль диаметра шнура, d – его диаметр.

Среднюю степень развернутости макромолекул $\langle \beta \rangle = (\langle h^2 \rangle^{1/2})/L$ оценивали по величине приведенного ДЛП $\Delta n/\Delta n_\infty$. Здесь \mathbf{h} – вектор, соединяющий концы цепи, L – контурная длина цепи, Δn_∞ – предельно возможное ДЛП для используемой концентрации раствора [4]:

$$\Delta n_\infty = \frac{2\pi}{9} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \times [(\alpha_1 - \alpha_2)_t + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}] N \quad (3)$$

n – показатель преломления раствора, N – число сегментов в единице объема, $(\alpha_1 - \alpha_2)_e = 312 \times 10^{-25}$ см³ – собственная анизотропия сегмента.

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_{fs} = \frac{(n_p^2 - n_s^2)}{4\pi n_s} (L_2 - L_1) \frac{M_N}{\rho N_A} - \quad (4)$$

анизотропия микроформы сегмента; n_p и n_s – показатели преломления полимера и растворителя соответственно, $(L_2 - L_1)$ и M_N – функция осевого

отношения сегмента и его молекулярная масса, ρ – плотность полимера, N_A – число Авогадро.

Согласно работам [4; 5] в отсутствии эффекта макроформы сегмента величины $\Delta n/\Delta n_\infty$ и β связаны соотношением

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_\infty} = \frac{1}{\langle \beta \rangle^2} \left[1 - \frac{3\beta}{L^{-1}(\beta)} \right] (\langle \beta_x^2 \rangle - \langle \beta_y^2 \rangle), \quad (5)$$

где $L^{-1}(\beta)$ – обратная функция Ланжевена. $\langle \beta_i^2 \rangle$ – средние квадраты проекций вектора β на направление i , x – главное направление растяжения, y – направление, перпендикулярное x и лежащее в плоскости наблюдения. При $\beta > 1/3$, когда $\beta_x^2 \gg \beta_y^2$, справедлива приближенная формула

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_\infty} = \frac{3}{5} \left[\langle \beta \rangle^2 + \frac{(\langle \beta \rangle^2)^2}{3} + \frac{(\langle \beta \rangle^2)^3}{3} + \dots \right] \quad (6)$$

При расчете Δn_∞ для растворов П-2-ВП в воде число мономеров в сегменте полагали равным 7,9. Тогда $M_N = 837$ г/моль, $(L_2 - L_1) = 6$. Плотность полимера $\rho = 1,17$ г/см³ [3]. Величина, рассчитанная по формуле (4), составляла 147×10^{-25} см³. Найденное таким образом эффективное значение анизотропии сегмента $[(\alpha_1 - \alpha_2)_e + (\alpha_1 - \alpha_2)_{fs}]$ П-2-ВП в воде оказалось равным 165×10^{-25} см³.

Результаты исследования воздействия продольного гидродинамического поля на растворы ПВП представлены на рис. 2 в виде зависимости $\Delta n/\Delta n_\infty$ от градиента скорости g . Видно, что чем ниже концентрация полимера в растворе, тем более высоки значения $\Delta n/\Delta n_\infty$. Для раствора с концентрацией 5×10^{-4} г/см³ отношение $\Delta n/\Delta n_\infty$ достигает 0,65, чему соответствует степень развернутости 0,9. При концентрации $0,4 \times 10^{-3}$ г/см³ максимально достигнутое значение $\Delta n/\Delta n_\infty$ равно 0,1, что соответствует степени развернутости 0,4. Эти результаты свидетельствуют о сильном деформационном воздействии гидродинамического поля, близкого к продольному, на макромолекулярные клубки П-2-ВП. Снижение максимального значения $\Delta n/\Delta n_\infty$ с повышением концентрации ПВП в растворе может быть объяснено влиянием частично развернутых цепей на структуру самого гидродинамического поля. Это влияние может проявиться в отклонениях от продольного течения, что и должно привести к менее эффективному разворачиванию макромолекул.

На рис.3 приведены градиентные зависимости приведенного ДЛП исследованных растворов при различном содержании кислоты. Специфика растворов П-2-ВП как полиэлектролита проявляется в том, что при увеличении концентрации кислоты (в изученном диапазоне) уменьшаются максимально достигнутые значения $\Delta n/\Delta n_\infty$. При этом область перехода цепей в развернутое состояние, а следовательно, и величина критического градиента скорости $g_{кр}$ смещаются в сторону больших градиентов скорости (таблица).

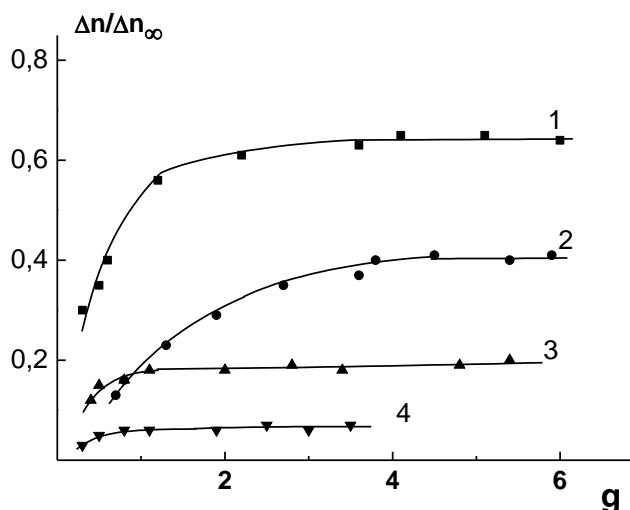


Рис. 2. Зависимость приведенного ДЛП от градиента скорости $g \times 10^3 (\text{с}^{-1})$ для водных растворов П-2-ВП, содержащих кислоту ($C_{\text{HCl}} = 0.08 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$). $C_{\text{ПВП}} = 0.05 \times 10^{-2}$ (1), 0.1×10^{-2} (2), 0.2×10^{-2} (3), $0.4 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (4)

Величину $g_{\text{кр}}$ определяли как такой градиент, при котором уверенно регистрируется появление шнура двулучепреломления в зазоре между соосными капиллярами. Поскольку при $g = g_{\text{кр}}$ средняя степень развернутости макромолекул далека от единицы, они не могут существенно влиять на структуру поля.

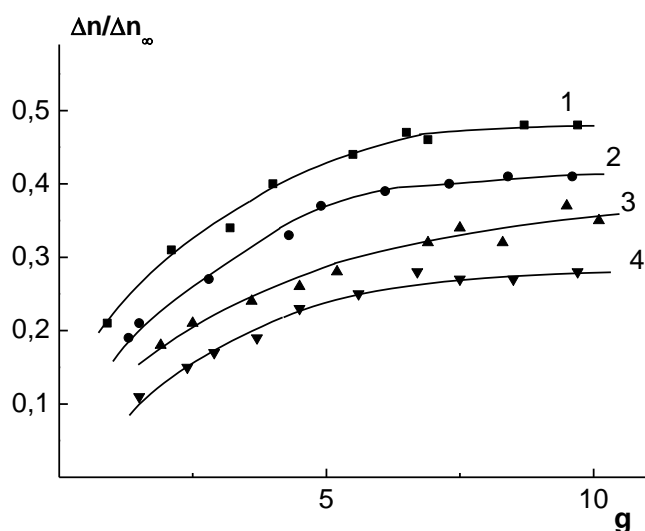


Рис. 3. Зависимость приведенного ДЛП от градиента скорости $g \times 10^3 (\text{с}^{-1})$ для водных растворов П-2-ВП. $C_{\text{ПВП}} = 0.1 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$. $C_{\text{HCl}} = 0.08 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (1), $0.16 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (2), $0.25 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (3), $0.30 \times 10^{-2} \text{ г/см}^3$ (4)

Значения $g_{\text{кр}}$, соответствующие разным содержаниям полимера и кислоты в растворе приведены в таблице. Чем выше концентрация полимера в растворе, тем ниже $g_{\text{кр}}$. Согласно теории динамики макромолекул в продольном потоке [6; 7] величина $g_{\text{кр}}$ связана со временем релаксации цепи как целого

$$\tau = \frac{M[\eta]\eta_0}{RT} \quad (7)$$

соотношением

$$g_{\text{кр}} \cdot \tau = \frac{1}{2}, \quad (8)$$

где R – газовая постоянная.

Выражение (9) справедливо в случае растворов предельно низкой концентрации ($[\eta] \cdot C \ll 1$). Для растворов конечных концентраций, согласно Петерлину,

$$\tau = \frac{M(\eta - \eta_0)}{RTC}. \quad (9)$$

Уравнение (9) может быть получено из уравнения (7) заменой характеристической вязкости на приведенную ($[\eta]^* = (\eta - \eta_0) / \eta_0 C$) при сохранении неизменной вязкости среды.

Таким образом, при использовании формулы Петерлина учитываются эффекты межмолекулярных взаимодействий в полуразбавленном растворе, но полагается, что макромолекулярные клубки деформируются в среде с вязкостью, равной вязкости растворителя. Корректность такого учета концентрационных эффектов не очевидна. Поэтому вопрос о возможности применения формулы Петерлина для оценки критических условий разворачивания макромолекул в широком интервале концентраций может быть решен только экспериментально.

Были измерены приведенные вязкости растворов и по формулам (8) и (9) рассчитаны ожидаемые значения $g_{кр}$. Сопоставляя определенные из опыта и рассчитанные значения $g_{кр}$, нетрудно убедиться, что они хорошо согласуются друг с другом. Некоторое расхождение $g_{кр. \text{эксп}}$ и $g_{кр. \text{расч}}$ имеет место для раствора самой низкой концентрации, что, возможно, обусловлено недостаточной точностью оценки $g_{кр. \text{эксп}}$. Повышение концентрации кислоты в растворе уменьшает как $g_{кр. \text{расч}}$ так и $g_{кр. \text{эксп}}$. Полученные результаты свидетельствуют о правомерности использования формулы Петерлина для оценки критического градиента скорости водных растворов П-2ВП в широком диапазоне концентраций.

Характеристики исследованных растворов и результаты экспериментов

$C_{II} \cdot 10^{-2}, \text{ г/см}^3$	$C_{HCl} \cdot 10^{-2}, \text{ г/см}^3$	$[\eta]^* \cdot C$	$g_{кр. \text{эксп}}, \text{ с}^{-1}$	$\tau_{\text{эксп}} \cdot 10^{-3}, \text{ с}$	$\tau_{\text{расч}} \cdot 10^{-3}, \text{ с}$	$g_{кр. \text{расч}}, \text{ с}^{-1}$
0.05	0.08	1.5	327	1.5	2.1	230
0.1	0.08	4.0	165	3.0	2.9	170
0.1	0.16	2.5	301	1.7	1.8	280
0.1	0.24	1.9	375	1.3	1.4	360
0.1	0.30	1.6	560	0.9	1.2	420
0.2	0.08	15.5	85	5.9	5.6	88
0.4	0.08	75.6	36	14.1	13.7	40

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank F.C., Keller A., Mackley M.R. // Polymer. 1971. V.12, N 6. P.463.
2. Brestkin Yu.V. // Acta Polymerica. 1987. B.38, №8. P.470.
3. Shiziuo Arichi // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1966. V.39. P.35.
4. Peterlin A. // Polymer. 1961. V.2, N3. P.257.
5. Peterlin A. // Ann. Rev. Fluid Mech. 1976. V.8. P.35.
6. De Gennes P.G. // J.Chem. Phys. 1974. V.60, N12. P.5030.
7. Бресткин Ю.В. Готлиб Ю.Я., Клушин Л.И. // Высокомолек. соед. 1989. Т.31А, №6. С.1143.

В. А. Рыжов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ КОЛЛЕКТИВНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Изучены изменения в ИК и Раман спектрах ПММА при его пластификации на частотах проявления коллективных колебательных возбуждений так называемого «бозонного пика». Обсуждается роль внутри- и межцепных взаимодействий в формировании этого спектрального признака твердотельного поведения полимера.

Коллективные (коррелированные) колебательные возбуждения в полимерах в настоящее время широко изучаются с помощью низкочастотной ИК и Раман спектроскопии. При этом основное внимание уделяется так называемому бозонному пику (БП), характеризующему такие возбуждения [1; 2]. Наличие БП считается признаком твердотельного поведения системы, поскольку он появляется в ИК и Раман спектрах при температуре, предсказываемой моделью связанных мод теории стеклования, как критическая – T_c [3]. По величине и физическому смыслу T_c близка к температуре перехода «жидкость–жидкость» $T_{LL} \approx 1.2 T_g$ согласно Бойеру [4].

Происхождение БП связывают с существованием среднего порядка, фракталами, а также с локализованными на неоднородностях структуры колебательными возбуждениями [5-7]. Согласно [5-7] динамический корреляционный размер L колеблющейся единицы, ответственной за БП в Раман спектре,

$$L \approx C_t / \nu_{БП} \approx (1 \div 5) \text{ nm}, \quad (1)$$

где C_t – поперечная скорость звука, а $\nu_{БП}$ – частота максимума БП.

С другой стороны, экспериментально установлено [8], что при всех температурах в интервале от T_{LL} до T_g и от T_g до T_β релаксационная динамика в гибкоцепных полимерах контролируется кинетически независимым (β -процесс) или межмолекулярно-кооперированным (α -процесс вблизи T_g) сегментальным движением. И в этом широком температурном интервале единицей конформационной подвижности служит участок цепи, соизмеримый со статистическим сегментом полимера, который тоже отражает динамическую коррелированность соседних звеньев в макромолекуле.

В настоящее время связь между коллективными колебательными возбуждениями и релаксационными процессами в полимере общепризнанна [9–11]. Так, в работе [11] в опытах с олигомерами ПММА показано, что линейный размер области коллективных колебательных

возбуждений в полимерной цепи, соизмерим с величиной её статистического сегмента. Эти исследования выявили роль **внутримолекулярной кооперированности** (коррелированности) таких возбуждений в полимере и прямо свидетельствовали об их генетической связи с сегментальной релаксационной динамикой.

Однако сегментальная динамика, особенно вблизи T_g , по стерическим соображениям невозможна без вовлечения в движение (**межмолекулярной кооперации**) сегментов соседних цепей. К тому же поперечный размер кооперативно перестраиваемой области в гибкоцепных полимерах, как правило, тоже сравним с длиной статистического сегмента. Всё это ставит вопрос о роли межмолекулярного (межцепного) механизма формирования БП.

В данной работе исследование проводилось с использованием пластификации: введения в полимер – ПММА – молекул с близким параметром растворимости – дибутилфталата (ДБФ), уменьшающего кооперативный характер движения сегментов соседних цепей вследствие ослабления межцепных взаимодействий, вплоть до независимого движения сегментов при концентрации ДБФ в 23 вес.% [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленочные образцы пластифицированного ПММА были приготовлены отливкой на стекло раствора полимера и ДБФ в смеси толуол–диоксан–дихлорэтан–ацетон. Использовался ПММА со среднечисловым молекулярным весом $M_n \approx 500\ 000$ g/mol. Исследовались непластифицированный ПММА и его композиции с 9, 17 и 23 вес.% ДБФ.

Для записи ДИК спектров использовались образцы в виде пленок толщиной 100–200 μm , а для получения Раман спектров – образцы тех же составов, изготовленные в виде параллелепипедов с полированными гранями размером 40 x 10 x 10 mm^3 . Все измерения проводились при 293 К. Поглощение самим пластификатором не искажало ДИК спектров, поскольку было пренебрежимо малым. Техника и условия регистрации ДИК спектров были те же, что и в работе [11].

Раман спектры записаны на двойном монохроматоре Ramalog-5 по 90° схеме рассеяния и были получены с помощью аргонового лазера с мощностью в линии 488 nm порядка 0.1W. Спектральная ширина щели составляла 2 cm^{-1} . Спектры интенсивности рассеяния $I(\nu)$, усредненные по десяти сканированиям в области 5–120 cm^{-1} , нормировались с учетом спектральной функции прибора. Расчет низкочастотных Раман спектров, исходя из полученных экспериментальных спектров, проводился путем преобразования последних по формуле, широко используемой в литературе [12; 13]:

$$I_R(\nu) = I(\nu)[1 - \exp(-\hbar\nu/k_B T)] = I(\nu)[N(\nu) + 1]^{-1},$$

где $N(\nu) = [\exp(\hbar\nu/k_B T) - 1]^{-1}$ – Бозе–фактор.

Представление Раман спектра в координатах $I(\nu) / [N(\nu)+1]$ имеет то преимущество, что позволяет существенно уменьшить вклады упругой (Рэлеевской) и релаксационной компонент крыла рассеяния. Кроме того, пересчитанные спектры непосредственно сравнимы со спектрами диэлектрических потерь $\varepsilon''(\nu)$. А поскольку на низких частотах коэффициент поглощения $k(\nu)$ пропорционален величине $2\pi\nu\varepsilon''(\nu)$, спектру $I(\nu) / [N(\nu)+1]$ отвечает и ДИК спектр в координатах $k(\nu)/\nu$. Пересчитанные таким образом Раман и ДИК спектры могут быть корректно сопоставлены друг с другом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные в координатах $k(\nu)/\nu$ и $I(\nu)[N(\nu)+1]$ Раман и ДИК спектры пластифицированного ПММА приведены на рис. 1 и 2 соответственно. При сравнении видно их близкое подобие. По положению и форме они имеют типичный для низкочастотных спектров аморфных полимеров вид широкой асимметричной полосы с максимумом при $\sim 95 \text{ cm}^{-1}$ и перегибом (изломом) на её низкочастотном крыле в области $15 \div 20 \text{ cm}^{-1}$.

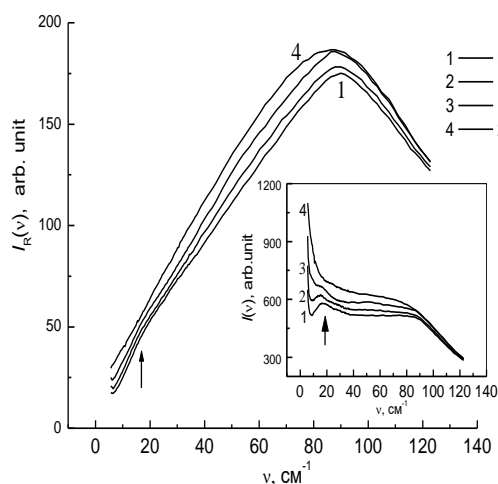


Рис. 1. Приведенные $I_R(\nu)$ Раман спектры пластифицированного ПММА. На вставке показаны экспериментальные $I(\nu)$ спектры

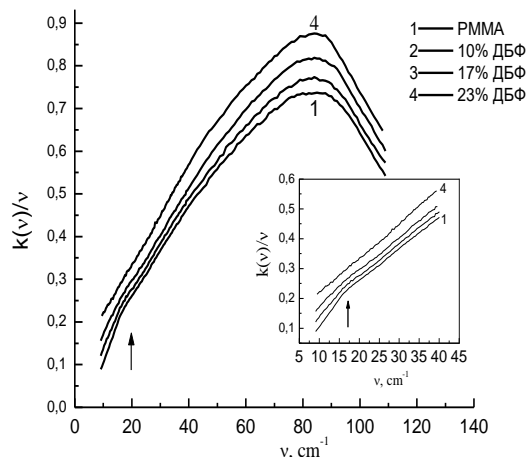


Рис. 2. Приведенные $k(\nu)/\nu$ ДИК спектры пластифицированного ПММА. На вставке показаны начальные участки этих спектров в увеличенном масштабе

Стрелками на рис. 1 и 2 показано положение бозонного пика в Раман и ДИК спектрах

На основании проведенных ранее исследований ДИК спектров низкомолекулярных веществ и полимеров полосу при $\sim 95 \text{ cm}^{-1}$ можно отнести к поглощению Поли [2; 14], т. е. к либрационному движению (вращательным колебаниям) мономерных звеньев в макромолекулах ПММА. Заметное уширение полосы и низкочастотный сдвиг, по-видимому, вызваны увеличением амплитуды и ангармоничности

либрационных колебаний из-за ослабления межцепных взаимодействий при пластификации.

Другая особенность ДИК и Раман спектров – излом на низкочастотном крыле либрационной полосы. Именно ему соответствует БП в экспериментальном $I(\nu)$ Раман спектре ПММА (см. вставку на рис. 1). Найденная в работе [11] зависимость частоты максимума БП (положения излома в приведенных спектрах) от длины цепи позволяет связать поглощение (рассеяние) на частоте БП с коррелированной либрацией на участке полимерной цепи, соизмеримом со статистическим сегментом, т. е. способном к независимой переориентации.

Релаксационная подвижность, обусловленная переориентацией макромолекул, проявляется в спектрах на частотах ниже БП [15]. Эта релаксационная составляющая спектра в основном обусловлена β -процессом. Её интенсивность растет с температурой быстрее, чем Бозе-фактор, и при T_c полностью перекрывает собой БП в исходном и излом в приведенном спектре (см. вставки на рис. 1 и 2), свидетельствуя о переходе системы к жидкоподобному состоянию [13; 16]. Поэтому наличие БП в спектре и считается признаком застеклованности структуры, в которой преобладающим типом низкочастотного атомного (или молекулярного) движения является колебание, а не релаксация.

Как видно из рис. 1 и 2, наиболее существенные изменения в изученных спектрах при пластификации ПММА идут именно на частотах проявления БП. Здесь растет релаксационная составляющая и постепенно исчезает характерный минимум, отмечающий переход от релаксационного вклада к колебательному. В результате при 23 вес.% пластификатора в образце БП (и излом) перестают проявляться в спектрах.

Для количественного описания наблюдаемых изменений в низкочастотных спектрах ПММА при пластификации был использован критерий Соколова и др., позволяющий оценить релаксационный вклад в спектры по величине отношения интенсивности на частоте БП к интенсивности в минимуме (при $\sim 10 \text{ см}^{-1}$) спектральной кривой $R = I_{\text{БП}}/I_{\text{min}}$ [13]. Это отношение оказалось связанным с хрупкостью системы $m = -d(\log \langle \tau \rangle) / d(T_g/T)$, т. е. скоростью падения среднего релаксационного времени $\langle \tau \rangle$ с ростом температуры. Чем больше параметр m , тем меньше R , существеннее релаксационный вклад по сравнению с БП и тем жидкоподобнее система.

Зависимость параметра R (и таким образом, m) от температуры представлена на рис. 3, построенном по данным работ [12; 17]. В температурном интервале от 293 К до $T_g + 70^\circ$ (см. вставку на рис. 3) экспериментальные точки удовлетворительно описываются зависимостью параметра m от T с помощью уравнения Фалчера-Фогеля-Таммана $\tau = \tau_0 \cdot \exp(D \cdot T_0) / (T - T_0)$ с типичными для ПММА значениями $\tau_0 \approx 10^{-13}$ сек,

$T_0 \approx 300$ К и $D = 4$ [18], отражая уменьшение параметра R и, таким образом, увеличение релаксационной составляющей в спектрах с ростом T .

Такая же картина наблюдается при пластификации полимера. Из представленной на вставке к рис. 3 зависимости параметра R , найденного из низкочастотных спектров пластифицированного ПММА, в функции содержания пластификатора видно, что экспериментальные точки ложатся фактически на график изменения параметра R с температурой. Причём величина отношения $R = I_{\text{БП}} / I_{\text{min}}$ в спектре образца с 23 вес.% ДБФ при 293К соответствует параметру R в спектре непластифицированного ПММА, нагретого до ~ 420 К – температуре, близкой к T_{LL} (по Бойеру) и T_c .

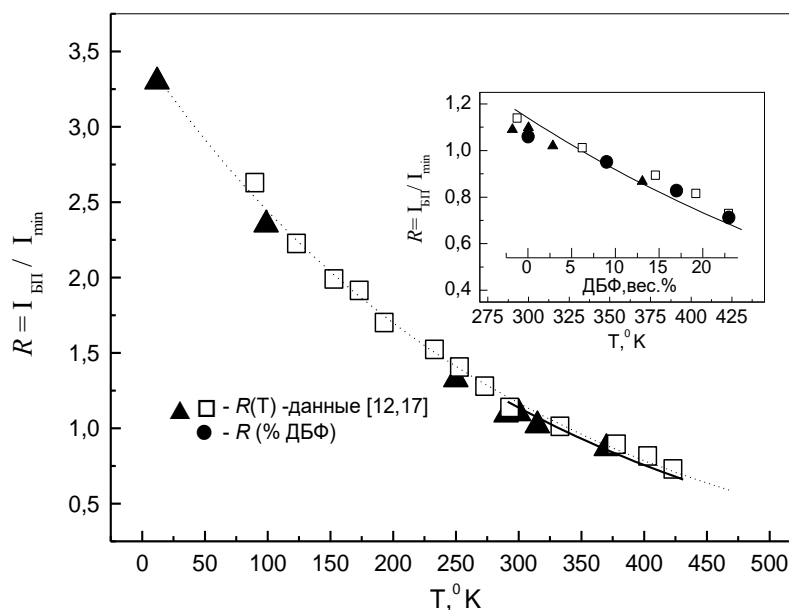


Рис. 3. Зависимости параметра R от температуры и от концентрации ДБФ в ПММА. На вставке эти зависимости в увеличенном масштабе. Сплошная линия - расчёт; пунктирная - гид для глаз.

в модели связанных мод, равной для ПММА ~ 435 К [19].

Сопоставим эти данные с изменениями релаксационной динамики, вызванными повышением температуры или пластификацией. По данным ДСК, как уже отмечалось [8], пластификация, нарушающая межцепные взаимодействия, приводит при содержании ДБФ в 23 вес.% к снижению температуры стеклования T_g до T_β и активационного объёма (V_g) до объёма статистического сегмента (V_s). Параметр кооперативности $Z = V_g / V_s$ становится равным 1, т. е. уменьшается в 3 раза по сравнению с ПММА.

Модель связанных мод теории стеклования также предсказывает для многих стеклующихся веществ, включающих, кроме полимеров, малые молекулы, ионные и ковалентные тела, переход от твердотельного поведения к жидкоподобному и межмолекулярную (межцепную для полимеров) “раскооперацию” $V_{Tg} / V_c \approx [(T_c - T_0) / (T_g - T_0)]^2$ в 3–4 раза при T_c [20]. Т. е. при T_c и T_{LL} , как и при 23 вес.% ДБФ в ПММА в нашем случае, в результате ослабления межмолекулярных контактов соседних цепей сегментальная

динамика становится квазинезависимой. В этих условиях она реализуется по механизму β -процесса аррениусовского типа, когда кинетической единицей движения становится участок цепи с числом мономерных звеньев, достаточным для осуществления конформационной подвижности в цепи [8].

Именно с β -процессом связывают избыточную плотность колебательных состояний в области частот ниже БП, проявление которого в ДИК и Раман спектрах отмечает, таким образом, возникновение при T_c новых типично твердотельных движений – коррелированных колебательных возбуждений. Когда охватываемый актом этого движения участок цепи становится достаточным для его переориентации, последний приобретает статус β -релаксатора – кинетической единицы β -процесса, контролирующего в дальнейшем уже в застеклованном полимере локальную сегментальную динамику макромолекул.

Такой сценарий подтверждают ДИК спектры [11]. Пик поглощения на частоте БП присутствует только в ДИК спектрах тех олигомеров ПММА, чьи цепи достигают длины сегмента, способного ориентироваться независимо. Протяженность такой корреляционной структуры в ПММА, очевидно, не превышает 5–6 мономерных звеньев, поскольку последующее удлинение цепи практически не сказывается на спектральных параметрах БП.

Все эти данные свидетельствуют о важной роли внутрицепной кооперативности в низкоэнергетических возбуждениях, ответственных за БП. Коллективное движение ближайших соседних мономерных звеньев в цепи возникает в полимере вблизи T_c , обеспечивая конформационную подвижность цепей вплоть до T_β и сохраняется, судя по наличию БП в спектрах, как колебательное движение даже при гелиевых температурах [12; 17].

В то же время, как показывают результаты настоящего исследования, вариация размеров корреляционной области в зависимости от уровня *межцепной* кооперативности: её увеличение в 3 раза с понижением температуры до T_g или такое же её уменьшение при пластификации, влияют на БП лишь в меру изменения энергии межмолекулярных (межцепных) взаимодействий, но не в соответствии с соотношением (1), сдвигая БП всего на 3–4 cm^{-1} . Основной температурный и пластификационный эффект касается интенсивности низкочастотного крыла БП в ДИК спектрах и квазиупругой компоненты в спектрах рассеяния, представляющих релаксационный вклад, пропорциональный числу β -релаксаторов [16].

Итак, из анализа ДИК и Раман спектров пластифицированного ПММА следует, что в проявлении коллективных колебательных (по-видимому, либрационных) возбуждений, ответственных за БП, важную роль играют не только резонансные, но и релаксационные процессы. Первые определяют частотное положение БП, характеризуя главным

образом внутрицепные взаимодействия; вторые – интенсивность его низкочастотного крыла, зависящую от уровня взаимодействий межцепных. Соотношение этих вкладов и определяет общий контур спектра на частотах проявления БП.

Проведенное исследование позволило показать эквивалентность влияния пластификации и повышения температуры на низкочастотные ДИК и Раман спектры и проследить, как по мере усиления межмолекулярных (межцепных) взаимодействий происходит постепенный переход от релаксационного к колебательному типу движения на частоте БП. Его появление в спектрах означает, что в системе на коротких временах и малых масштабах сформировался корреляционный сегмент – новая кинетически независимая единица колебательного движения – первый признак стеклования полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П. // УФН. 1993. Т.163. С.119.
2. Johary G.P. // J. of Non-Cryst. Solids. 2002. V. 307-310. P. 114.
3. Gotze W., Sjogren L. // Rep. Prog. Phys. 1992. V. 55. P. 241.
4. Boyer R.F., Miller R.L. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 365.
5. Martin A.J., Brenig W. // Phys. Status Solidi. 1974. V. 64. P. 163.
6. Mermet A., Surovtsev V.N., Duval E., Jal J., Dupuy-Philos J., Dianous A. // Europhys. Lett. 1996. V. 36. P. 277.
7. Малиновский В.К. // ФТТ. 1999. Т. 41. С. 805.
8. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров. Л., 1990. С.255
9. Schober H.R. // J. Phys.: Cond. Matter. 2004. V. 16. P. 52695.
10. Ngai B.K. // J. Non-Cryst. Solids. 2007. V. 353. P. 4237.
11. Рыжов В.А. // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 2229.
12. Novikov V.N., Sokolov A.P., Stube B., Surovtsev N.V., Duval E., Mermet A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 1057.
13. Sokolov A.P., Kisliuk A., Quitmann D., Kudlik A., Rossler E. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 172-174. P. 139.
14. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // Adv. Pol. Sci. 1994. V. 114. P. 43.
15. Рыжов В.А. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2009. Вып. 15. С.44.
16. Малиновский В.К., Новиков В.Н., Соколов А.П. // ФХС. 1996. Т.22. С.204.
17. Surovtsev N.V., Achibat T., Duval E., Mermet A., Novikov V.N. // J. Phys.: Cond. Matter. 1995. V.7. P. 8077.
18. Bohmer R., Ngai K.L., Angell C.A. // J. Chem. Phys. 1993. V.99. P.4201.
19. Bergman R., Alvarez F., Alegria A., Colmenero J. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 7546.
20. Novikov V.N., Sokolov A.P. // Phys. Rev. 2003. V. E 67. P. 031507.

М. А. Макарова, Ж. А. Внутских, В. В. Терешатов, В. Н. Стрельников,
В. Ю. Сеничев

Институт технической химии Уральского отделения РАН

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО И УПРУГОГО ПОВЕДЕНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИН НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ОЛИГОЭФИРДИИЗОЦИАНАТОВ

Представлены результаты исследования термического и упругого поведения гетерогенных пластифицированных полиэфируретанмочевин с разнородными гибкими сегментами, соединенными уретанмочевинными жесткими блоками. Показано, что структурная организация, термические и упругие свойства материалов этого типа зависят как от состава гибких сегментов, так и от влияния пластификаторов на растворимость жестких блоков в гибкой фазе полимера.

Одним из перспективных направлений регулирования структуры и свойств полиуретановых эластомеров, состоящих из чередующихся гибких и жестких блоков разного химического строения и полярности, является использование для их синтеза смесей олигодиизоцианатов [1; 2].

Эффективным способом управления свойствами сегментированных полиуретанмочевин (СПУМ) является также их физическая модификация химически инертными жидкостями – пластификаторами [3]. Однако проблема пластификации этого класса материалов с разнородными гибкими сегментами пока мало разработана. Представления о пластификации полиуретанов основаны преимущественно на результатах исследования структуры и свойств эластомеров с гибкими блоками одинакового химического строения, разделенными жесткими блоками, образующимися в результате реакции диизоцианатов с низкомолекулярными диаминами или диолами [4].

Цель настоящей работы – выявление закономерностей влияния пластификаторов – акцепторов протонов – на термическое и упругое поведение полиуретанмочевины со смешанными полиэфирными гибкими сегментами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали влияние пластификаторов на структуру и свойства СПУМ со смешанными полипропиленоксидными и политетраметилен-оксидными гибкими сегментами с молекулярной массой $M \sim 1000$. Для синтеза СПУМ использовали смесь форполимеров с концевыми NCO-группами – олигопропиленоксиддиизоцианата и олиготетраметиленоксиддиизоцианата, полученных взаимодействием соответствующих олигоэфирдиолов с 2,4-толуилنديизоцианатом, взятым в двойном избытке. Смесью форполимеров отверждали в течение 3 суток при 80°C метилен-бис-

o-хлоранилином, предварительно растворенным в пластификаторах. Соотношение *NCO*- и *NH*₂-групп составляло 1.02.

В качестве пластификаторов – акцепторов протонов использовали дигексилфталат (ДГФ) и трибутилфосфат (ТБФ). Подробно методика изготовления образцов изложена в работе [1]. Объемную долю пластификаторов ϕ_1 варьировали в широких пределах.

Модуль упругости образцов определяли на универсальной испытательной машине «Instron 3365» на начальном линейном участке кривой растяжения при скорости деформирования $\nu=0.03 \text{ с}^{-1}$. Значения модуля упругости образцов определяли при одинаковом сдвиге по шкале температур от температуры стеклования их гибкой фазы T_g^s : $T - T_g^s=60^0 \text{ С}$, где T – температура испытаний. Из полученных данных построены зависимости модуля упругости от объемной доли пластификатора.

Молекулярную структуру СПУМ изучали методом ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре IFS 66/S фирмы «Bruker». Пленки эластомеров готовили без применения летучих растворителей путем отверждения реакционной смеси между стеклами, на которые помещали пленки фторопласта-4 толщиной 2×10^{-5} м. Предварительно было показано, что данный антиадгезив не влияет на исследуемую область спектра в интервале волновых чисел $\nu=1600\text{--}1760 \text{ см}^{-1}$, где проявляется поглощение валентных колебаний карбонила. Спектральные кривые нормировали по полосе поглощения при $\nu=1575 \text{ см}^{-1}$, появляющейся в спектре после реакции ароматического диамина и диизоцианата и выбранной в качестве внутреннего стандарта.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Качественный анализ ИК спектров пластифицированных ДЭГФ образцов СПУМ-1 с большим (0.7/0.3) и СПУМ-2 с меньшим (0.3/0.7) соотношением полипропиленоксидных и политетраметиленоксидных гибких сегментов показывает, что интенсивность полосы карбонильного поглощения при волновом числе $\nu=1638\text{--}1639 \text{ см}^{-1}$ самоассоциатов мочевинных групп, локализованных в жестких доменах, практически не изменяется и, следовательно, согласно работе [3] не изменяется содержание микродисперсной жесткой фазы в полимере (рис. 1 и 2).

Зависимость модуля упругости E пластифицированных образцов от объемной доли ДЭГФ прямолинейна (рис. 3 и 4) и большей частью обусловлена разрушением межцепных связей в гибкой фазе полимера и в меньшей степени «разбавлением» полимера жидкостью, что видно из сравнения ИК спектров карбонильного поглощения в гибкой фазе образцов с разным содержанием пластификатора (рис. 1 и 2). Повышается интенсивность полосы поглощения карбонила при $\nu=1715 \text{ см}^{-1}$ *NH*-групп,

связанных с группами – акцепторами протонов пластификатора в гибкой фазе полимера [3].

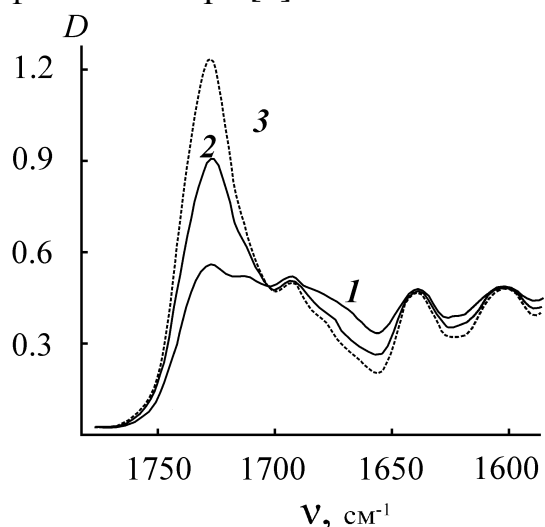


Рис. 1. ИК спектры валентных колебаний карбонила непластифицированных (1) и пластифицированных (2,3) образцов СПУМ-1: 2 – 20 и 3 – 30% об. ДГФ

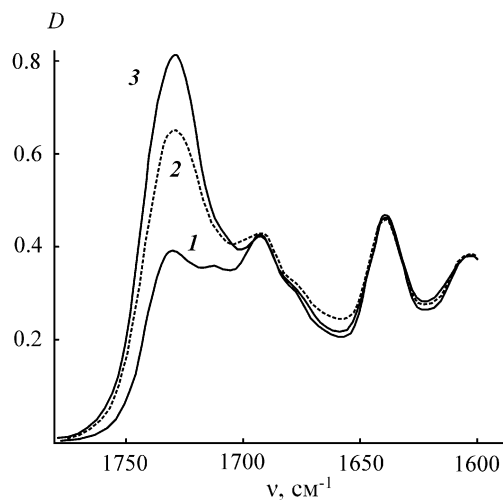


Рис. 2. ИК спектры валентных колебаний карбонила непластифицированных (1) и пластифицированных (2,3) образцов СПУМ-2: 2 – 20 и 3 – 30% об. ДГФ

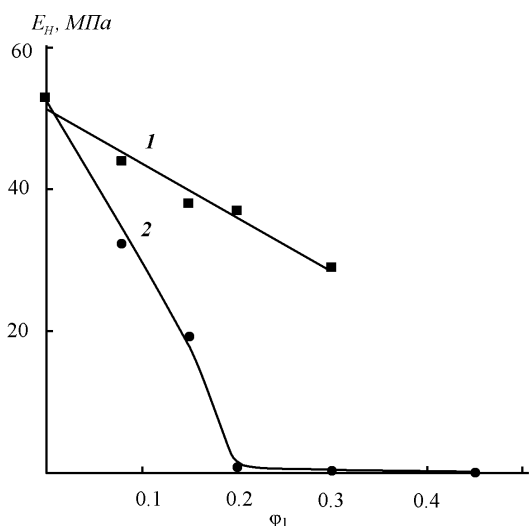


Рис. 3. Зависимость модуля упругости E СПУМ-1 от объемной доли φ_1 ДГФ (1) и ТБФ (2) в полимере

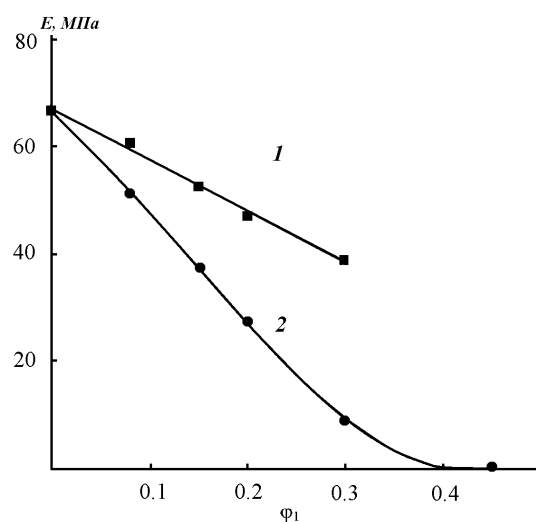


Рис. 4. Зависимость модуля упругости E СПУМ-2 от объемной доли φ_1 ДГФ (1) и ТБФ (2) в полимере

При пластификации СПУМ растворителем жестких блоков – ТБФ – разрушаются не только межцепные физические связи, но и уменьшается количество микродисперсной жесткой фазы – усиливающего наполнителя, что отчетливо видно по снижению оптической плотности полосы карбонильного поглощения при 1639 см^{-1} (рис. 5 и 6). Вследствие этого повышается интенсивность снижения модуля эластомера с увеличением содержания ТБФ. Причем наиболее сильный спад модуля наблюдается для материала СПУМ-1, в котором преобладают более полярные пропиленоксидные гибкие блоки (кривая 2, рис. 3). Причиной этого

является низкая степень микрофазового разделения полипропиленоксидных и уретанмочевинных блоков (в ~ 2.5 раза ниже, чем степень микрофазового разделения жестких блоков и политетраметиленоксидных гибких сегментов [3]).

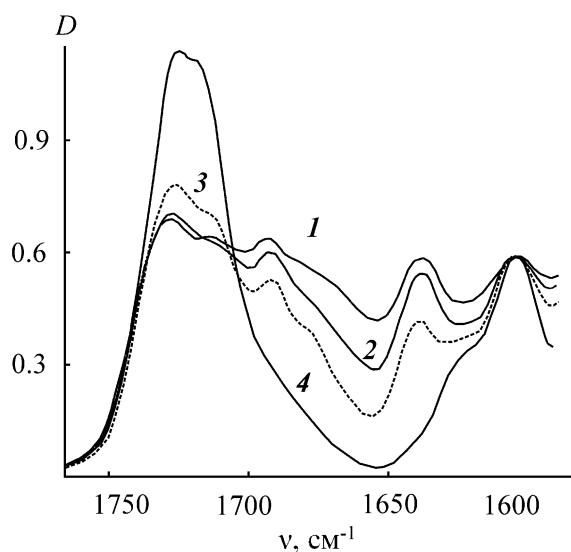


Рис. 5. ИК спектры валентных колебаний карбонила непластифицированных (1) образцов СПУМ-1 и пластифицированных 8 (2), 20 (3) и 45% об. (4) ТБФ

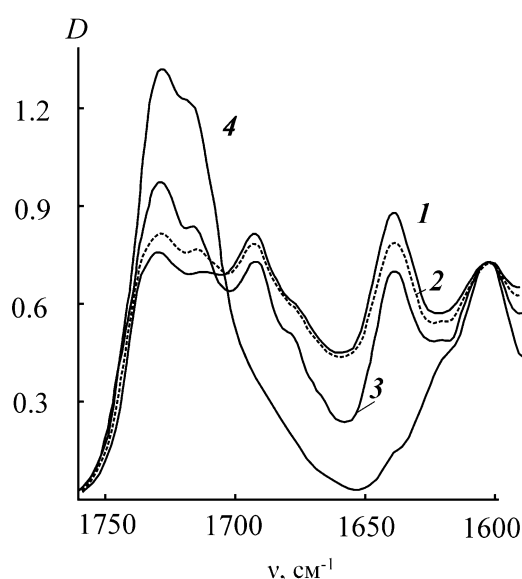


Рис. 6. ИК спектры валентных колебаний карбонила непластифицированных (1) образцов СПУМ-2 и пластифицированных 8 (2), 20 (3) и 45% об. (4) ТБФ

Интенсивное разрушение лабильных межцепных связей полярной гибкой фазы СПУМ-1 с растворенными в ней уретанмочевинными блоками и разрушение доменной структуры приводят к сильному спаду модуля эластомера уже при небольшом содержании ТБФ. При 45% пластификатора эластомер практически становится однофазным (рис. 5) и модуль снижается на 2 порядка (кивая 2, рис. 3).

Таким образом, изменение упругого поведения СЭ с разнородными гибкими блоками при их пластификации растворителем жестких блоков зависит от состава разнородных гибких сегментов разной полярности, определяющего их смешиваемость с жесткими боками.

При пластификации СЭ с разнородными гибкими сегментами, жидкостями, не влияющими на микрофазовое разделение или способствующими снижению растворимости жестких блоков в полимере («осадители» жестких боков), температура стеклования гибкой фазы материала T_g^s снижается сильнее, чем при пластификации эластомеров блочного строения растворителем жестких блоков. Например, при пластификации СПУМ-1 и СПУМ-2 ТБФ – растворителем жестких блоков с меньшей температурой стеклования $T_g = -132^\circ\text{C}$ (и меньшим молярным объемом) – температура стеклования гибкой фазы полимера T_g^s снижается менее интенсивно, чем при пластификации ДГФ с большей температурой стеклования ($T_g = -93^\circ\text{C}$) (рис. 7).

Причина этого явления – изменение состава гибкой фазы СПУМ при пластификации растворителем жестких блоков, а именно увеличение в ней содержания жестких блоков с высокой температурой стеклования, содержащих группы-доноры протонов (фактор, направленный на повышение температуры стеклования T_g^s). По той же причине оказывается, что образцы СЭ с большей температурой стеклования гибкой фазы имеют меньший модуль упругости (при пластификации растворителем жестких блоков в материале уменьшается

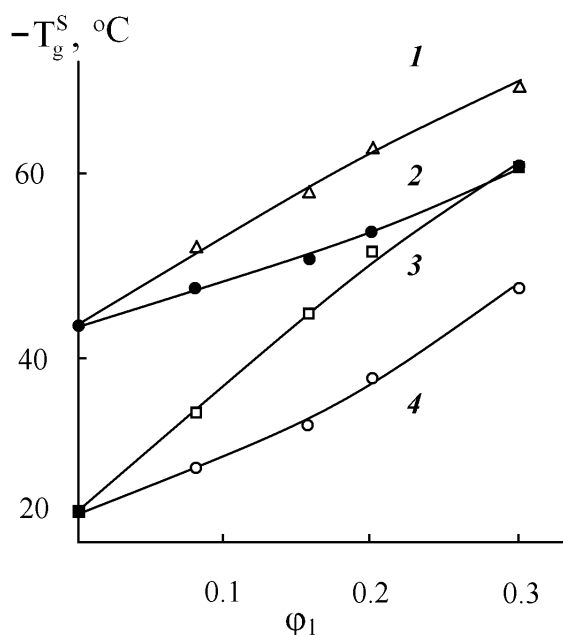


Рис. 7. Зависимость температуры стеклования гибкой фазы ($-T_g^s$) СПУМ-2 (1,2) и СПУМ-1 (3,4) от объемной доли ДГФ (1,3) и ТБФ (2,4)

количество усиливающего наполнителя). Наоборот, образцы с меньшей температурой стеклования T_g^s имеют больший модуль упругости.

Таким образом, разное влияние пластификаторов на смешение гибких и жестких блоков в полимере, приводящее к изменению химического строения гибкой фазы материала и содержания в нем усиливающего нанодисперсного наполнителя – доменов жестких блоков, приводит к закономерностям термического и упругого поведения полиуретан-мочевин, не укладывающихся в рамки традиционных представлений о пластификации полимеров [4]. Полученные данные имеют важное значение для управления свойствами этого типа материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 09-03-00147, 09-03-12043) и программы Отделения химии и наук о материалах РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур нового поколения» (проект «Молекулярный дизайн наноструктурированных полимерных систем с гибридной дисперсной фазой на основе олигомеров и их смесей»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терешатов В.В., Терешатова Э.Н., Макарова М.А., Терешатов С.В. // Высомолек. соед. А. 2002. Т.44, №3. С. 443–451.
2. Терешатов А.В., Федченко В.В., Терешатова Э.Н., Макарова М.А., Терешатов В.В. // Журнал прикладной химии. 2005. Т.78, вып. 9. С.1547–1550.
3. Handbook of plasticizers / G. Wypych (Editor). Toronto; New York, 2004.
4. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации. М., 1982.

А. Ю. Ярышева¹, В. В. Полянская¹, А. В. Большакова², Е. Г. Рухля²,
А. Л. Волынский², Н. Ф. Бакеев²

¹Московский педагогический государственный университет

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОВЯЗКИХ ЖИДКОСТЕЙ ИЗ ПОЛИМЕРОВ, ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА

Изучено деформирование ПЭТФ в высоковязкой адсорбционной среде ПЭГ 600. Показано, что вытяжка происходит по механизму классического крейзинга и не сопровождается падением пористости до высоких степеней вытяжки. Обнаружено, что влажность окружающей среды и степень вытяжки полимера влияют на пролонгированное выделение ПЭГ 600 из деформированных плёнок ПЭТФ, находящихся после вытяжки в свободном состоянии. Предложено объяснение полученных результатов.

Холодная вытяжка аморфных стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах (ААС) происходит по механизму классического крейзинга и сопровождается развитием специфической фибриллярно-пористой структуры [1–4]. Известно, что при этом ААС проникает в пористую структуру деформируемого полимера. Использование в качестве ААС жидкостей, имеющих различную адсорбционную активность и вязкость, позволило определить, как среда влияет на крейзообразование и механизм вытяжки [5]. Особый интерес представляет вытяжка полимеров в высоковязких нелетучих жидкостях, так как позволяет наблюдать кинетику миграции среды из объема пор, что даёт представление о стабильности таких систем и возможных структурных перестройках, происходящих со временем в крейзованной матрице [6; 7].

Основной причиной выделения жидкостей из объема пористых материалов на поверхность является их капиллярное поднятие. Однако для крейзованного полимера выделение жидкостей может осуществляться и по другой причине, связанной со спецификой фибриллярно-пористой структуры. Дело в том, что структура крейзов составлена из пустот, разделенных фибриллами ориентированного полимера, т. е. её можно представить как высокодисперсную коллоидную систему. Такая структура является термодинамически нестабильной и в условиях релаксации напряжения после вытяжки претерпевает структурные изменения, связанные с коагуляцией отдельных фибрилл. В результате этого происходит усадка полимера и жидкость выдавливается из объема крейзов [1–4].

Ранее для полиэтилентерефталата (ПЭТФ), деформированного в высоковязких средах, таких, как этиленгликоль, спиртово-водные

растворы этиленгликоля и глицерина [6; 7], полиэтиленгликоль м.м. 400 [8], было обнаружено пролонгированное выделение захваченной полимером жидкости в течение длительного времени (несколько лет). Однако следует отметить, что все эти жидкости являются гигроскопичными и способны сорбировать значительное количество воды. В связи с этим представляло интерес исследовать вытяжку полимера и пролонгированное выделение для еще более вязкой однокомпонентной ААС, а также рассмотреть возможность контролирования этого процесса, изменяя влажность окружающей среды.

В данной работе исследовали крейзинг ПЭТФ в высоковязкой среде полиэтиленгликоля м.м. 600 (ПЭГ 600) и его пролонгированное выделение из плёнок, находящихся после деформации в свободном состоянии в условиях разной влажности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили плёнки аморфного стеклообразного неориентированного ПЭТФ толщиной 100 мкм. Образцы в виде двусторонних лопаток с размерами рабочей части 20x40 и 6,15x20 мм деформировали со скоростью растяжения 2,6 мм/мин в среде ПЭГ 600 (фирма "Loba Chemie") до разных степеней вытяжки. Затем образцы освобождали из зажимов растягивающего устройства, удаляли остатки жидкости с поверхности плёнок и определяли изменение их массы со временем. Количество жидкой среды, содержащейся в деформированных образцах, оценивали как величину, отнесенную к исходной массе полимера M_0 , т. е. как $(M_t - M_0)/M_0$, где M_t – вес деформированного полимера со средой в определённое время после вытяжки. Количество жидкости, выделяющейся со временем из образцов ПЭТФ, находили как отношение $\Delta m_t/m_0$, где Δm_t – количество ПЭГ, выделившееся из образцов за определённое время, а m_0 – количество ПЭГ, захваченного в процессе вытяжки. Пористость деформированного полимера W рассчитывали по изменению геометрических размеров и выражали как отношение приращения объёма образца в процессе вытяжки ΔV к общему объёму V_t . Кондиционирование образцов осуществляли в эксикаторах с влажностью среды 0, 84 и 100%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим, как выглядит структура ПЭТФ, деформированного в высоковязкой нелетучей жидкости (ПЭГ 600) и находящегося после этого в условиях комнатной влажности в свободном состоянии. С помощью сканирующей электронной микроскопии были исследованы сколы плёнок в направлении, параллельном оси вытяжки. Микрофотография ПЭТФ, деформированного на 100 % в ПЭГ 600, приведена на рис. 1а. Здесь же представлена микрофотография ПЭТФ 100% степени вытяжки в типичной

ААС – водном растворе этанола (рис. 1б). Поскольку электронно-микроскопическое исследование подразумевает наличие высокого вакуума, образцы, деформированные в летучих жидкостях, предварительно сушили в изометрических условиях. Удаление жидкой среды, как известно [1–4], сопровождается значительными изменениями в фибриллярно-пористой структуре полимера, вследствие коагуляции фибрилл образуются тяжи, соединяющие противоположные стенки крейзов и пустоты между ними.

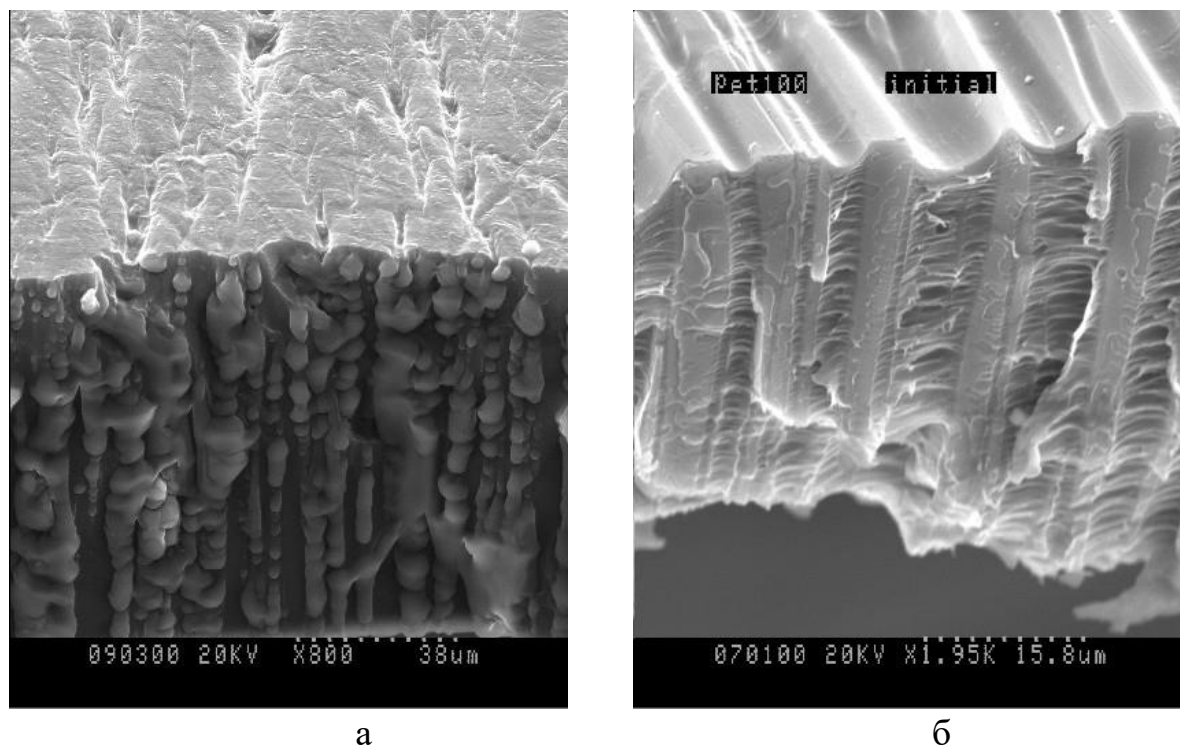


Рис. 1. Микрофотографии сколов ПЭТФ, деформированного в среде ПЭГ 600 (а) и в этанол–водном растворе (б)

Наблюдая с помощью электронной микроскопии за структурой ПЭТФ, деформированного в среде высоковязкого нелетучего ПЭГ, мы фактически анализируем нативную структуру крейзованного полимера, так как из-за высокой вязкости не происходит удаление жидкой ААС, а следовательно, и структурных перестроек, сопровождающих этот процесс. Однако совсем избежать выделения ПЭГ в условиях глубокого вакуума не удаётся. На представленной микрофотографии можно наблюдать выделение жидкого ПЭГ в местах расположения крейзов. Видны капли ПЭГ в направлении, перпендикулярном плоскости плёнки и оси вытяжки, обозначающие расположение пор в каналах крейзов. На электронной микрофотографии можно рассмотреть также поверхность деформированной плёнки. Оказалось, что структура поверхностного слоя отличается от внутренней структуры. Капли выделившегося ПЭГ видны в объёме полимера, но их практически нет на его поверхности. То есть и в

высоковязкой среде происходит уже известная и описанная в литературе [9] поверхностная коагуляция фибриллярно-пористой структуры с образованием тонкого более плотного слоя, изолирующего внутренние поры от окружающего пространства.

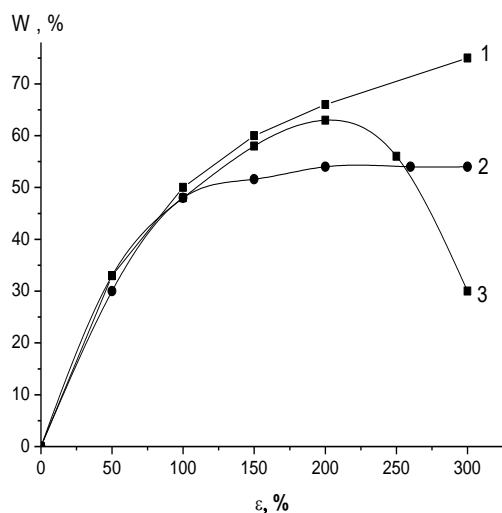


Рис. 2. Зависимость пористости от степени вытяжки: теоретически вычисленная (1), для ПЭТФ, деформированного в среде ПЭГ 600 (2), в этанол-водном растворе (3)

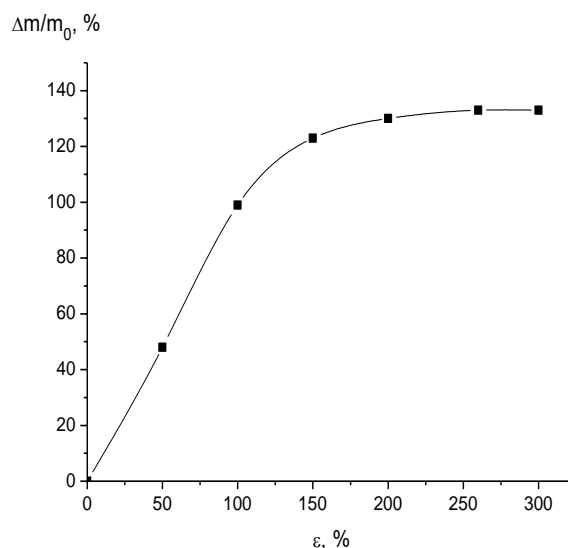


Рис. 3. Изменение относительного количества ПЭГ 600, захваченного ПЭТФ при деформировании, в зависимости от степени вытяжки

На рис. 2 (кривая 1) показана зависимость теоретической пористости от степени вытяжки, которую рассчитывали, предполагая, что вся деформация полимера приводит к увеличению его объема, по уравнению

$$W = \frac{100}{\varepsilon + 100} * 100\% \quad \text{где } \varepsilon - \text{ относительная степень вытяжки полимера.}$$

Реально измеряемая величина пористости из-за коагуляционных процессов и вклада сдвиговой деформации ниже теоретической. На рис. 2. (кривая 2) представлена пористость для образцов, деформированных в высоковязкой среде ПЭГ 600 и в среде низкомолекулярной жидкости – этаноле (кривая 3). Зависимость пористости от степени вытяжки ПЭТФ, деформированного в среде этанола, носит ярко выраженный экстремальный характер и достигает максимума около 200 % вытяжки. Это объясняется тем, что по мере увеличения степени вытяжки фибриллы внутри крейзов приобретают большую подвижность и гибкость как в результате увеличения их длины, так и вследствие уменьшения ограничений, вносимых блочным неориентированным полимером. В результате броуновского движения фибриллы взаимодействуют друг с другом, что и приводит к их коагуляции, т. е. коллапсу структуры крейзов и уменьшению пористости полимера.

Отсутствие резкого коллапса и падения пористости при высоких величинах деформации в высоковязких средах, очевидно, связано с замедлением структурных перестроек в крейзах, которым препятствует

вязкость среды. Таким образом, высоковязкая среда в большей степени стабилизирует структуру крейзов, чем ААС низкой вязкости.

Данные по изменению пористости согласуются с данными по содержанию ПЭГ 600 в матрице крейзованного ПЭТФ, определёнными сразу после вытяжки образцов, находящихся в свободном состоянии. С увеличением степени вытяжки возрастает доля полимера, перешедшего в крейзы, соответственно возрастают его пористость и количество жидкости, которое может заполнить образовавшиеся поры (рис. 3). Эти результаты согласуются с данными работ [7; 8], в которых исследовалась деформация ПЭТФ в ПЭГ 400 и в двухкомпонентной системе глицерин–этанол.

О выделении ПЭГ из крейзованного ПЭТФ можно судить по изменению массы деформированных образцов во времени в соответствии с методиками, изложенными в работах [7; 8]. На рис. 4 представлена зависимость, характеризующая изменение массы образцов ПЭТФ с ПЭГ 600 от времени. Исследовались образцы, деформированные до разных степеней вытяжки. Начальные точки соответствуют количеству ПЭГ 600, захваченному полимером в процессе вытяжки и вычисленному сразу после освобождения образцов из зажимов растягивающего устройства. После этого образцы оставляли на воздухе в условиях комнатной влажности (около 30%) и протирали перед каждым взвешиванием, чтобы удалить выделившийся на поверхность ПЭГ. Почти за год система так и не пришла в равновесие, и процесс выделения жидкой среды не прекратился. Как видно на рис. 4, кривая выделения состоит из двух участков. Можно наблюдать резкое интенсивное падение содержания ПЭГ 600 в течение первых дней, но в дальнейшем происходит замедление этого процесса, и следующий участок кривой носит пологий характер очень медленного и длительного выделения. Следует отметить, что такой же характер пролонгированного выделения среды из крейзованной матрицы ПЭТФ наблюдали и для других высоковязких гигроскопичных жидкостей [6; 7; 8].

Для того чтобы оценить влияние степени вытяжки на миграцию высоковязкой среды из полимерной матрицы, количество ПЭГ, выделившееся из образцов за определённое время, относили к количеству ПЭГ, захваченному в процессе вытяжки и измеренному в начальный момент времени $\Delta m_t/m_0$ (рис. 5). Как видно из представленных данных, с увеличением степени вытяжки возрастает относительное количество выделяющейся жидкой среды. Очевидно, это связано с тем, что для ПЭТФ, деформированного до больших степеней вытяжки, возрастает длина фибрилл, соединяющих противоположные стенки крейзов, и уменьшается доля неориентированного полимера. Оба эти фактора способствуют тому, что при высоких степенях вытяжки коагуляционные процессы в структуре крейзов протекают более интенсивно, что приводит к выдавливанию большего количества захваченной среды из полимера, оставленного после вытяжки в свободном состоянии.

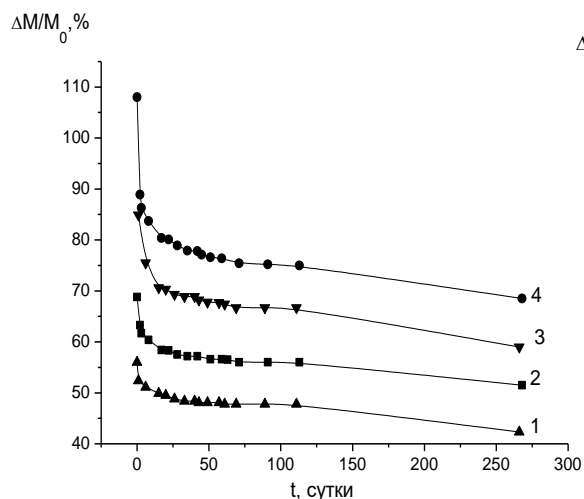


Рис. 4. Изменение во времени относительного количества жидкой среды в образцах ПЭТФ, деформированных до разных степеней вытяжки: 90 (1), 110 (2), 150 (3), 200% (4) в ПЭГ 600

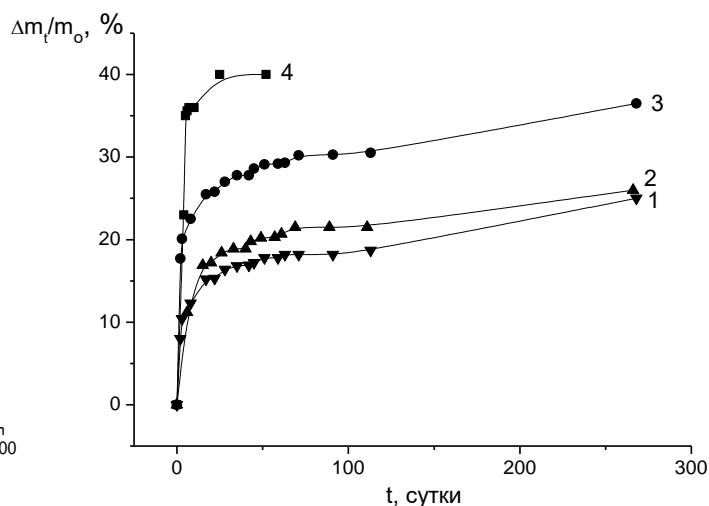


Рис. 5. Изменение во времени относительного количества жидкой среды ПЭГ 600, выделяющейся из образцов ПЭТФ, деформированных до разных степеней вытяжки: 110 (1), 150 (2), 200 (3), 300 % (4)

Полученные зависимости не согласуются с результатами работы [7], где такую зависимость выявить не удалось. Возможно, это связано с разной толщиной исследуемых плёнок и соответственно разным механизмом деформации полимера в ААС. Представленные на рис. 5 данные получены для плёнок ПЭТФ толщиной 100 мкм, деформирование которых происходит по механизму классического крейзинга, в то время как в работе [7] использовались плёнки толщиной 300 мкм, растяжение которых, как показано в работе [10], осуществляется по смешанному механизму деформации, наряду с крейзами в сердцевине образца присутствуют сдвиговые полосы.

Поскольку пролонгированное выделение ПЭГ 600 из ПЭТФ может иметь практическое применение (например, в медицине), возникает вопрос, какие дополнительные факторы, помимо степени вытяжки, могут влиять на этот процесс. Известно, что ПЭГ является гигроскопичным соединением, способным поглощать до 10% воды, поэтому для изучения влияния влажности на выделение ПЭГ некоторые образцы кондиционировались после вытяжки в условиях разной влажности. На рис. 6 представлено выделение ПЭГ 600 из образцов, находившихся на воздухе при комнатной влажности 32% (кривая 1) и в эксикаторе с нулевой влажностью среды (кривая 2). Видно, что процесс выделения жидкой среды в значительной степени замедляется с уменьшением влажности.

Ещё более наглядно влияние влажности на выделение ПЭГ проявилось, когда образцы, до этого находившиеся в комнатных условиях, поместили в эксикаторы с влажностью 84 и 100%. Из данных, представленных на рис. 7, видно, как плавно снижающаяся со временем

кривая, характеризующая выделение ПЭГ из ПЭТФ, резко падает, когда образцы поместили в условия повышенной влажности.

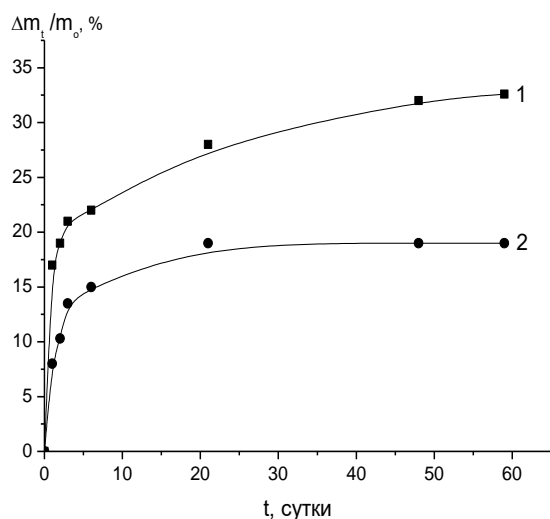


Рис. 6. Изменение во времени относительного количества ПЭГ 600, выделяющегося из образцов ПЭТФ 100% степени вытяжки в условиях комнатной влажности 30% (1) и в эксикаторе с влажностью 0% (2)

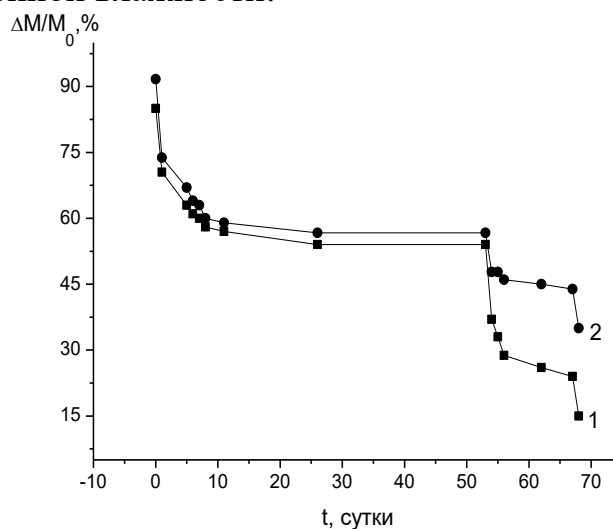


Рис. 7. Изменение во времени относительного содержания ПЭГ 600 в образцах ПЭТФ 100% степени вытяжки при перемещении их из условий 30% влажности в эксикаторы со 100% (1) и 84% (2) влажностью

Это падение заметно уже в течение суток и тем больше по величине, чем выше влажность окружающей среды. Когда образцы достали из эксикатора с повышенной влажностью и высушили в условиях комнатной влажности, оказалось, что содержание ПЭГ в них ещё меньше, т. е. сорбированная вода тоже вносила свой вклад в вес образца и реальные потери жидкой среды при повышенной влажности были ещё выше. Таким образом, изменение влажности оказывает существенное влияние на миграцию ПЭГ из крейзованного ПЭТФ и может рассматриваться как ещё один фактор, позволяющий регулировать этот процесс.

Объяснить полученный результат можно тем, что с увеличением влажности возрастает количество воды, сорбированной ПЭГ, что приводит к падению его вязкости и способности снижать поверхностную энергию ПЭТФ. Оба эти параметра, как известно [1-3], определяют лабильность крейзованной структуры. Очевидно, что увеличение содержания воды приведет к уменьшению вязкости среды, поскольку ее вязкость намного ниже вязкости ПЭГ (вязкость ПЭГ 600 – 10,5 сСт, вязкость воды – 1 сСт). Увеличение содержания воды в ПЭГ также снижает адсорбционную активность среды, поскольку вода плохо смачивает полимер. Следовательно, влияние влажности окружающей среды на процесс выделения ПЭГ из крейзованного ПЭТФ связано с сорбцией воды ПЭГ, что приводит к изменению лабильности структуры крейзов.

Итак, деформирование ПЭТФ в среде высоковязкого ПЭГ 600 осуществляется по механизму классического крейзинга и не сопровождается падением пористости вплоть до больших степеней вытяжки. Исследовано пролонгированное выделение жидкой среды из ПЭТФ, деформированного в ПЭГ, в зависимости от степени вытяжки и влажности окружающей среды. Показано, что изменение этих параметров позволяет регулировать интенсивность выделения ПЭГ из структуры крейзованного ПЭТФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 09-03-00430-а и Госконтракта № П1484 и № 02.740.11.0143.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984.
2. Kramer E.J. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52-53. P.2.
3. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Elsevier; Amsterdam; New-York; Tokyo, 1995. P. 410.
4. Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35, №7. С. 813-917.
5. Волынский А.Л., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. №5. С. 978.
6. Волынский А.Л., Аржаков М.С., Карачевцева И.С., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36, №1. С. 85.
7. Ярышева Л.М., Карачевцева И.С., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. №10. С. 1699.
8. Рухля Е.Г., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49, №5. С. 920-925.
9. Волынский А.Л., Бекман И.Н., Шелехин А.Б., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30, №8. С. 1731.
10. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Миронова А.А., Аржакова О.В., Кечекьян А.С., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38, №2. С. 269.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ ПО ДАННЫМ МЕТОДА СВЕТОРАССЕЯНИЯ

Методом статического светорассеяния изучены разбавленные растворы целлюлозы в 1-этил-3-метилимидазолия ацетате, а также для сравнения растворы гидроксипропилцеллюлозы в ионной жидкости (ИЖ) и в этаноле. В растворах целлюлозы обнаружены агрегаты с молекулярной массой $\sim 10^6$ и радиусом ~ 100 нм. Форма макромолекул целлюлозы в растворе описывается моделью «мягких сфер».

Природные полимеры обладают рядом уникальных свойств, которые трудно придать синтетическим полимерам, к тому же они являются воспроизводимым природным сырьем. Из всех природных полимеров наибольшее практическое применение имеет целлюлоза, в значительном объеме перерабатываемая через стадию растворения. Проводится постоянный поиск новых растворителей целлюлозы, отвечающих требованиям технологии и охраны окружающей среды. Одним из важных показателей, характеризующих состояние полимера в растворе и позволяющих контролировать свойства получаемых волокон или пленок, является размер частиц, который может существенно зависеть от растворителя. Для анализа данных метода статического светорассеяния необходимо иметь данные для полимера в различных растворителях. Поскольку для целлюлозы такая возможность отсутствует, мы изучили растворенное состояние гидроксипропилцеллюлозы в этаноле и в ИЖ, что помогло нам сделать выводы относительно растворов целлюлозы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения размеров частиц в растворе использовали метод статического светорассеяния (SLS-2 Systemtechnik с гелий-неоновым лазером $\lambda_0 = 632.6$ нм). Были изучены растворы гидроксипропилцеллюлозы (Merck, $M = 100\,000$ г/моль, степень замещения <3) в растворе 1-этил-3-метилимидазолий ацетата (ЭМИА) (производства BASF) и этилового спирта, а также целлюлозы (микрористаллическая целлюлоза 90 000 г/моль) в 1-этил-3-метилимидазолий ацетате (плотность $1,1027$ г/см³, каталог BASF). Растворы полимеров в ИЖ были получены при температуре 90°C перемешиванием, затем охлаждены до комнатной температуры. Растворы гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) в этаноле были получены при температуре 50°C перемешиванием, затем охлаждены до комнатной температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для обработки данных экспериментов по светорассеянию определены индексы рефракции растворителей n_0 и инкремент индекса рефракции растворов dn/dc (табл. 1).

Таблица 1. Индексы рефракции растворителей n_0 и инкременты индекса рефракции растворов dn/dc при 25°C

Полимер	Растворитель	n_0	$dn/dc, \text{см}^3/\text{г}$
Целлюлоза	ЭМИА	1.5022	0.06
ГПЦ	ЭМИА	1.5022	0.06
ГПЦ	Этанол	1.3591	0.15
ГПЦ, экстрагированная из ЭМИА	Этанол	1.3591	0.17

Полученное нами значение инкремента индекса рефракции для раствора целлюлозы в ЭМИА $0.06 \text{ см}^3/\text{г}$ сходно с таковым для растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде, равным в соответствии с данными работы [1] $0.061 \pm 0.007 \text{ см}^3/\text{г}$.

Данные по светорассеянию для растворов ГПЦ в этаноле и ЭМИА при температуре 25°C представлены на рис. 1 и 2. Радиус R_g и молекулярная масса частиц, а также значения второго вириального коэффициента A_2 приведены в табл. 2.

Полученные значения параметров частиц в растворах свидетельствуют о том, что в этаноле гидроксипропилцеллюлоза преимущественно диспергирована до отдельных макромолекул (средняя молекулярная масса частиц $1.60 \cdot 10^5$, радиус 74 нм). Вероятно, агрегаты являются остатками неразрушенной надмолекулярной структуры полимера.

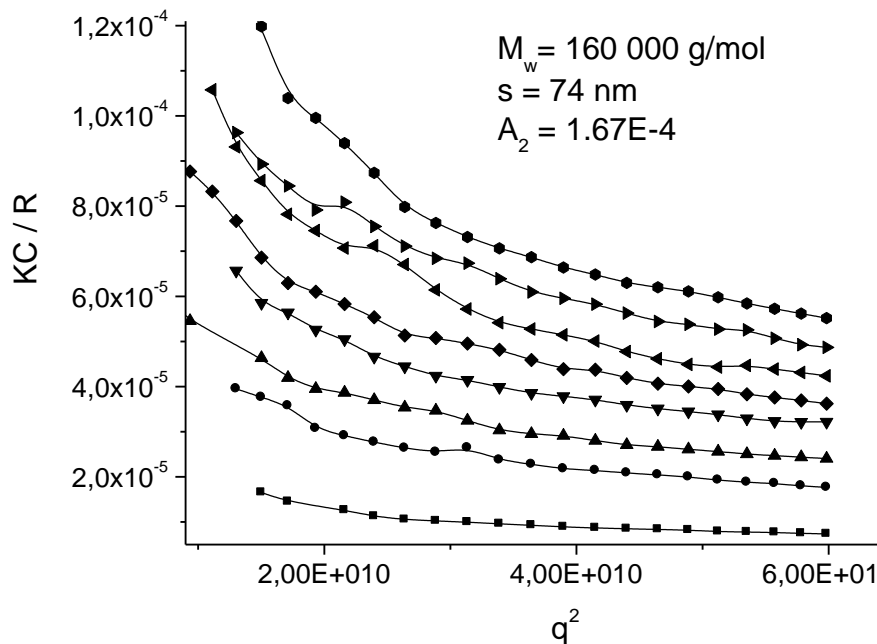


Рис. 1. Данные по статическому светорассеянию ГПЦ в этаноле (расчеты из построения Берри)

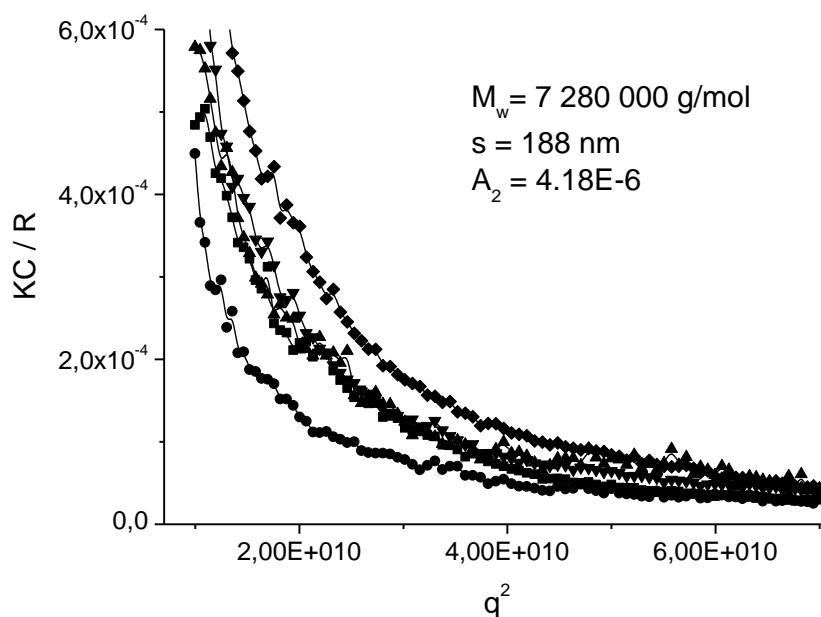


Рис. 2. Данные по статическому светорассеянию ГПЦ в 1-этил-3-метилимидазолий ацетате (расчеты из построения Гюньер)

Таблица 2. Параметры частиц ГПЦ в растворах при 25°C

Раствор	R_g , нм	M_{w} , г/моль	A_2 , моль·мл/Г ²
ГПЦ в этаноле	74	$1.60 \cdot 10^5$	$1.67 \cdot 10^{-4}$
ГПЦ в ЭМИА	188	$7.28 \cdot 10^6$	$4.18 \cdot 10^{-6}$
ГПЦ (экстрагирован. из ИЖ) в этаноле	97	$1.51 \cdot 10^6$	$2.81 \cdot 10^{-4}$

Значение радиуса частиц R_g 97 нм для растворов ГПЦ, экстрагированной из ЭМИА и снова растворенной в этаноле, позволяет предположить, что в состав этих агрегатов включены молекулы ионной жидкости, которые не могут быть удалены даже после 7 суток диализа. Присутствие в агрегатах прочно удерживаемых молекул ионной жидкости подтверждается методом термогравиметрического анализа (рис. 3).

Термограмма экстрагированного образца содержит два перехода – при 250 и 370°C. Температура 250°C соответствует началу термодеструкции чистого ЭМИА. Второй переход связан с термодеструкцией полимера. Можно предполагать, что молекулы ИЖ прочно удерживаются в структуре агрегатов ГПЦ и остаются там даже после 7 дней диализа.

Необходимо отметить, что агрегаты экстрагированной из ЭМИА гидроксипропилцеллюлозы в этаноле разрушаются со временем: по истечении около двух недель в растворе можно наблюдать отдельные макромолекулы ГПЦ. Обработка данных светорассеяния позволила

сделать заключение, что форма макромолекул ГПЦ в этаноле хорошо описывается моделью Кашасса–Хольца [2], частицы полимера в этаноле имеют продолговатую форму (форму проволоки).

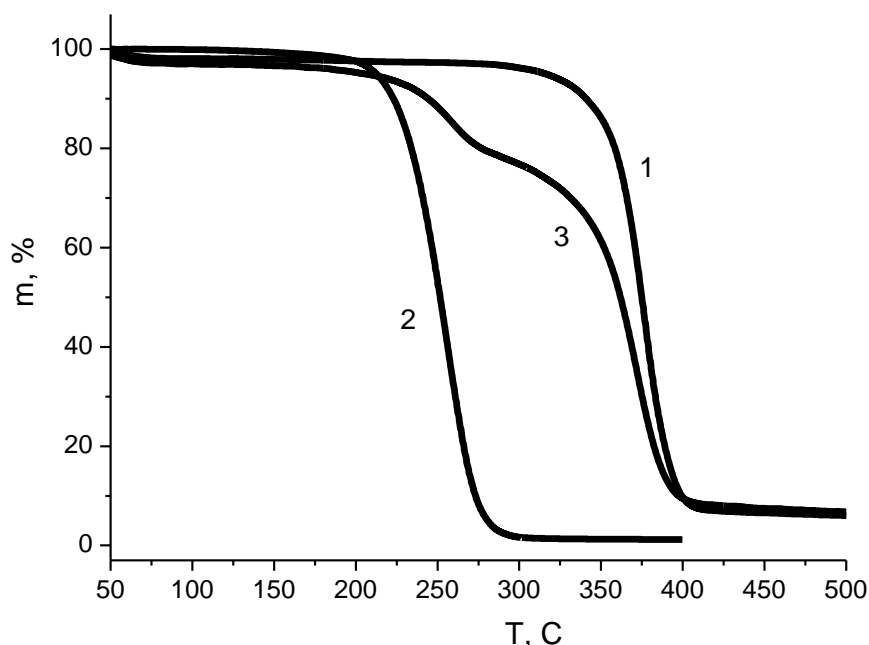


Рис. 3. ТГА: исходный кристаллической образец гидроксипропилцеллюлозы (1); 1-этил-3-метилимидазолий ацетат (2); гидроксипропилцеллюлоза, экстрагированная из 1-этил-3-метилимидазолия ацетата (3)

Данные статического светорассеяния для растворов целлюлозы в ЭМИА в построении Гюньер представлены на рис. 4. В отличие от растворов ГПЦ следует отметить большой разброс по размерам частиц. Молекулярная масса частиц в растворе MM_w составила $1.67 \cdot 10^6$ г/моль, что на порядок больше истинного молекулярного веса $9 \cdot 10^4$ г/моль, радиус R_g 101 нм, второй вириальный коэффициент A_2 $2.83 \cdot 10^{-5}$ моль·мл/г². Следовательно, в растворах целлюлозы в 1-метил-3-этилимидазолия ацетате не наблюдается одиночных макромолекул полимера, имеет место существование агрегатов. Форма агрегатов хорошо описывается моделью «мягких сфер» (рис. 5, черные треугольники).

Присутствует ли в этих агрегатах ионная жидкость после осаждения, судить по результатам ТГА затруднительно (рис. 6). Широкий пик с центром при 290 °С может относиться как к деструкции аморфной целлюлозы, так и смеси целлюлозы с ионной жидкостью. Таким образом, этот вопрос о присутствии растворителя в осажденной целлюлозе пока остается открытым и требует дальнейшего тщательного изучения.

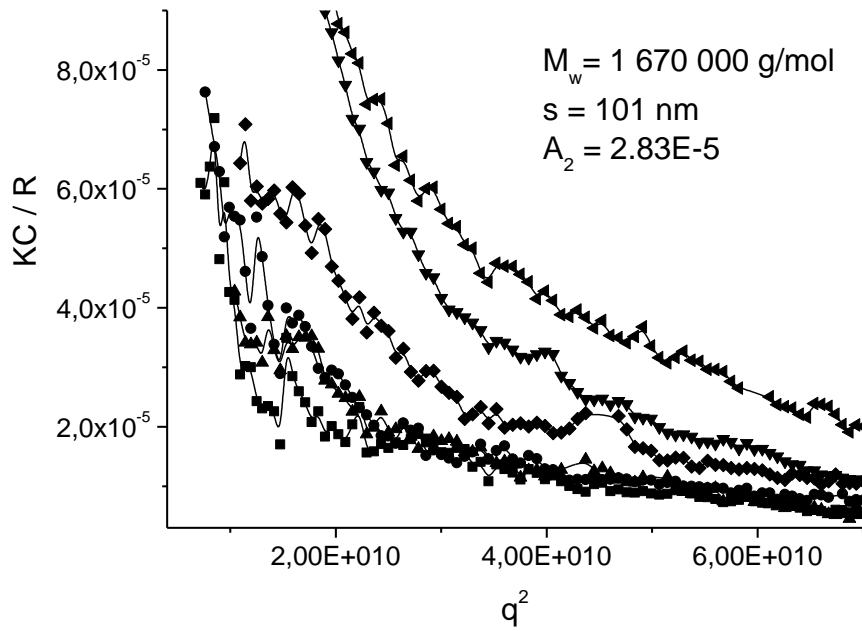


Рис. 4. Данные по статическому светорассеянию целлюлозы в 1-этил-3-метилимидазолий ацетате (расчет из построения Гюньер)

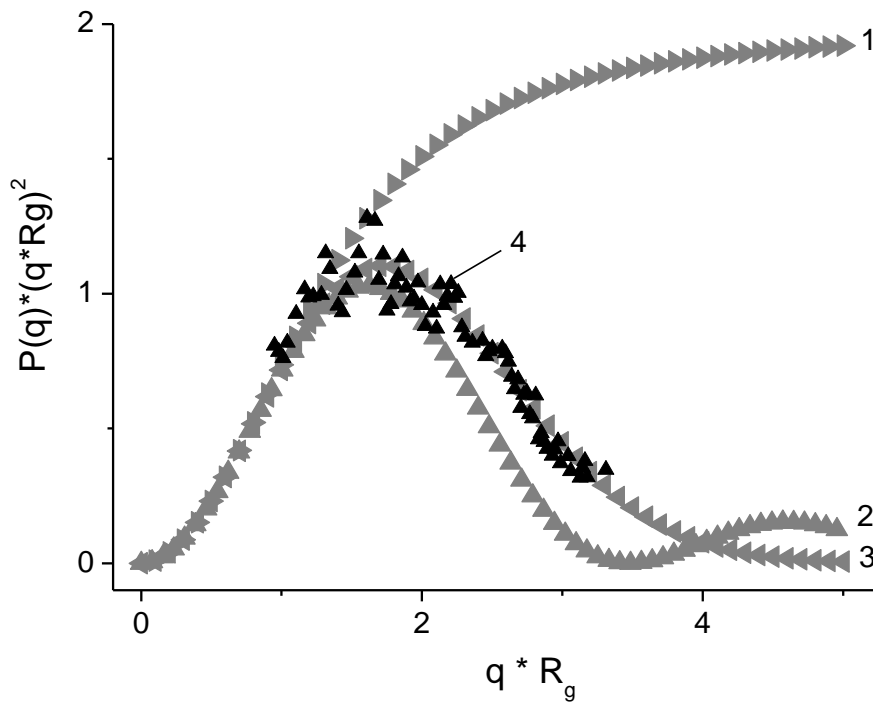


Рис. 5. Графики в координатах метода Kratky для моделей и для целлюлозы в ЭМИА: 1 – монодисперсная спираль (Дебай), 2 – твердые сферы; 3 – мягкие сферы (Гюньер); 4 – эксперимент

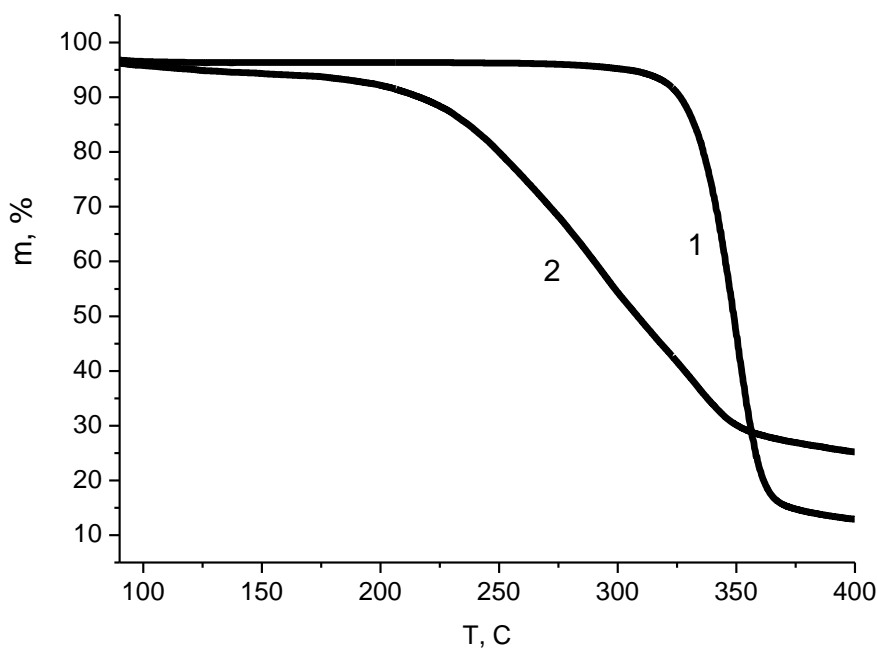


Рис. 6. ТГА целлюлозы: исходная кристаллическая (1); осажденная из ЭМИА1-этил-3-метилимидазолия ацетата (2)

Таким образом, 1-Этил-3-метилимидазолия ацетат является хорошим растворителем для целлюлозы, второй вириальный коэффициент имеет порядок $\sim 10^{-5}$. В растворах гидроксипропилцеллюлозы и целлюлозы в 1-этил-3-метилимидазолия ацетате не наблюдается отдельных молекул, а только крупные агрегаты с молекулярной массой $\sim 10^6$. Агрегаты гидроксипропилцеллюлозы предположительно удерживают молекулы ионной жидкости внутри, которые не могут быть извлечены после осаждения полимера из раствора. Форма частиц целлюлозы в растворенном состоянии описывается с помощью модели «мягких сфер».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arndt K.-F., Morgenstern B., Röder T. // *Macromol. Symp.* 2002. V. 162. P. 109–119.
2. Burchard W., Seger B., Schulz L., Ebringerova A., Hromadkova Z., Vorwerg W., Krüger E., Grimm A. *Lichtstreuuntersuchungen an Polysaccharidlösungen.* 1994. S. 755–764.

Е. В. Лобко, А. А. Фоменко, Н. В. Козак, В. В. Клепко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХЕЛАТАМИ ЕВРОПИЯ

Методом диэлектрической спектроскопии исследованы релаксационные свойства и проводимость сшитых полиуретанов, содержащих различное количество координационных комплексов европия. Показано, что в таких системах с увеличением содержания β-дикетоната европия возрастает влияние свободного объема на процессы молекулярной подвижности и проводимости.

Известно [1], что структура сшитых полиуретанов (ПУ) с иммобилизованными *in situ* соединениями металла определяется не только особенностями структурирования их «гибкого» и «жесткого» блоков, но и особенностями взаимодействия полимерной матрицы с металлокомплексами.

Как показали исследования [2], именно особенности структурирования ПУ в присутствии координационных комплексов металлов во многом определяют свойства полимера, а также характер поведения в области релаксационных переходов. Несмотря на достаточный объем исследований подобных систем [2; 3], остаются практически неизученными полиуретаны, модифицированные комплексами редкоземельных металлов, в частности европия, чему и посвящена данная статья.

Сетчатые европийсодержащие полиуретаны (ПУ) были получены реакционным формованием при взаимодействии форполимера (на основе полиоксипропиленгликоля (ММ=1000) и толуилендиизоцианата (2,4-/2,6-изомеры = 80/20)) и сшивателя (триметилпропана).

Координационный комплекс европия, трет-бутил-фторпропил-2,4-дионата европия (3+) ($\text{Eu}(\text{fod})_3$), структурная формула которого приведена на рис.1, вводили в ПУ матрицу на стадии синтеза в количестве 0,5, 1, 3 и 5 % в виде раствора в дихлорометане.

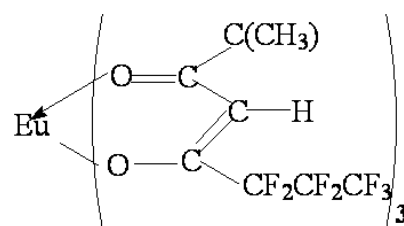
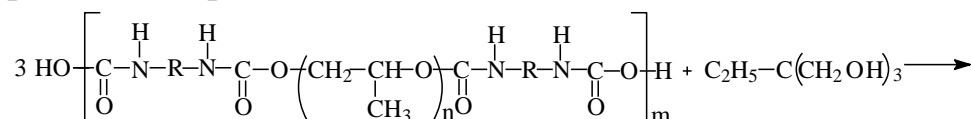


Рис. 1. Структурная формула $\text{Eu}(\text{fod})_3$

Схема взаимодействия форполимера со сшивателем с образованием ПУ сетки приведена на рис. 2.



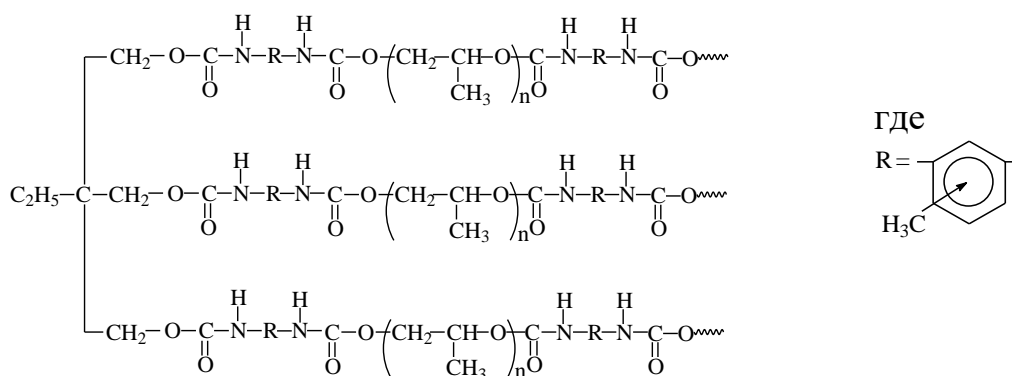


Рис. 2. Схема образования сетки ПУ

Исследование диэлектрических свойств ПУ проводилось в частотном диапазоне 10^2 – 10^5 Гц с использованием диэлектрического спектрометра, реализованного на базе моста переменного тока Р5083.

Известно [4], что изучение релаксационных свойств из анализа частотных зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon'(f)(\epsilon''(f))$ не всегда является информативным из-за возможной «маскировки» релаксации проводимости поверхностными эффектами. Поэтому для анализа результатов использовали формализм электрических модулей $M'(M'')$ ($M' = \epsilon' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$, $M'' = \epsilon'' / (\epsilon'^2 + \epsilon''^2)$), который позволяет избежать этого.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены частотные спектры мнимой части электрического комплексного модуля M'' для ПУ с 5% содержанием Eu^{3+} , измеренные при различных температурах. Приведенные на рисунке частотные зависимости M'' характеризуются наличием явно выраженных максимумов в температурном интервале 60–120°C. Проявление таких максимумов связывают с эффектами релаксации проводимости [5; 6]. Анализ представленных на рисунке зависимостей $M''(f)$ показывает, что с увеличением температуры наблюдается смещение релаксационных максимумов в область больших частот, что связано с ростом сегментальной подвижности фрагментов полимерных молекул в исследуемых ПУ. Качественно подобные зависимости $M''(f)$ наблюдаются также и для ПУ сеток с другим содержанием комплексов Eu^{3+} .

С помощью выражения $\tau_{\max} = \frac{1}{2\pi f_{\max}}$, а также значения частот f_{\max} , которые соответствуют максимумам на зависимостях $M''(f)$, были рассчитаны спектры времен релаксации для ПУ систем с различным содержанием комплекса металла. Температурные зависимости времени релаксации в «аррениусовских координатах» представлены на рис. 4.

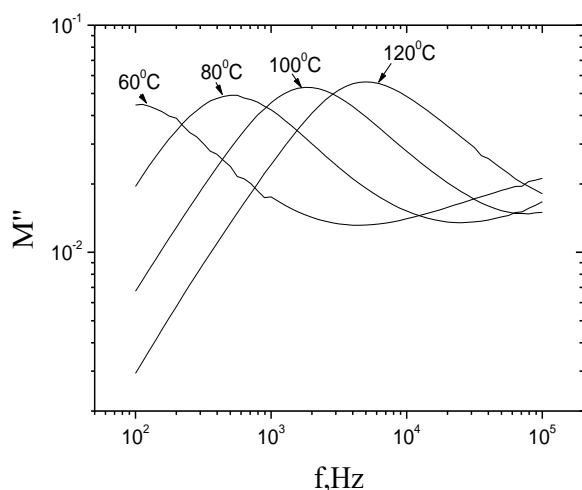


Рис. 3. Частотные зависимости мнимой части (M'') комплексного электрического модуля для образца ПУ–5%Eu

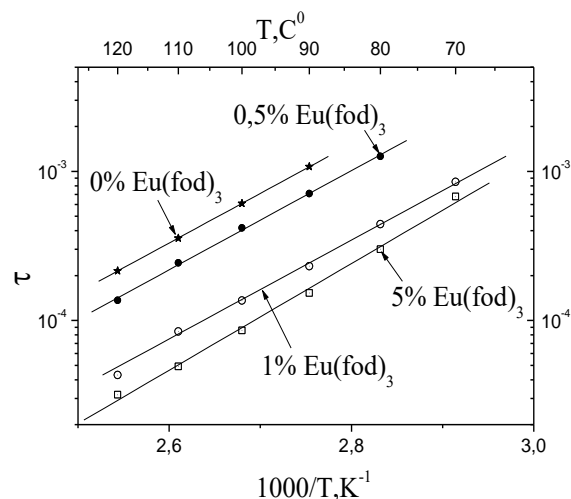


Рис. 4. Температурные зависимости времени релаксации τ_{max} для ПУ сеток с различным содержанием комплексов Eu

Линейный характер полученных зависимостей позволяет описать их с помощью уравнения Аррениуса

$$\tau_{max} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где E_a – энергия активации; k – постоянная Больцмана, τ_0 – предэкспоненциальный параметр. Как видно из рисунка наклоны прямолинейных зависимостей практически не зависят от содержания комплекса металлов, что свидетельствует о примерно одинаковых значениях энергии активации для ПУ данного ряда. В то же время для всего температурного диапазона наблюдается уменьшение значений τ_{max} с увеличением содержания комплексов Eu в ПУ, что свидетельствует об увеличении подвижности макроцепей ПУ системы при введении координационных комплексов металлов [7].

Для определения механизмов поляризации на поверхности и в объеме использовали формализм импедансов $Z''(Z')$ ($Z' = M'/(\omega C_0)$, $Z'' = M''/(\omega C_0)$), где ω – циклическая частота, C_0 – емкость конденсатора без полимерного образца. Как известно [5], при частотах ниже частоты, которая отвечает минимуму Z'' , поверхностные эффекты доминируют над объемными, а значение Z' этих минимумов отвечает объемному сопротивлению материала R_{dc} . Из значений комплексного электрического сопротивления R_{dc} рассчитывали проводимость при постоянном токе

$$\sigma_{dc} = d/(S \cdot R_{dc}),$$

где S – площадь образца, d – его толщина. Температурные зависимости проводимости при постоянном токе σ_{dc} для ПУ сеток с различным содержанием β -дикетоната Eu^{3+} представлены на рис. 5.

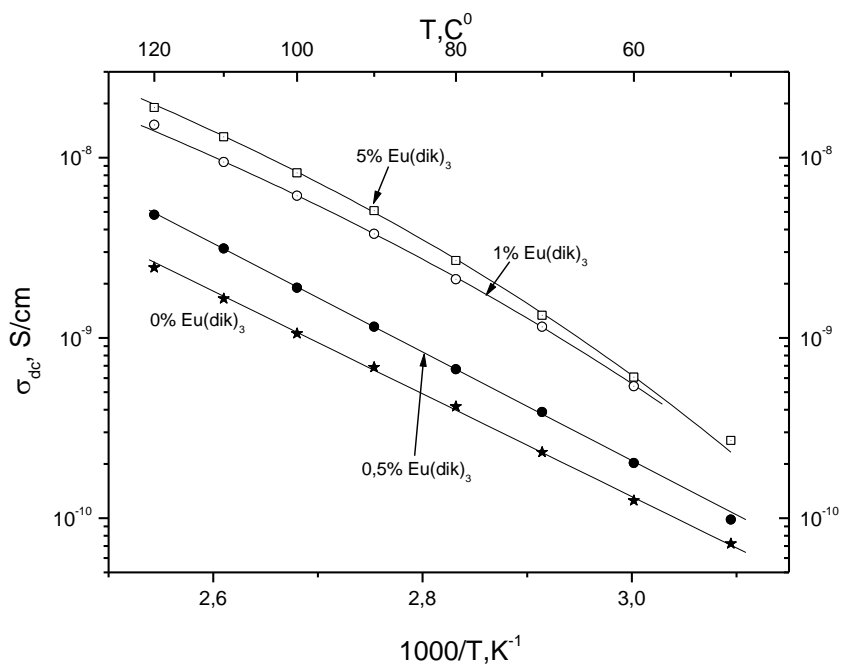


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости при постоянном токе для ПУ сеток модифицированных комплексами Eu

Полученные результаты показывают, что проводимость σ_{dc} увеличивается с ростом температуры. Это свидетельствует о преимущественно ионном характере проводимости в таких системах. Последующий анализ показывает также, что значения σ_{dc} при одной и той же температуре возрастают с ростом содержания $\text{Eu}(\text{fod})_3$. Так, в области комнатных температур наблюдается увеличение примерно на порядок σ_{dc} для системы с максимальным содержанием комплекса металла ПУ-5%Eu по сравнению с исходным ПУ. Учитывая незначительное содержание ионов металла ($\sim 10^{-4}$ моль/л) в ПУ матрице и координационную иммобилизацию этого комплекса в полимере, можно по аналогии с [2; 3] предположить реализацию механизма проводимости, который базируется на увеличении подвижности гибкой компоненты ПУ в металлосодержащих системах. Такой механизм проводимости был предложен для систем линейных ПУ и сетчатых ПУ с иммобилизованными *in situ* полигетероядерными комплексами металлов.

Следует также отметить, что, как видно из рис. 5, с увеличением содержания комплекса европия в ПУ возрастает влияние свободного объема на релаксационные процессы в системе, что проявляется в отклонении температурных зависимостей $\sigma_{dc}(1/T)$ от «аррениусовских». Поэтому при анализе температурных зависимостей проводимости при постоянном токе для ПУ систем с содержанием $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 1–5% использовали уравнение Фогеля–Тамана–Фальчера (ФТФ):

$$\sigma_{ds} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right), \quad (2)$$

где B – энергия псевдоактивации, T_0 – температура Фогеля, температура такого состояния полимера, в котором доля свободного объема равна нулю; σ_0 – проводимость постоянного тока при условии $T \rightarrow T_0$. Для ПУ систем рассчитанные параметры уравнения (2) имеют следующие значения: $B(\text{ПУ-1\%Eu}) = 1589$ К, $B(\text{ПУ-5\%Eu}) = 1169$ К и $T_0(\text{ПУ-1\%Eu}) = 193$ К, $T_0(\text{ПУ-5\%Eu}) = 218$ К.

Таким образом, на основании проведенных исследований диэлектрических свойств сетчатых ПУ, модифицированных координационными комплексами Eu^{3+} , можно сделать вывод о существенном влиянии последних на морфологию и релаксационные процессы металлосодержащих систем. В частности, установлено, что увеличение содержания комплексов Eu в ПУ приводит к возрастанию молекулярной подвижности макроцепей полимера, что проявляется как в уменьшении времен релаксации для систем с большим содержанием $\text{Eu}(\text{fod})_3$, так и в увеличении проводимости при постоянном токе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nizelskii Yu., Kozak N. // *Macromolecular Sci. Part B: Phys.* 2006. V.46. P.97–110.
2. Kozak N., Nizelskii Y., Mnikh N. et al. // *Macromolecular Symposia.* 2006. V.243. P. 243–262.
3. Низельський Ю.Н., Козак Н.В., Клепко В.В. и др. // *Физика конденсированных высокомолекулярных систем.* 2007. Вып.12. С. 48–57.
4. Pissis P., Kanapitsas A. // *J. Serb. Chem. Soc.* 1996. V.61, № 9. P.703–715.
5. Pathmanatham K. and Johari G.P. // *J. of Polymer Science: B: Polymer Physics.* 1990. V.28. P.675–689.
6. Kyritsis A., Pissis P. // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* 1997. V.35. P.1545–1560.
7. Лобко Е.В., Фоменко А.А., Козак Н.В., Клепко В.В., Нестеренко Г.М. // *IV Международная конференция „Современные проблемы физической химии”.* Донецк, 2009. С. 135.

УДК 541.64

С. А. Удра¹, Д. В. Петкиева¹, А. В. Павлов¹, В. В. Кочервинский²,
В. И. Герасимов¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

²Государственный научный центр РФ “Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО СШИВАНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА АМИНАМИ НА ЕГО СТРУКТУРУ

Представлен метод гетерогенного сшивания сополимера винилиденфторида (ВДФ) и тетрафторэтилена (Ф-42) триамином. Показано, что в процессе сшивания происходит изменение параметров кристаллической структуры.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры относятся к классу гибкоцепных полимеров, которые благодаря высокой химической стойкости и достаточной прочности находят широкое применение в качестве конструкционных материалов и покрытий, а также используются в качестве мембранных материалов. Одним из перспективных направлений использования сополимеров ВДФ является создание на его основе различных пьезодатчиков и электромеханических преобразователей, связанное с наличием у ПВДФ и его сополимеров среди полиморфных модификаций полярной β -формы с нецентросимметричной решеткой, приводящей к проявлению сегнетоэлектрических свойств [1–3]. Последние работы [4] показывают, что при определенной химической модификации названные материалы обнаруживают высокий электрострикционный коэффициент, который может использоваться в робототехнике и в различных высокоточных устройствах перемещения (актуаторах). В связи со значительным влиянием кристаллической структуры полимера на электрические свойства в настоящей работе на примере сополимеров ВДФ с тетрафторэтиленом (ТФЭ) состава 71/29 ставилась задача провести химическое сшивание и исследовать его влияние на структурные характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования: Статистический сополимер винилиденфторида и тетрафторэтилена (Ф-42), получаемый промышленно на заводе в Кирово-Чепецке. В качестве растворителя использовали диметилформамид (ДМФА), аналитически чистый ($T_{\text{кип}}=153^\circ\text{C}$), а в качестве сшивателя – диэтилентриамин (ДЭТА), аналитически чистый.

Образцы полимера получали в виде пленок толщиной 30 мкм из 5% раствора полимера в ДМФА путем нанесения на ровную поверхность с последующим высушиванием при 100°C . Для химической модификации

пленку Ф-42 помещали в модифицирующий раствор на заданное время с последующей отмывкой в воде.

Методики исследования: ИК спектроскопию пленок проводили с помощью спектрофотометра “Specord M-80” (Carl Zeiss, Jena, GDR).

Рентгенографические измерения были выполнены на установке УРС-55а (плоская кассета; излучение, фильтрованное никелем – CuK_α), а также на дифрактометре УРД-6.

Тепловые эффекты, сопровождающие процессы кристаллизации и плавления образцов исследовали с помощью термоанализатора ТА-4000 (Меттлер Толодо, Швейцария), скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химическую модификацию пленок Ф-42 проводили с использованием диэтилентриамина (ДЭТА). Было установлено, что скорость реакции сшивания и протекание побочных процессов элиминирования HF в значительной степени определяются природой растворителя. В водной среде реакция практически не идет, в спиртовых средах реакция протекает медленно, и образование трехмерной химической сетки в тонкой пленке ($d=30\text{мкм}$) происходит в течение нескольких суток. Реакция значительно ускоряется в апротонных полярных средах. В таких растворителях, как ДМФА, ДМАА, ТГФ, реакция проходит за минуты и сопровождается интенсивным образованием сопряженных двойных связей, а также, вероятно, деструкцией полимера, так как в результате образуется раствор черного цвета, вязкость которого уменьшается по мере протекания реакции. Следует отметить, что исходный полимер растворяется в полярных апротонных растворителях и фактически реакция идет в гомогенной среде.

С целью получения модифицированных образцов в форме пленок использовали смешанный растворитель, который позволил, с одной стороны, проводить реакцию в течение часа, а с другой – не растворять образец полимера. В качестве компонентов смешанного растворителя использовали смесь ДМФА – этанол. На основании предварительных экспериментов было выяснено, что массовое соотношение растворителей 50:50 удовлетворяет этим условиям.

В связи с тем что скорость реакций возрастает с увеличением количества амина в смеси растворителей, а также с повышением температуры, были выбраны следующие условия: 25°C и концентрация ДЭТА 15% масс. по отношению к смеси растворителей. При описанных условиях проводили реакцию и исследовали изменения, происходящие при варьировании времени модификации пленки: кинетику образования химических сшивок в полимере, а также изменение кристаллической структуры.

Предположительно реакция сшивания протекает по механизму нуклеофильного замещения, который достаточно часто сопровождается элиминированием. Данный механизм подтверждается ускорением реакции в полярных апротонных средах, а также данными ИК спектроскопии (рис. 1), из которых видно, что в процессе модификации происходит накопление в полимере аминогрупп от присоединяющегося амина – $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, а также увеличивается количество двойных связей – $1650\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ – за счет элиминирования HF. О накоплении в полимере сопряженных двойных связей также свидетельствует появление окраски – сначала желтой, которая затем постепенно переходит в насыщенную коричневую.

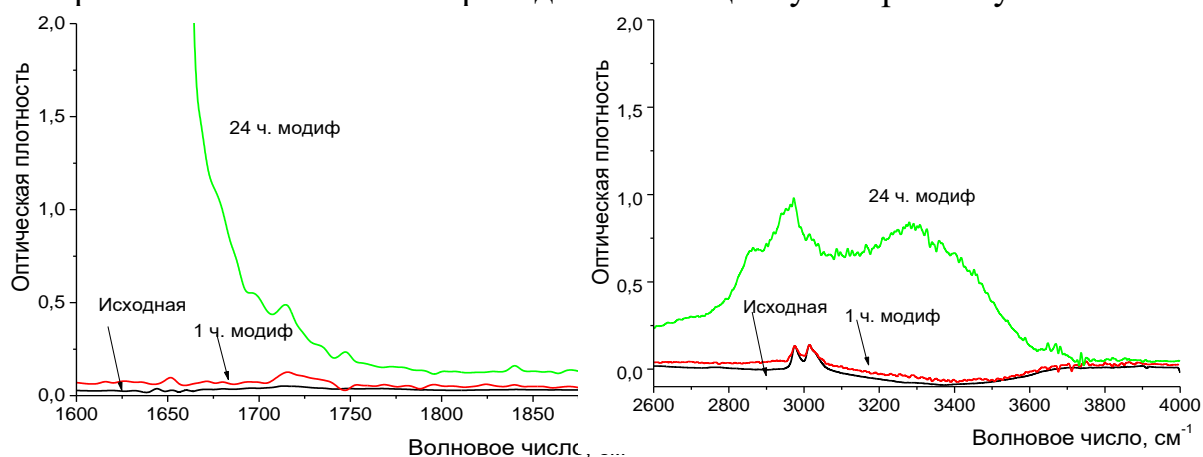


Рис. 1. ИК спектры исходной пленки, модифицированной в течение 1 и 24 ч

Для количественной характеристики процесса сшивания проводили набухание модифицированных пленок в высококипящем растворителе ДМФА, после чего определяли объемную долю полимера в набухшей пленке ϕ_2 (в объемных процентах). Полученная зависимость относительного изменения объема от времени сшивания представлена на рис. 2.

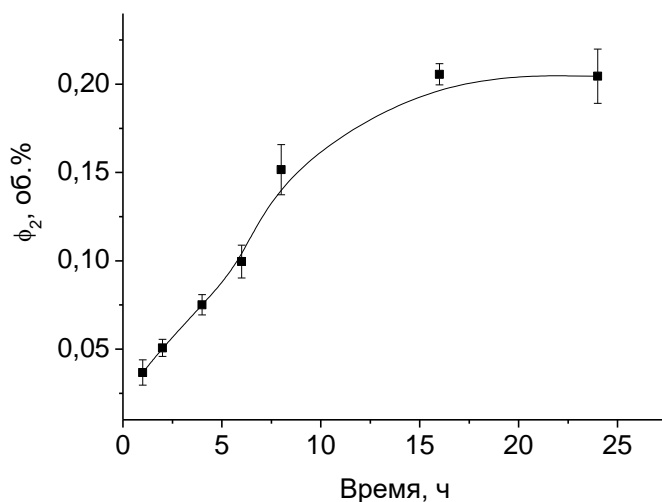


Рис. 2. Зависимость объемной доли полимера в набухшей в ДМФА пленке от времени ее химической модификации

Как видно, с увеличением времени обработки уменьшается степень набухания, т. е. уменьшается среднее расстояние между сшивками. Таким образом, варьирование времени обработки пленки позволяет регулируемо менять количество химических сшивок и расстояние между узлами сетки.

Для исследования кристаллической структуры образцов в процессе химической модификации были использованы методы ДСК и рассеяния рентгеновских лучей.

Рентгенограммы, полученные методом рассеяния рентгеновских лучей (рис. 3), свидетельствуют о том, что в образцах присутствует кристаллическая фаза, которая относится к полярной β -модификации. Как можно видеть из рис. 3, с увеличением времени сшивания кристаллическая фаза становится менее совершенной и доля ее в полимере уменьшается. Причиной этого может являться образование новых функциональных групп при реакции сшивания исследуемого сополимера, описанное выше.

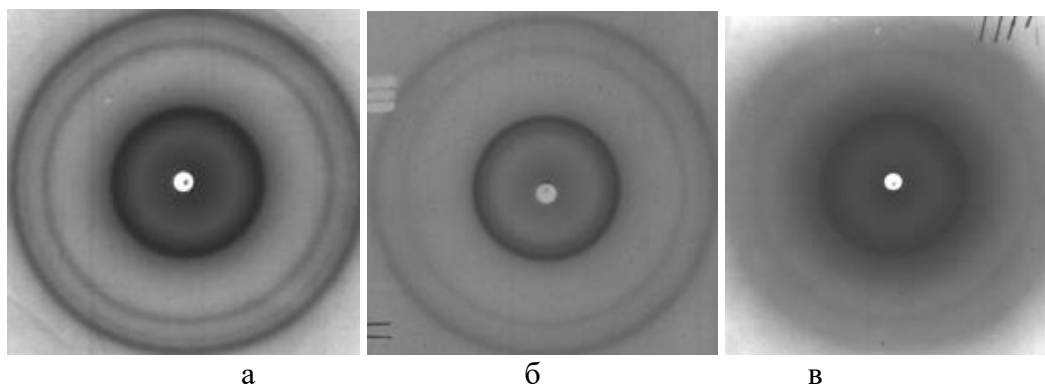


Рис. 3. Рентгенограммы образцов ксерогелей, исходной (несшитой) пленки сополимера Ф-42 (а) и сшитых пленок сополимера Ф-42, полученные для времени реакции 1 ч (б) и 24 ч (в)

На рис. 4 приведены кривые ДСК исходной пленки, полученные для двух последовательных циклов нагрев–охлаждение. Из кривых следует, что структура, возникающая в пленке в процессе ее приготовления путем испарения растворителя, скорее всего, является метастабильной. Действительно, во втором цикле за счет процесса рекристаллизации образуются более крупные кристаллы, так как основной пик плавления смещается к более высоким температурам. Степень кристалличности при этом также повышается, так как растет энтальпия плавления. Кривые тепловыделения в сшитых пленках меняются существенно (рис. 4). Основной пик плавления сдвигается в область более низких температур. Это указывает на кристаллизацию очень малых и дефектных кристаллов, о чем свидетельствует и интерпретация рентгенограмм.

Помимо эндотермического пика плавления на кривых ДСК появляется экзотермический пик, очевидно связанный с дальнейшим протеканием процесса отщепления HF и удлинения двойных сопряженных связей. Такое предположение подтверждается тем фактом, что

термообработка модифицированных пленок до 150°C сопровождается их потемнением.

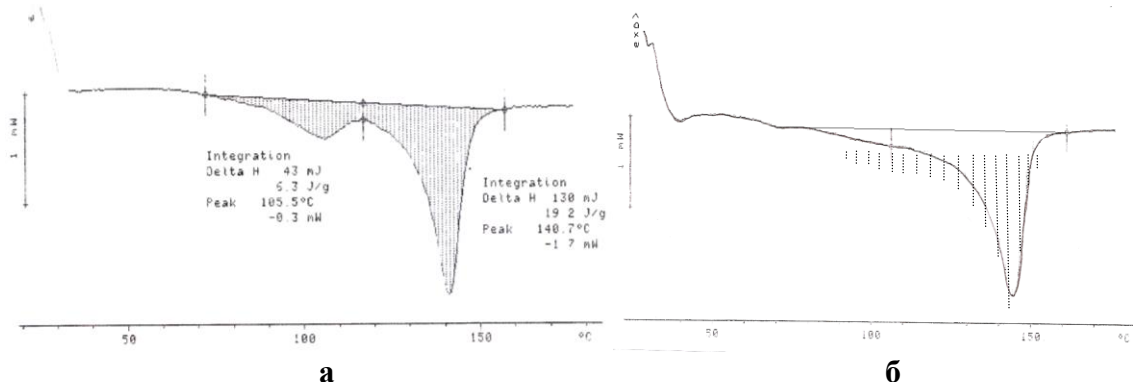


Рис. 4. Кривые ДСК для исходной (несшитой) пленки сополимера Ф-42, полученные в первом (а) и втором (б) циклах нагрева

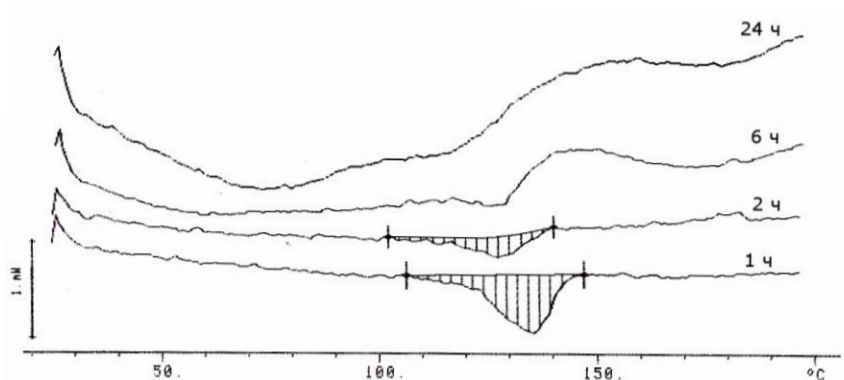


Рис. 5. Кривые ДСК для сшитых пленок сополимера ВДФ/ТФЭ, полученные для времени реакции 1, 2, 6 и 24 ч

Таким образом, разработан метод гетерогенного химического сшивания пленок Ф-42, позволяющий регулировать число химических сшивок в полимере. Исследованы протекающие при этом химические реакции. Обнаружено, что процесс сшивания Ф-42 с помощью ДЭТА приводит к частичному разрушению кристаллической структуры полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00759) и гранта президента РФ МК – 1442.2008.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferroelectric Polymers – Chemistry, Physics and Applications. Ed. H.S. Nalva. New York, 1995.
2. The Application of Ferroelectric Polymers / Ed. T.T. Wang, J.M. Herbert, A.M. Glass. Glasgow; London, 1987.
3. Kochervinskii V.V. // Russ. Chem. Rev. 1999. V. 68. P. 821–857.
4. Kochervinskii V.V. // Crystallography Reports. Suppl. 2009. V.54, N7. P. 1146–1171.

А. Л. Калабин, Э. А. Пакшвер, М. А. Салахов

Тверской государственной технический университет

ОПИСАНИЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ФОРМОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В ФАЗОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Рассчитана траектория движения состояния раствора полимера при гелеобразовании от точки начального положения до бинодали на диаграмме фазового разделения системы полимер–растворитель–осадитель. Получены оценки скорости гелеобразования для различных траекторий.

При формовании химических волокон из растворов полимеров образование структуры волокна происходит при гелеобразовании. Образование геля является сложным физико-химическим процессом, на который влияет большое число факторов и свойства геля, весьма разнообразны в зависимости от условий его получения. Гелеобразная фаза, являясь первичной структурой волокна, во многом определяет его свойства, поэтому представляется актуальным исследование кинетики продвижения области геля снаружи внутрь по сечению волокна.

Гелеобразование – это фазовый переход полимера из жидкой фазы в гель при изменении ряда внешних условий, например, таких, как температура, концентрация осадителя и механическое напряжение [1; 2]. Этот переход возможно представить как движение точки, отображающее состояние системы, в многомерном фазовом пространстве, осями которого являются величины, определяющие фазовое состояние системы. Это движение происходит от точки начального положения до бинодали на диаграмме фазового разделения системы полимер–растворитель–осадитель [3]. Движение соответствует изменению состояния системы, которое вызвано процессами тепло- и массообмена и механическими напряжениями, связанными с движением раствора. Цель данной работы – определение траектории движения состояния раствора полимера при гелеобразовании и её анализ.

Для проведения расчетов использовалась модель, реализованная программно для системы ПАН–ДМФ–вода, данные о которой приведены в [5].

Рассчитывалась зависимость толщины слоя геля $R_g(t)$ от времени t . При допущении об аксиальной симметрии волокна в одномерной постановке предполагается направление диффузии и теплообмена только по радиусу. Время полного гелеобразования t_g – это время, когда гелеобразование происходит по всей толщине струи, а именно –

заканчивается в центре волокна при $r=0$ и $R_g=R$, так как эта точка максимально удалена от поверхности волокна, через которую идет тепломассообмен.

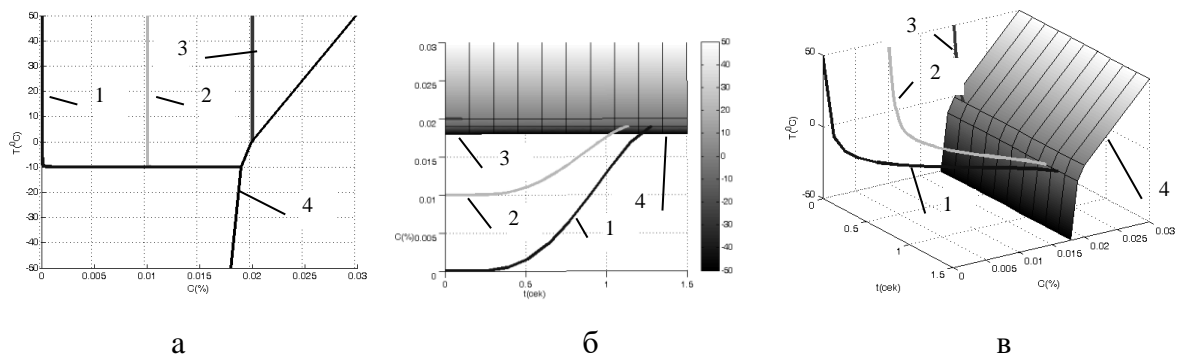


Рис. 1. Траектория движения состояния раствора полимера при гелеобразовании при совместном тепломассообмене. Обозначено: траектория при 1 – $C_0=0\%$; 2 – $C_0=1\%$, 3 – $C_0=2\%$, 4 – фазовая диаграмма

Траектория движения состояния раствора показана на рис. 1, а – плоскости (C, T) , где $C(r, t)$ – концентрация осадителя в точке с координатой r в момент времени t в долях единицы; $T(r, t)$ – температура раствора полимера в градусах Цельсия; б – зависимость $C(t)$ при $r=0$; в – в пространстве (C, T, t) при различных значениях C_0 – начальной концентрации осадителя в растворе полимера. В траектории в фазовом пространстве можно выделить два этапа. На первом этапе происходит охлаждение волокна до температуры осадительной ванны при незначительном изменении концентрации осадителя внутри волокна, это вертикаль кривой 2 на рис. 1а. На втором этапе идет массообмен – изменение концентрации осадителя до состояния фазового перехода. Примерное время гелеобразования при $R=50$ мкм составляет 1,5 с, из них на охлаждение волокна примерно 0,2 с. Расчеты приведены на рис. 2

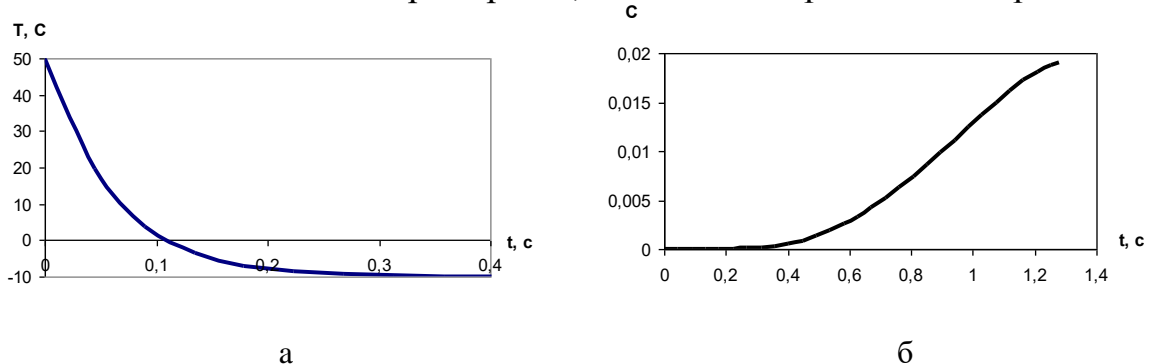


Рис. 2. Зависимость температуры T (а) и концентрации C (б) осадителя в центре волокна от времени

Оценки характерного времени процесса гелеобразования по отдельным механизмам для параметров обычных технологических режимов приведены в [3] и составляют соответственно для теплообмена от 0,01 до 0,1 с, диффузии 1 с и механического поля 5–8 с. Скорости

теплообмена и диффузии определяются коэффициентами температуропроводности и диффузии, отношение которых равно приблизительно 10. Время механотропного гелеобразования может быть существенно уменьшено на порядок при определенных величинах градиента скорости растяжения струи. На основе этих оценок получим расчетные выражения для оценки скоростей гелеобразования для изотермического (диффузионного), термотропного и механотропного, в предположении равномерности этого процесса:

$$V_d = R/t_d = [R \{ F_{od} - \ln \Theta_C / G \} / D]^{-1} \quad (1)$$

$$V_h = R/t_h = [R \{ (\ln [(1-A) / \Theta_T]) / B + F_{oh} \} / a]^{-1} \quad (2)$$

$$V_m = R/t_m(x_0) \approx \int_0^{x_0} \frac{dx}{v(x)} = \frac{1}{\beta v_0} - \frac{1}{v_0}, = R / \{ [1 - \exp(-\beta x_0)] / \beta v_0 \}^{-1}, \quad (3)$$

где $\Theta_C = (C_g - C_{cr}) / (C_g - C_0)$ – приведенная концентрация осадителя в волокне; $\Theta_T = (T_g - T_{cr}) / (T_g - T_0)$ – приведенная температура в волокне; R – радиус волокна; константы: $F_{od} = 0,081$; $F_{oh} = 0,126$; $A = (1 + n/Bi)^{-1}$; $B = 2(1 + m/Bi)(1/(m+2) + 1/Bi)^{-1}$; $n = 1,081$, $m = 9,86 \cdot 10^{-3}$; $G = 5,79$; коэффициенты диффузии и температуропроводности – D , a ; критерий Био $Bi = 0,25$; T_g – температура среды, T_0 – начальная температура; C_0 – начальная концентрация осадителя в растворе полимера; C_g – концентрация осадителя в осадительной ванне; C_{cr} – концентрация осадителя и T_{cr} – температура раствора полимера в момент фазового перехода, значения которых определяются из фазовой диаграммы системы полимер–растворитель–осадитель; v , v' – продольная скорость и её градиент; x – координата в направлении движения; x_0 – значения координаты соответствующее величине v' , при котором возможен фазовый переход при фиксированных иных параметрах; $\beta = F \rho / (G \eta) = F / (g \eta)$; $F = const$ – постоянная сила натяжения нити; G , g – соответственно, весовой и объёмный расход раствора; ρ – плотность раствора полимера; η – продольная динамическая вязкость.

Для иллюстрации приведены траектории движения состояния раствора только при диффузии, без теплообмена, на рис. 3: а) – в пространстве (C, T, t) ; б) – зависимость $C(t)$.

Можно говорить о некоторых закономерностях связи характеристик гелеобразования и структуры волокна. Так, скорость протекания гелеобразования обуславливает дисперсность и степень однородности

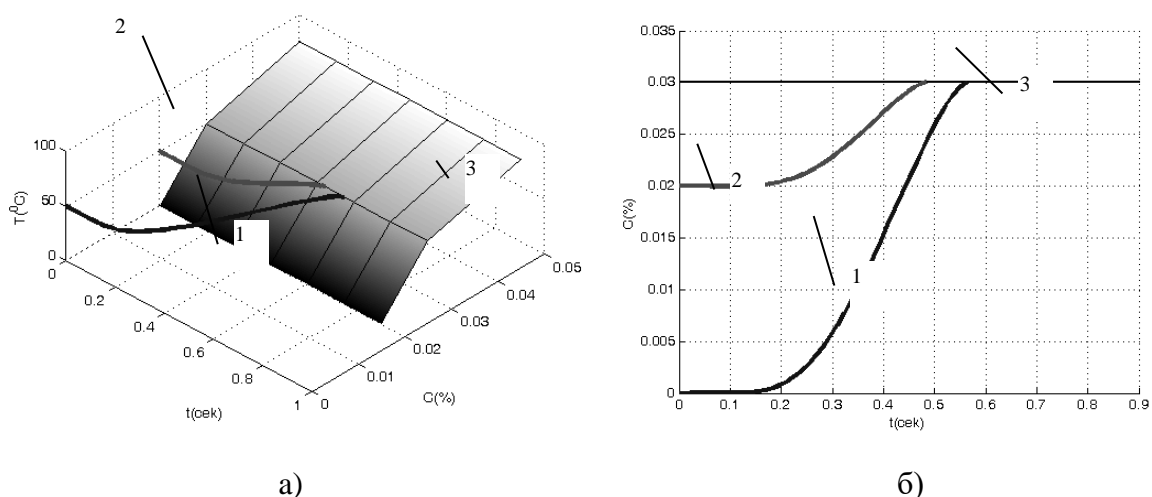


Рис. 3. Траектория движения состояния раствора полимера при гелеобразовании при постоянной температуре 50 С. Обозначено: траектория при 1 – $C_0=0\%$, 2 – $C_0=2\%$, 3 – фазовая диаграмма

волокна по сечению. Поэтому представление о кинетике развития процесса позволяет прогнозировать макро- и микроструктуру получаемого волокна. Известно, что гель-волокна, полученные диффузионным механизмом, неоднородны по радиусу волокна. Это объясняется тем, что при диффузии возникает ряд побочных явлений: выделение тепла при смешивании растворителя и осадителя, изменение коэффициента поверхностного натяжения и возникновение дополнительных жидкостных потоков. Эти явления увеличивают неоднородность структуры геля. Можно ожидать, что гели, полученные при механическом растяжении будут однородны по сечению волокна, так как напряженность по радиусу струи при одноосном растяжении будет однородна. Исходя из того что скорость термотропного гелеобразования значительно выше скорости диффузионного процесса, можно предполагать более высокую дисперсность и степень однородности структуры такого геля.

Полученные результаты можно использовать для анализа условий формования при производстве волокон заданного качества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., 1971.
2. Вшивков С.А. и др. // Высокомолек. соед. 1996. Т. А38, № 5. С. 844–848.
3. Калабин А.Л., Пакшвер Э.А. // Хим. волокна. 2000. №2. С. 27–29.
4. Калабин А.Л., Пакшвер Э.А. // ТОХТ. 1997. Т.31, вып.6. С. 574–579.
5. Калабин А.Л., Керницкий А.В., Пакшвер Э.А. // Химические волокна. 2008. №4. С. 34–38.

П. М. Пахомов¹, С. Д. Хижняк¹, В. Е. Ситникова¹, Е. А. Рогова¹,
В. П. Галицын², D. Jonichen³

¹Тверской государственный университет

²НИИ синтетического волокна, г.Тверь

³Institute of Polymeric Research, Dresden

О ПОЛИМОРФНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Методами рентгеноструктурного анализа и ИК спектроскопии исследованы полиморфные и фазовые превращения в сверхвысокомолекулярном полиэтилене при получении из него высокопрочных волокон методом гель-формования. Установлено, что моноклинная кристаллическая фаза, имеющаяся в исходных реакторных порошках и гелях, при высокотемпературной ориентационной вытяжке переходит в орторомбическую фазу. Содержание коротких транс-сегментов в аморфной фазе при вытягивании уменьшается. На поверхности образца по сравнению с его объемом наблюдается повышенное содержание моноклинной фазы и коротких транс-сегментов цепей в аморфной фазе.

В настоящее время остается актуальной проблема дальнейшего упрочнения полимерных материалов (волокон и пленок), получаемых из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) методом гель-формования, поскольку достигнутые в промышленности прочностные показатели не превышают 10% от теоретического предела. Хорошо известно, что многие факторы оказывают существенное влияние на конечные механические характеристики полимерного материала. Установлено, что при создании высокопрочных волокон из СВМПЭ методом гель-формования их прочность в значительной степени зависит от строения исходного реакторного порошка (его молекулярно-массовых характеристик, морфологии) [1 - 3], типа растворителя и концентрации раствора [1], а также условий перевода полимерного раствора в высокопрочное волокно на всех стадиях технологической цепочки (переходы раствор → гель, гель → ксерогель, ксерогель → высокопрочное волокно) [4]. Реакторные или насцентные порошки СВМПЭ являются высококристаллическим материалом. Их степень кристалличности достигает 80% и выше [5], поэтому при переходе из неориентированного состояния в высокоориентированное кристаллическая фаза полимера претерпевает существенные перестройки [5; 6]. В связи с этим нам представляется, что ответственными за прочность конечного волокна могут быть не только аморфная фаза, содержание которой при ориентационном вытягивании катастрофически сокращается [5], но и условия перехода аморфной фазы в кристаллическую. Известно, что реакторные порошки СВМПЭ могут содержать до 50% кристаллитов в моноклинной фазе [7], а при ориентационном вытягивании моноклинная

фаза может переходить в орторомбическую и гексагональную [8]. При ориентационном вытягивании происходят не только полиморфные превращения в кристаллической фазе, но и растет продольный размер кристаллитов (кристаллиты на складчатых цепях переходят в кристаллиты на выпрямленных цепях [5]), а также теряется понятие самой аморфной фазы: исчезает большой период за счет выравнивания плотностей аморфной и кристаллической фаз [5] и растет содержание, так называемой жесткой аморфной фазы [9], состоящей из выпрямленных транс-сегментов цепей, не образующих трехмерный кристаллический порядок.

Таким образом, при ориентационном вытягивании гель-волокна как основной стадии гель-технологии наблюдаются значительные фазовые перестройки: полиморфные превращения, появление и рост содержания промежуточной фазы (типа мезофазы), состоящей из выпрямленных транс-сегментов цепей.

Целью настоящей работы являлось изучение с помощью рентгено-структурного анализа и методом ИК спектроскопии фазового состояния СВМПЭ на различных этапах гель-формования: от исходного реакторного порошка до конечного высокопрочного волокна.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлись реакторные порошки СВМПЭ $M_w=1,7 \cdot 10^6$ производства ОАО «Томскнефтехим». Растворы и гели СВМПЭ с концентрацией полимера до 5% готовили, используя в качестве растворителя вазелиновое масло и декалин, в соответствии с методикой, изложенной в работе [10]. Пленки ксерогелей получали испарением при комнатной температуре летучего растворителя, либо удалением нелетучего растворителя путем многократного отжима геля между листами фильтровальной бумаги. Полифиламентную нить СВМПЭ с различной кратностью вытягивания получали методом гель-формования из 3% прядильного раствора полимера в вазелиновом масле на опытной установке ВНИИСВ г. Твери [11]. При ИК спектроскопических исследованиях в качестве сравнения также использовали неориентированные пленки полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с $M_w=50 \cdot 10^3$.

Эксперименты по большеугловой рентгеновской дифракции осуществляли на дифрактометре «P4» фирмы «Siemens AG» с использованием монохроматического излучения ($\lambda=0,154$ нм), а по малоугловой рентгеновской дифракции – на дифрактометре собственной конструкции Института полимерных исследований Дрездена с диаметром главной щели 100 мкм и вращающимся анодом фирмы «Rigaku» с монохроматическим излучением $\lambda=0,154$ нм. Нить СВМПЭ в рентгеноструктурных исследованиях наматывали на металлическую рамку параллельно оси волокна.

ИК спектры реакторных порошков, гелей и волокон СВМПЭ регистрировали на Фурье-ИК спектрометре «Equinox 55» фирмы «Bruker». Для записи ИК спектров реакторных порошков СВМПЭ использовали стандартную методику приготовления таблеток с KBr или НПВО приставку «Golden Gate». ИК спектры пленок и волокон СВМПЭ получали как с использованием обычной методики «на просвет», так и приставки НПВО. Образцы волокон предварительно наматывали на рамку параллельно друг другу. При анализе ИК спектров основное внимание было уделено поведению «кристаллического» дублета $720/730\text{ см}^{-1}$. В соответствии с литературными данными [12] этот дублет отвечает маятниковым колебаниям длинных транс-сегментов цепей (T_m , где $m \geq 7$) в кристаллической орторомбической фазе. ИК полоса поглощения на частоте 720 см^{-1} более сложная. На этой частоте появляется ИК полоса точно такой же интенсивности и природы, что и на частоте 730 см^{-1} (за счет так называемого давидовского расщепления). Кроме того, на частоте 716 см^{-1} могут проявляться полоса, отвечающая моноклинной кристаллической фазе [13], а также аморфная компонента этой полосы на частоте $718 - 722\text{ см}^{-1}$, отвечающая коротким транс-сегментам цепей ($4 \geq T_m \geq 2$) [12]. Разделение сложного контура ИК полосы 720 см^{-1} на соответствующие компоненты осуществляли с помощью компьютерной программы OPUS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Данные рентгеноструктурного анализа

Реакторные порошки СВМПЭ методом рентгеновской дифракции под

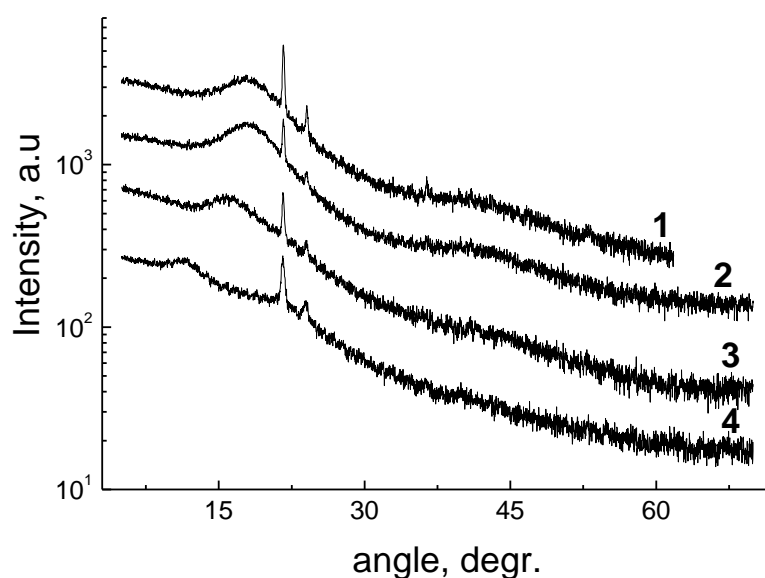


Рис. 1. Рентгеновское рассеяние в больших углах гелей СВМПЭ:
 1 – 5% гель в вазелиновом масле;
 2 – 2% гель в вазелиновом масле;
 3 – 1,5% гель в декалине;
 4 – ксерогель из геля в вазелиновом масле

большими углами хорошо исследованы в работе [14]. Было установлено, что в исходных реакторных порошках содержание моноклинной фазы

может достигать 50%. Нами также установлено, что наряду с орторомбической кристаллической фазой в реакторных порошках практически всегда присутствует моноклинная фаза, поэтому на рентгеноструктурных исследованиях реакторных порошков останавливаться не будем, а сразу перейдем к изучению гелей и волокон.

На рис. 1 представлена зависимость интенсивности рентгеновского рассеяния от угла дифракции для различных гелей СВМПЭ. Легко видеть, что на всех дифрактограммах гелей присутствуют рефлексы орторомбической фазы (110) и (200), отвечающие $2\Theta=21,5^\circ$ и $23,5^\circ$ соответственно. Кроме того, на дифрактограммах гелей с разными растворителями наблюдается широкое диффузное рассеяние с максимумом $2\Theta \approx 18^\circ$ для геля на основе вазелинового масла и $2\Theta \approx 16^\circ$ – на основе декалина. Орторомбическая фаза в геле отвечает кристаллическим узлам пространственной сетки геля, а широкий пик – рассеянию от растворителя, который находится между макромолекулами полимера. В зависимости от типа растворителя меняется расстояние между полимерными молекулами, что отражается на положении широкого пика.

Для пленки ксерогеля (удален растворитель) на дифрактограмме (рис. 2) наряду с интенсивными рефлексами орторомбической решетки можно наблюдать рефлекс моноклинной фазы (001) при $2\Theta=19,5^\circ$.

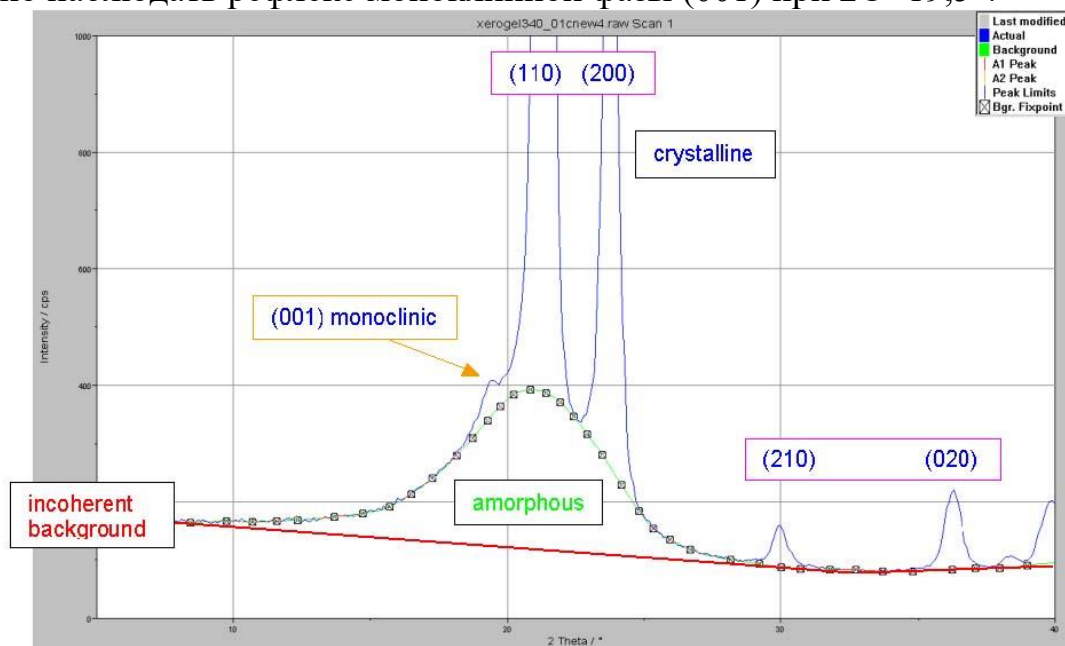


Рис. 2. Рентгенограмма пленки ксерогеля СВМПЭ

При формовании и ориентационном вытягивании волокон СВМПЭ наблюдались полиморфные превращения (рис. 3). Для волокна, подвергнутого ориентационному вытягиванию при температурах, не превышающих 110°C (рис. 3а), на дифрактограмме отчетливо проявлялись рефлексы, отвечающие моноклинной кристаллической решетке. Однако для волокон, полученных ориентационным вытягиванием при температуре

125°C (рис. 3б) и выше, эти рефлексы практически отсутствовали, т.е. моноклинная фаза перешла в орторомбическую. Подобные переходы наблюдали и раньше, например в работе [8].

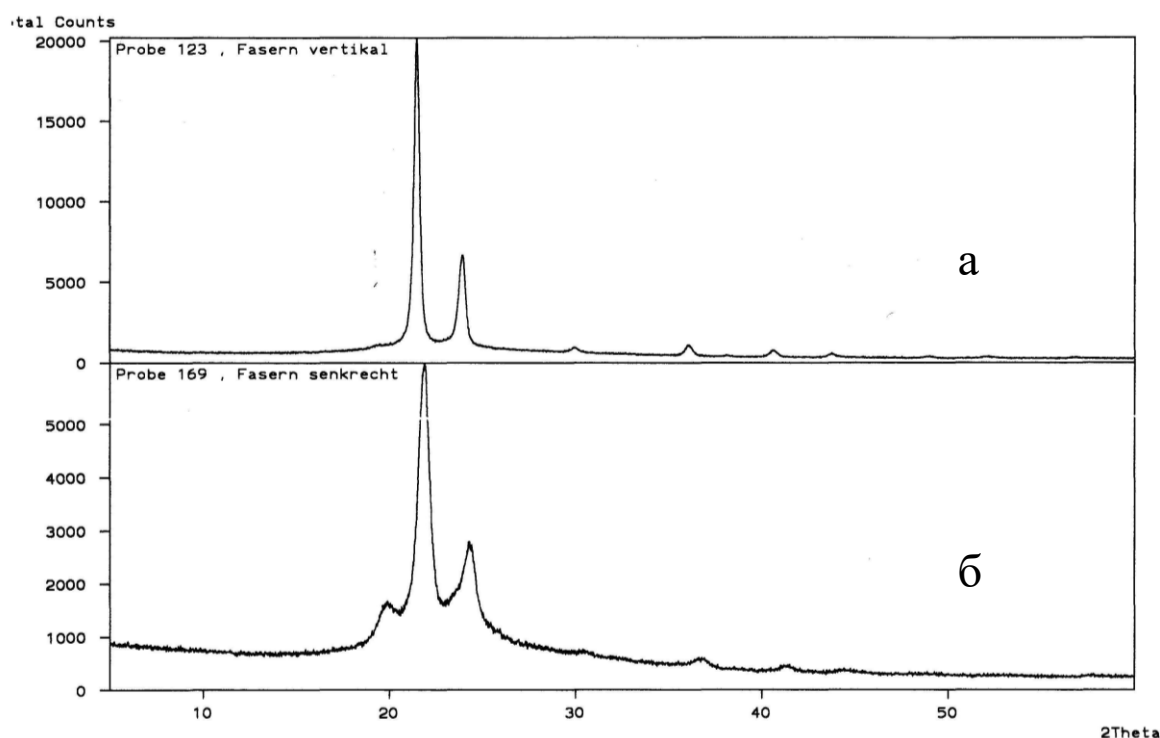


Рис. 3. Рентгенограммы волокон СВМПЭ:
а – волокно СВМПЭ с $\lambda=37$, $\sigma=195$ кг/мм², вытягивалось при $T=110^\circ\text{C}$;
б – волокно СВМПЭ с $\lambda=40$, $\sigma=197$ кг/мм², вытягивалось при $T=125^\circ\text{C}$

Важно при этом отметить, что подобные полиморфные превращения практически не повлияли на прочностные показатели волокна. Волокна, вытянутые при разных температурах, но примерно до одинаковой кратности (λ), имели близкие прочностные (σ).

2. Данные ИК спектрального анализа

С помощью метода ИК спектроскопии были изучены спектры порошков, пленок ксерогелей и волокон СВМПЭ в области 720–730 см⁻¹. ИК полоса поглощения на частоте 720 см⁻¹ является сложной, так как в окрестности ее максимума проявляются маятниковые колебания СН₂-групп в орторомбической, моноклинной и аморфной фазах. С помощью программы OPUS ИК полосу 720 см⁻¹ делили на составляющие компоненты. При этом учитывали, что полуширина полосы, отвечающей за аморфную фазу, больше, чем для кристаллической фазы. На рис. 4 представлены ИК спектры реакторного порошка СВМПЭ, записанные с

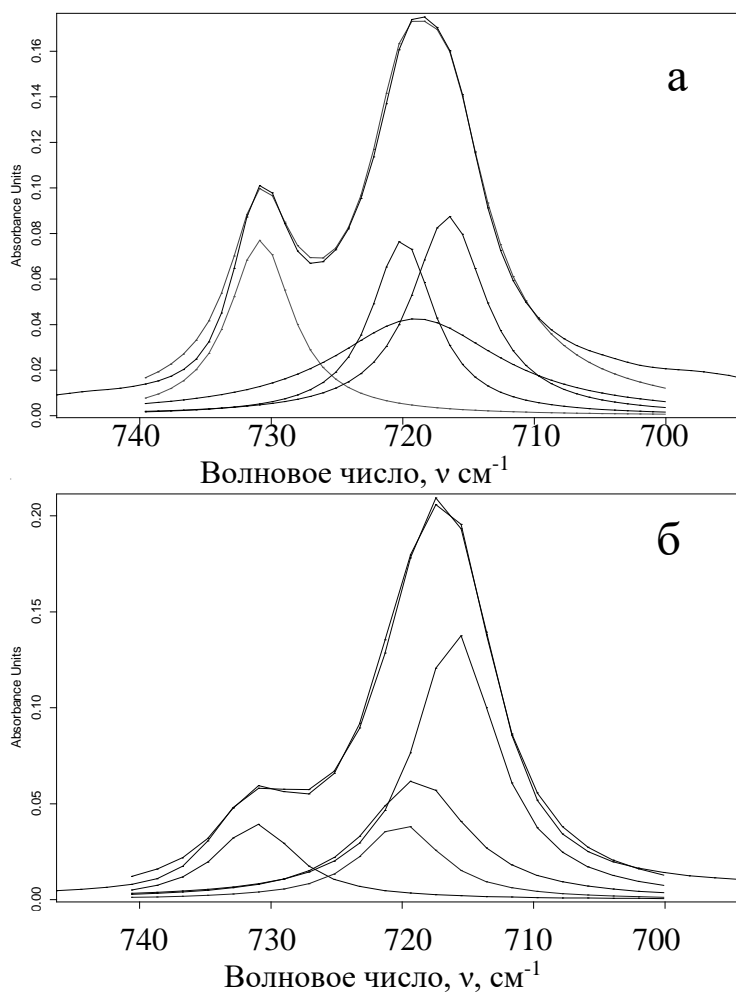


Рис. 4. ИК спектр поглощения порошка СВМПЭ в области 720-730 cm^{-1} : а – «на просвет», б – НПВО

«на просвет» и методом НПВО. В ИК спектре пленки ПЭВД, записанной «на просвет», отсутствует моноклинная фаза и мало содержание коротких транс-сегментов в аморфной фазе (рис. 5а, таблица). На поверхности пленки (рис. 5б) увеличивается содержание коротких транс-сегментов в аморфной фазе, а также появляется моноклинная фаза.

Анализ ИК спектра (метод НПВО) поверхности пленки ксерогеля СВМПЭ (рис.6, таблица) показывает, что в этом случае превалирует моноклинная фаза по сравнению с орторомбической фазой и содержанием коротких транс-сегментов в аморфной фазе.

В объеме волокон СВМПЭ с малой кратностью вытягивания ($\lambda=5,14$) уже заметно снижается содержание моноклинной фазы и коротких транс-сегментов в аморфной фазе (рис. 7а) по сравнению с реакторными порошками (таблица). В то же время на поверхности волокна (рис. 7б) содержание моноклинной фазы существенно превосходит, а коротких транс-сегментов приближается к концентрации этих сегментов на поверхности гранул реакторных порошков (таблица).

помощью обычной методики приготовления таблеток КВг и получения спектра «на просвет» (рис. 4а), а также с помощью НПВО приставки «Golden Gate» (рис. 4б, таблица). Видно, что величина соотношения интенсивностей полос 720/730 cm^{-1} на поверхности порошка (рис.4б) выше, чем в его объеме. Это может быть обусловлено повышенным содержанием аморфной и моноклинной кристаллической фаз на поверхности гранул порошка по сравнению с объемом вещества.

На рис. 5 представлены ИК спектры поглощения пленки ПЭВД, полученные по методике

Результаты ИК спектрального анализа различных образцов полиэтилена

Образцы			Position	Intensity A_{\max}	Width $\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}	Integral (A)	$A = \frac{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{3}$	$A_{\text{ан}} / A_{730}$
Порошок СВМПЭ	НПВО		715.96	0.14	7.56	1,65		3,69
			718.88	0.06	9.23	0,91		2,02
			720.08	0.04	7.24	0,45		1,00
			731.15	0.04	7.24	0,45		1,00
	«на просвет»		716.54	0.09	6.87	0,94		1,33
			718.98	0.04	15.63	1,05		1,47
			720.00	0.08	5.85	0,71		1,00
		730.80	0.08	5.85	0,71		1,00	
Пленка ПЭВД	НПВО		717.67	0.10	6.62	0,99		1,22
			720.23	0.02	11.42	0,47		0,51
			720.07	0.08	6.93	0,81		1,00
			729.51	0.08	6.93	0,81		1,00
	«на просвет»		719.18	0.04	17.16	1,15		0,21
			719.70	0.38	9.23	5,53		1,00
			729.73	0.38	9.23	5,53		1,00
Ксерогель СВМПЭ	НПВО		715.76	0.26	10.94	4,45		11,43
			717.44	0.02	8.60	0,21		0,55
			720.29	0.04	6.05	0,39		1,00
			732.47	0.04	6.05	0,39		1,00
Волокно СВМПЭ с кратностью $\lambda=5,14$	НПВО	0°	716.57	0.07	11.25	1,29	4,92	8,52
			720.39	0.03	21.44	1,09	0,89	
			720.19	0.01	7.88	0,14	0,58	
			731.19	0.01	7.88	0,14	0,58	
		90°	714.94	0.52	8.19	6,72		1,00
			716.37	0.03	16.85	0,78		
			719.02	0.09	5.85	0,79		
			731.80	0.09	5.85	0,79		
	«на просвет»	0°	715.16	0.03	6.30	0,29	0,27	0,268
			718.40	0.02	15.17	0,35	0,70	
			719.70	0.12	9.64	1,82	1,02	
			730.45	0.12	9.64	1,82	1,02	
		90°	716,78	0,03	6,72	0,26		1,00
			719,08	0,03	18,62	0,87		
720,07			0,05	8,60	0,61			
730,51			0,05	8,60	0,61			
Волокно СВМПЭ с кратностью	НПВО	0°	716.46	0.05	10.86	0,91	4,19	4,64
			719.41	0.02	15.15	0,57	0,79	

$\lambda=32,6$			720.21	0.01	8.26	0,19	0,90	0,88	
			731.06	0.01	8.26	0,19	0,90		
	90°		714.51	0.41	9.10	5,83		1,00	
			717.61	0.12	6.73	1,26			
			718.18	0.03	22.51	0,90		1,00	
			731.29	0.12	6.73	1,26			
	«на просвет»	0°	715.81	0.30	5.81	2,77	1,35	0,78	
				718.42	0.07	12.55	1,43		1,02
				719.03	0.35	5.96	3,27	1,72	0,59
				730.29	0.35	5.96	3,27	1,72	
		90°		715.85	0.06	6.73	0,63		1,00
				718.92	0.03	15.31	0,81		
				719.34	0.09	6.80	0,94		1,00
				730.37	0.09	6.80	0,94		

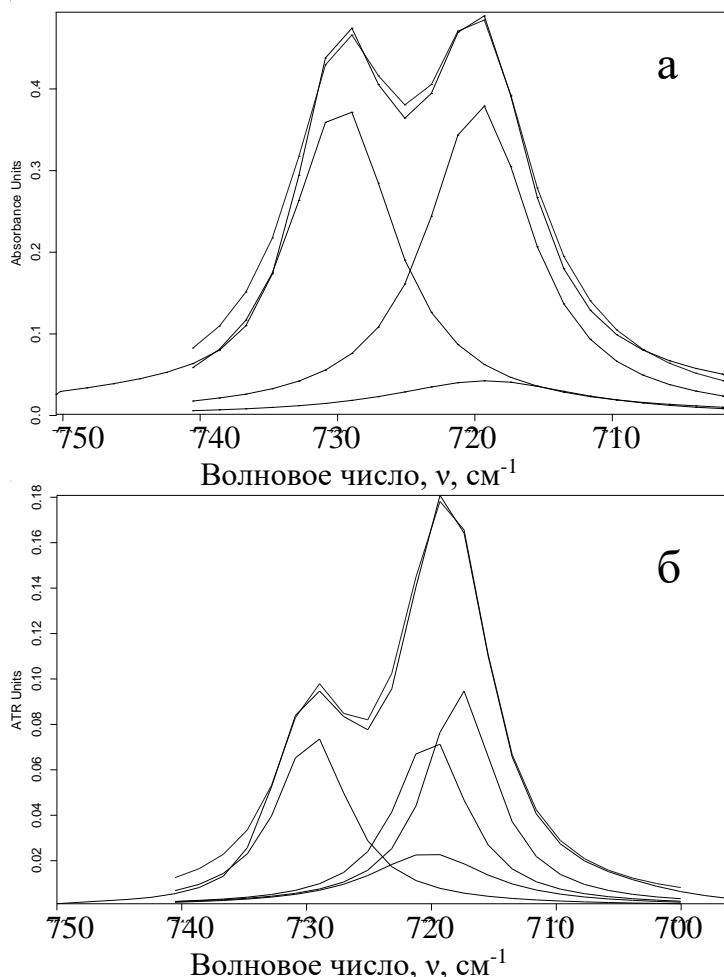


Рис. 5. ИК спектр поглощения пленки ПЭВД в области 720–730 см^{-1} : а – «на просвет», б – НПВО

При увеличении кратности вытягивания ($\lambda=32,6$) наблюдаются заметное возрастание содержания моноклинной фазы в объеме образца и незначительное снижение коротких транс-сегментов в аморфной фазе (таблица). Отметим, что ориентационное вытягивание осуществлялось в среде растворителя и при температурах ниже 125°C. На поверхности таких волокон содержание моноклинной фазы возрастает в несколько раз, подрастает и концентрация коротких транс-сегментов по сравнению с объемом. Если же сравнить концентрацию моноклинной фазы и коротких транс-сегментов в аморфной фазе на

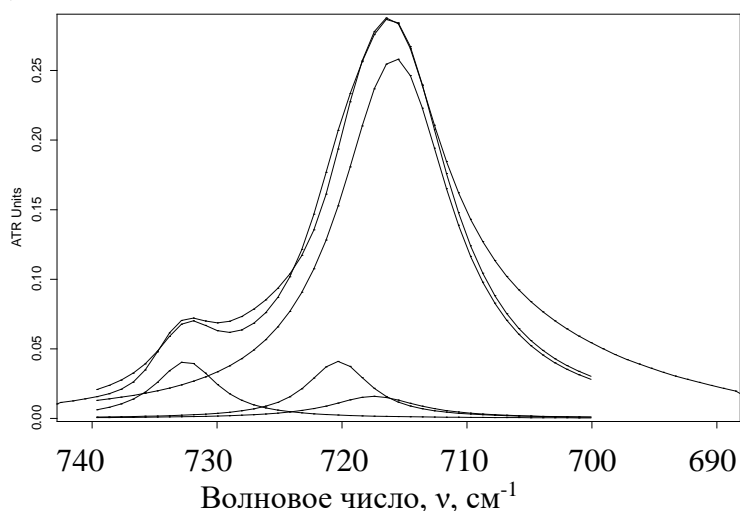


Рис. 6. ИК спектр поглощения пленки ксерогеля СВМПЭ, полученный с помощью приставки НПВО

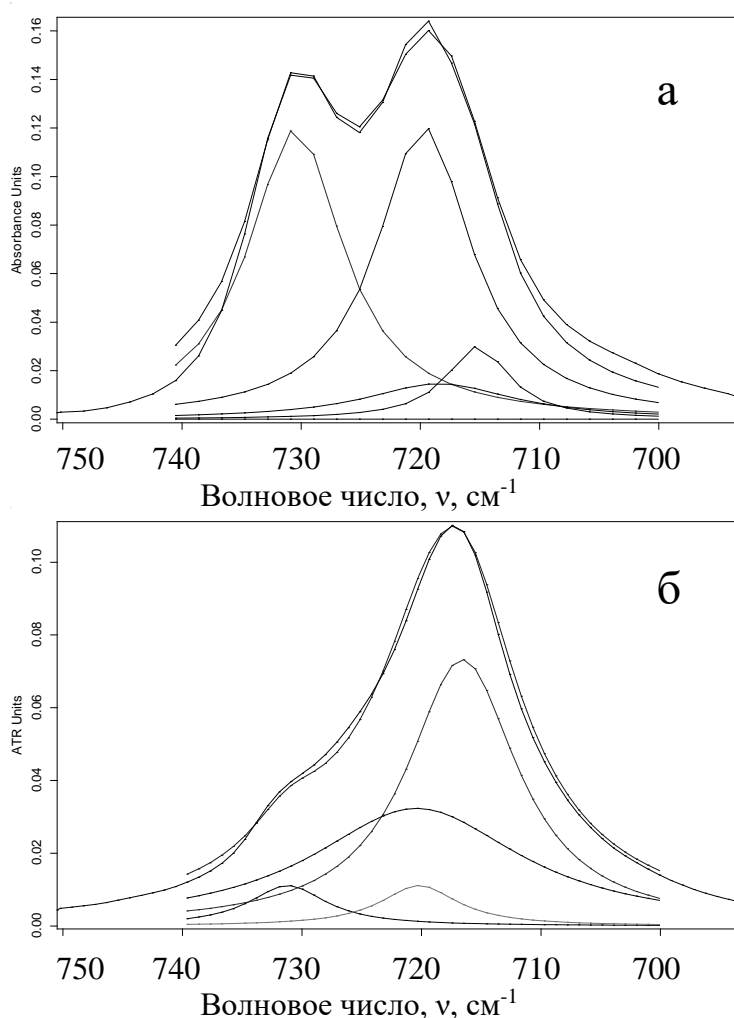


Рис. 7. ИК спектры поглощения волокна СВМПЭ с кратностью вытягивания $\lambda=5,14$ в области $720-730 \text{ см}^{-1}$: а – «на просвет», б – НПВО

поверхности волокна с $\lambda=5,14$, то при ориентационном вытягивании до $\lambda=32,6$ снижается их содержание примерно в 2 раза (таблица).

Таким образом, методами рентгеноструктурного анализа в больших углах и ИК спектроскопии установлено, что в ходе гель-формования и ориентационного вытягивания волокон СВМПЭ наблюдаются значительные полиморфные и фазовые перестройки в полимере. По своему фазовому составу образцы СВМПЭ и ПЭВД существенно отличаются друг от друга. На поверхности СВМПЭ (реакторный порошок, гель, волокно) всегда присутствует повышенное содержание моноклинной фазы и коротких транс-сегментов в аморфной фазе по сравнению с объемом. Подтвержден переход моноклинной фазы в орторомбическую при высокотемпературной ($T \geq 125^\circ\text{C}$) ориентационной вытяжке. Отмечено, что сами полиморфные перестройки не

оказывают заметного влияния на прочностные показатели волокна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

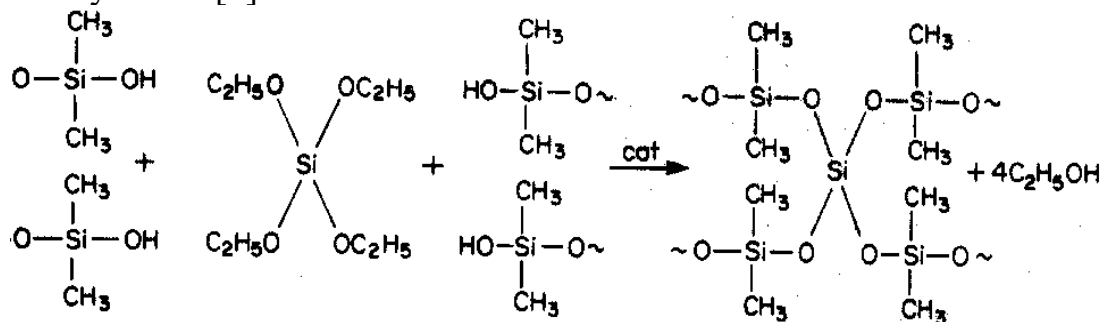
1. Пахомов П.М. Высокопрочные полимерные волокна. Тверь, 1993.
2. Ivan'kova T.M., Myasnikova L.P., Marikhin V.A. et al. // J. Makromol. Sci.-Phys. 2001. V40, №5. P.813.
3. Tsobkallo K., Vasilieva V., Khizhnyak S. et.al. // Polymer. 2003. V44. P.1613.
4. Пахомов П.М., Галицын В.П., Крылов А.А. и др. // Химические волокна. 2005. №5. С.6.
5. Пахомов П.М., Голикова А.Ю., Галицын В.П. и др. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2006. Вып. 12. С.23.
6. Антипов Е.М., Лебедев Ю.А., Ребров А.В. и др. // Высокомолек. соедин. 2007. Т.49А, №6. С.1003.
7. Аулов В.А., Щербина М.А., Чвалун С.П. и др. // Высокомолек. соедин. 2007. Т.49А, №6. С.1005.
8. Kutelek L., Rastogi S., Meier R.J., Lemstra P.J. // Macromolecules. 2000. V.33. P.5593.
9. Pakhomov P., Khizhnyak S., Reuter H. et.al. // Polymer. 2003. V.44. P.4651.
10. Хижняк С.Д., Галицын В.П., Reuter H. и др. // Физико-химия полимеров. Тверь, 2001. Вып.7. С.30.
11. Галицын В.П., Напасников В.П., Микулов А.Е. // Патент РФ №1796689. 1993.
12. Пахомов П.М. // Автореф. канд. физ.-мат. наук. Л., 1977. С.6.
13. Holland-Moritz K., Van Werden K. // Makromol. Chem. 1981. Bd. 182. S.651.
14. Аулов В.А., Щербина М.А., Чвалун С.Н. и др. // Высокомолек. соедин. 2004. Т.64А, №6. С. 1005.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ГЕЛЕЙ И ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ НИХ ТВЕРДЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

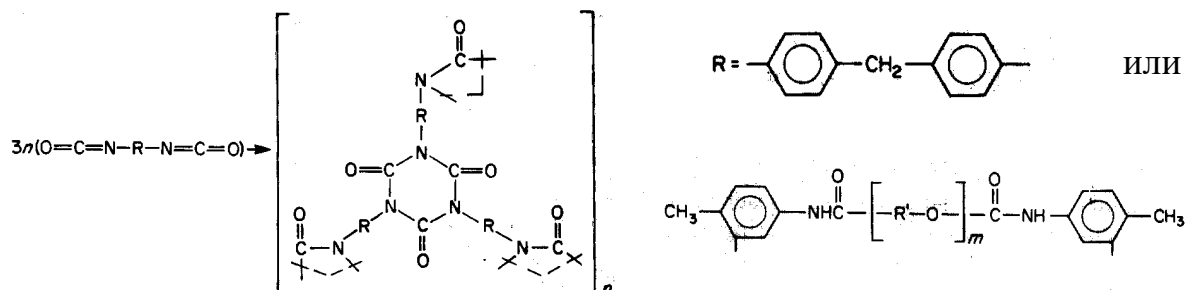
Показано существенное различие структуры (числа узлов), упругих свойств, способности к набуханию и пористости (плотности) твердых регулярных химических сеток, полученных сшиванием гибкоцепных олигодиметилсилоксанов и жесткоцепных полиизоциануратов в сухом состоянии и в состоянии геля в растворе при изменении термодинамического качества растворителя и концентрации полимера. Установлен ранее неизвестный факт, состоящий в том, что изменение условий формирования сетки приводит к различным значениям показателей степенных зависимостей модуля упругости от концентрации полимера в геле. Обнаружено, что последовательность формирования физической и химической сетки (формальдегидом при 60°C в отсутствие спиральных участков в желатине) в водных гелях желатины существенно изменяет реологические свойства гелей.

Большинство работ по полимерным гелям посвящено физическим гелям, образующимся в условиях фазового расслоения в растворе. В этом исследовании рассматриваются гели на основе регулярных химических сеток в растворе, для которых число узлов и число связей, образующих каждый узел, определены условиями синтеза. Рассмотрим, как условия образования химических узлов в таких гелях (концентрация полимера в растворе, термодинамическое качество растворителя, в котором происходят как формирование узлов сетки, так и последующее набухание гелей), а также последовательность образования сетки (а именно в твердом состоянии с последующим набуханием или непосредственно в среде растворителя) сказываются на упругих свойствах таких химических гелей и получаемых из них твердых тел.

В качестве объектов исследования выбраны модельные сетки [1; 2], а именно распространенные гибкоцепные полимеры – олигодиметилсилоксаны (ОДМС) различной молекулярной массы ($M_n=800$ и 11000), сшиваемые тетраэтоксисиланом по концевым ОН группам, что изменяет частоту сетки [3]



а также жесткоцепные полимеры – полиизоцианураты [4], получаемые реакцией циклотримеризации диизоцианатов (или макродиизоцианатов) в различных растворителях: N-метилпирролидоне, нитробензоле и анизоле (расположенных в порядке ухудшения их термодинамического качества) [5]:



Концентрацию сшиваемых олигомеров в растворе v_0 варьировали от 1 до 0.005, при этом модуль упругости гелей и сухих сеток G , полученных из них после полного удаления растворителя, уменьшался в 2–4 раза, а равновесное набухание – в несколько раз. Это является результатом того, что структура сеток, полученных в растворе и сухом состоянии, сильно различается, что не учитывается в теории высокоэластичности.

Еще одним объектом исследования явилась желатина, на основе которой наряду с образованием обычного физического геля в воде получали гель введением в раствор формальдегида, который взаимодействует с аминогруппами желатины с образованием химической сетки [6; 7].

Влияние термодинамического качества растворителя на свойства исходных набухших полидиметилсилоксановых сеток (гелей), а также полученных из них сухих сеток изучали в процессе его ухудшения путем последовательного возрастания объемной доли γ нерастворителя –

ацетонитрила – в смеси с хорошим растворителем – толуолом. Тройные фазовые диаграммы таких смесей приведены на рис. 1.

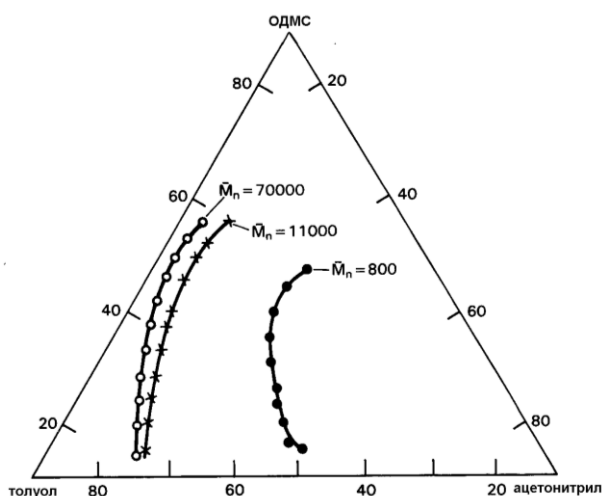


Рис. 1 Тройные фазовые диаграммы ПДМС–толуол–ацетонитрил)

В олигомере с $M_n=11000$ в однофазном состоянии раствора при ухудшении качества растворителя происходит компактизация клубка, в результате чего возрастает доля внутримолекулярной циклизации, что приводит, как видно на рис. 2, к уменьшению числа упругоактивных цепей сетки и соответственно модуля упругости геля G . При переходе в двухфазную область в этих условиях

происходит синерезис (т. е. отделение жидкости из геля) и образуется мутный пористый гель. Концентрация полимера внутри геля увеличивается, и модуль упругости существенно возрастает.

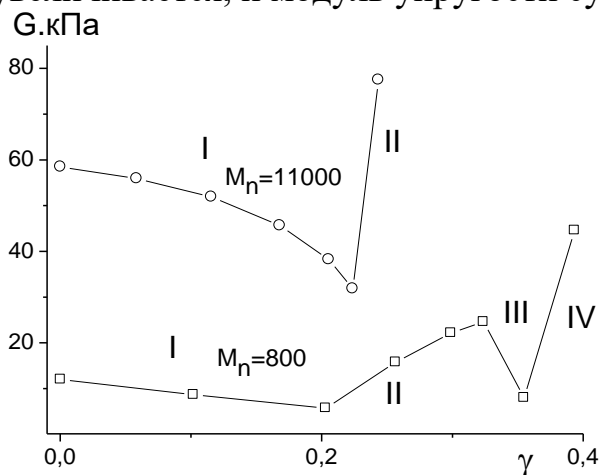


Рис. 2. Зависимость модуля упругости G гелей, образованных в бинарном растворителе, от его состава γ

В случае олигомера с $M_n=800$, т. е. при меньшем расстоянии между узлами (в более плотной сетке), происходят два типа синерезиса в геле (как видно на рис. 2), обусловленных различными причинами: первый (χ -синерезис) связан с несовместимостью сетки и растворителя и фазовым расслоением, второй (ν -синерезис) обусловлен увеличением числа узлов [8]. После уменьшения модуля упругости геля в однофазном состоянии (область I) значительно раньше

фазового расслоения происходит ν -синерезис, обусловленный нарастанием числа узлов с ухудшением качества растворителя. В результате образуются прозрачные непористые гели, в которых модуль упругости увеличивается вследствие удаления растворителя (область II). Однако дальнейшее ухудшение качества растворителя ведет к преимущественному уменьшению числа упругоактивных цепей, в результате чего ν -синерезис прекращается и G уменьшается (область III на рис. 2). Дальнейшее ухудшение качества растворителя приводит к χ -синерезису вследствие фазового расслоения, т. е. несовместимости полимера и растворителя, и G геля резко возрастает в результате увеличения его концентрации.

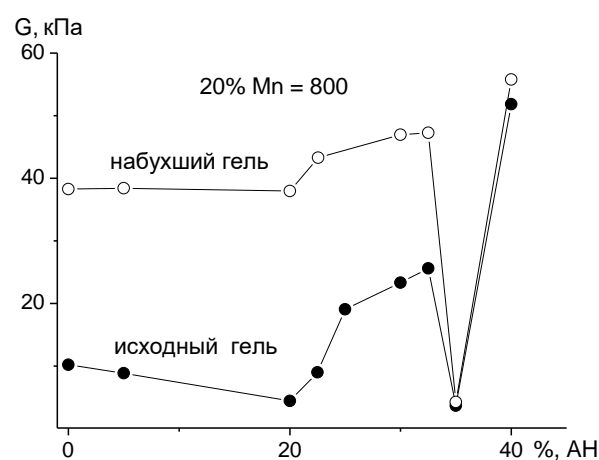
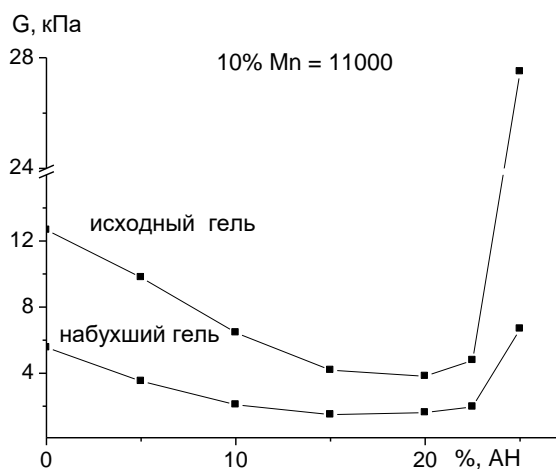


Рис. 3. Влияние набухания на модуль упругости сеток с различными M_n

Набухание образованных в указанных условиях гелей не изменяет характера зависимости их модуля упругости от качества растворителя но, как видно из рис. 3, G более редких сеток ($M_n=11000$) уменьшается с набуханием, а G более частых сеток ($M_n=800$) возрастает. Можно полагать, что последний, необычный, факт является результатом негауссового поведения коротких цепей в сетке, определяющего их растяжение в процессе набухания.

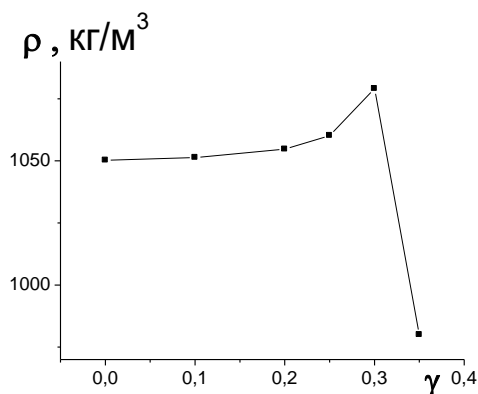


Рис. 4. Зависимость плотности ρ сухих сеток на основе ОДМС ($M_n = 800$) от состава γ растворителей, в которых они сформировались

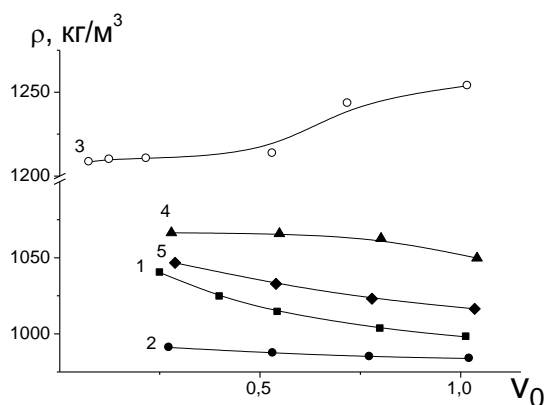


Рис. 5. Зависимость плотности сухих сеток, полученных в хорошем растворителе, на основе ОДМС с $M_n=800$ (1) и 3500 (2), ароматического диизоцианата (3) и макродиизоцианатов с $M_n=1500$ (4) и 3500 (5) от концентрации их формирования в растворе

На рис. 4 показано изменение плотности сухих сеток, полученных после полного удаления растворителя из описанных гелей, от состава (качества) растворителя, в котором они были получены. До определенного состава растворителя (область 1) плотность возрастает вследствие компактизации весьма несовершенных сеток. С дальнейшим ухудшением качества растворителя при получении геля плотность сухих сеток резко уменьшается вследствие сохранения пористой структуры, возникающей начиная с определенного состава растворителя при образовании геля. Компактизация структуры гелей такого же типа с большим числом топологических дефектов наблюдалась для гелей, полученных в хороших растворителях, но при очень большом разбавлении. Можно полагать, что этот факт тесно связан с переходом цепей сетки из конформации клубка в конформацию складчатой глобулы [9].

На рис. 5 представлена зависимость плотности сухих сеток от условий их получения в растворе. Из рисунка видно, что плотность высушенных сеток, как правило, оказывается тем более высокой, чем при меньшей концентрации в растворе она была сформирована, и выше плотности сетки, полученной в отсутствие растворителя. Лишь в случае полиизоцианурата, в котором велико межмолекулярное взаимодействие, а

расстояние между узлами очень мало, плотность сухой сетки уменьшается с понижением концентрации ее формирования. Но уже в макродицианатах, где возможны конформационные изменения цепей сетки, наблюдаются обычные закономерности.

Следует отметить весьма важный и не описанный ранее факт, состоящий в том, что изменение условий формирования сетки в растворе приводит к различным значениям показателей степенных зависимостей модуля упругости от концентрации полимера в геле [10].

Как видно из рис. 6, при набухании силоксановой сетки, полученной без растворителя, в которой число узлов при набухании не изменяется, показатель степени n зависимости модуля упругости набухшего геля G от концентрации в нём полимера V_2 составляет $1/3$, как это и следует из статистической теории высокоэластичности ($G=ARTv_e V_2^{1/3}$). Когда сшивание проводится в среде хорошего растворителя (гептана), т. е. различная степень набухания гелей задаётся концентрацией полимера в растворе V_0 , при которой формируется сетка, показатель n степенной зависимости G от $V_2=V_0$ составляет $1,7$; а при равновесном набухании этих сеток в том же растворителе ($V_2 < V_0$) n становится равным $2,25$. Значения показателя степени находятся в соответствии с теми величинами, которые предсказываются скейлинговым подходом к растворам полимеров и гелям в хороших растворителях, исходящим из уменьшения числа образующихся связей при понижении концентрации [11].

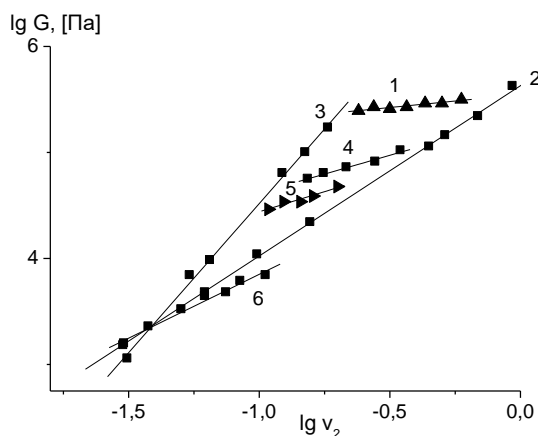


Рис. 6. Концентрационные зависимости модуля упругости силоксановых гелей, полученных различными способами: 1 – гель получен при $V_0 = 1$: $G \sim V_2^{1/3}$; 2, 3 – исходные гели, полученные при различных V_0 : $G \sim V_2^{1,7}$ (2) и эти же равновесно набухшие гели: $G \sim V_2^{2,25}$ (3); 4 – 6 – гели, полученные при $V_0 = 0,5$ ($G \sim V_2^{0,5}$); $0,2$ ($G \sim V_2^{0,66}$); $0,1$ ($G \sim V_2^{0,8}$), соответственно, и дополнительно набухшие

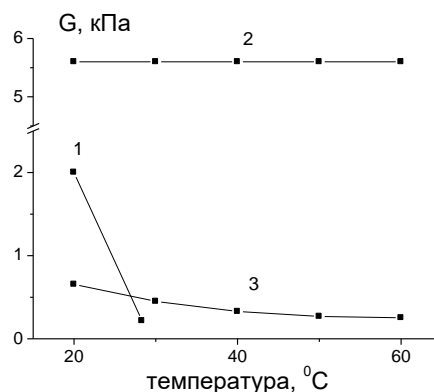


Рис. 7. Температурная зависимость модуля упругости 5% геля желатины без введения химических связей (1), геля, сшитого погружением в раствор формальдегида термообратимого геля (2), и геля, сшитого формальдегидом в растворе при 60°C и затем охлажденного до 20°C (3)

Когда сетки синтезируют в растворах различных концентраций V_0 и для каждой из них далее измеряют дополнительное набухание в том же растворителе со временем, в результате чего число связей для каждой сетки не меняется, показатель n степенной зависимости G от V_2 (полимера в набухшем геле) возрастает с уменьшением концентрации V_0 , при которой сетка образовалась, т. е. с уменьшением числа связей в сетке. Из рис. 6 видно, что при изменении V_0 от 1 до 0,1 n возрастает от 0,33 до 0,8.

Аналогичная закономерность наблюдается и для частых сеток – полиизоциануратов, для которых n изменяется от 2,7 до 3 с ухудшением качества растворителя [12; 13].

Обнаруженное явление и описывающие его новые зависимости обусловлены различием структур сеток, синтезированных при разных концентрациях в растворе, вследствие изменения механизма их формирования, в частности возрастания доли внутримолекулярной циклизации при уменьшении концентрации раствора. Практически это означает, что в зависимости от условий получения, как было отмечено выше, набухшие полимерные сетки обладают при одном и том же содержании растворителя существенно разными модулями упругости.

Таким образом, контролируемое изменение качества растворителя при образовании и набухании сетки позволяет направленно регулировать структуру и свойства сеток.

Другим примером, указывающим на взаимосвязь реологических свойств гелей с условиями их получения, в данном случае с конформацией макромолекул в процессе сшивания, служат водные гели желатины [7]. Сетку дополнительных химических связей в водных гелях желатины формировали двумя способами. Способ 1: сшивали макромолекулы желатины в воде формальдегидом выше температуры перехода спираль-клубок ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$), когда отсутствуют спиральные участки, без которых физическое гелеобразование желатины невозможно, и после этого помещали сшитый полимер в воду при комнатной температуре. В этом случае сетка физических связей накладывается на сетку химических связей. Способ 2: погружали в водный раствор формальдегида уже сформированный в воде физический гель желатины. В этом случае сетка химических связей накладывается на существующую сетку физических связей. Как видно из рис. 7, последовательность образования физических и химических связей в сетке гелей приводит к весьма существенному изменению реологических свойств гелей; столь же сильное влияние она оказывает и на набухание гелей.

Приведенные в данной статье результаты о влиянии условий получения полимерных гелей на структуру и свойства полученных из них твердых полимеров подтверждают мысль, высказанную де Женом о том, что гели являются замороженными системами, в которых свойства

приготовительного ансамбля определяют свойства окончательного ансамбля [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mark J.E., Sullivan J.L. // J. Chem. Phys. 1977. V.66, N3. P.1006.
2. Allen G., Egerton P.L., Walsh D.J. // J. Chem Phys. 1976. V.17, N1. P. 65.
3. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. 1982. Т. 24 А, N2. С.254.
4. Панкратов В.А., Ладовская А.А., Павлова С.-С.А., Тимофеева Г.И., Коршак В.В., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. 1978. Т.20А, №5. С.1074.
5. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Френкель Ц.М., Панкратов В.А., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т.25, №1. С.182.
6. Coopes H. // J. Polymer. Sci. 1970. А-1, № 8. P.1793.
7. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Малкис Н.И., Слонимский Г.Л., Титова Е.Ф., Белавцева Е.М. // Высокомол. соед. 1979. Т.А21, №6. С.1235.
8. Dusek K. // J. Pol. Sci. B3. P. 209.
9. Grosberg A.Y., Nechaev S.K. // J. de Phys. V.49. P.2095-2100.
10. Роговина Л.З., Васильев В.Г., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. 1982. Т. 27 Б, №11. С.803.
11. де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
12. Vasiliev V.G., Rogovina L.Z., Slonimsky G.L. // Polymer. 1985. V.26, №10. P.1667.
13. Rogovina L.Z., Vasiliev V.G., Slonimsky G.L. // Progr. Colloid. Polym. Sci. 1992. V.90. P.151.

МЕХАНИЧЕСКИЕ РЕЗОНАНСЫ В ПРОЦЕССЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Рассматривается вискозиметрический метод контроля растворов полимеров в процессе формирования геля. Наблюдающиеся в эксперименте полиэкстремальные зависимости объясняются с привлечением представлений о волновых процессах на основе аналогии между акустическим интерферометром и вибрационным датчиком вязкости.

Вибрационная вискозиметрия представляет собой весьма удобный метод контроля динамики процессов, сопровождающихся изменением реологических характеристик жидкости. При этом обычно предполагают, что измерение происходит в условиях полного затухания. Излучаемая пробным телом бегущая волна описывается при этом известным уравнением [1]

$$\xi = \xi_0 e^{-\Gamma^! X} e^{-i\Gamma^{!!} X} e^{i\alpha X},$$

где $\Gamma^* = \Gamma^! + i\Gamma^{!!}$ – комплексная постоянная распространения; $\Gamma^! = \alpha = \Gamma^{!!} \operatorname{tg} \frac{\delta}{2}$ –

коэффициент затухания; $\Gamma^{!!} = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$ – фазовая постоянная или волновое число, ω – частота, c – скорость распространения волны, i – мнимая единица $\sqrt{-1}$, X – координата расстояния (l). Величина ячейки не оказывают влияния на получаемый результат.

Вибрационный метод измерения вязкоупругих характеристик нетекучих тел предполагает, как правило, использование образцов небольшого размера, для которых картина возникающих напряжений имеет однородный характер и волновые процессы не наблюдаются.

Применение вибрационной вискозиметрии для контроля превращения жидких гелеобразующих составов (ГОС) в твердообразное тело сопровождается рядом методических осложнений, связанных с конечными размерами измерительного сосуда. Обычно за количественную характеристику пространственного затухания колебаний принимают глубину "проникновения" $\delta \sim (2\eta/\rho\omega)^{0.5}$, отвечающую такому расстоянию, на котором амплитуда уменьшается в e раз по сравнению с заданной.

Когда размеры сосуда конечны, т. е. расстояние l от колеблющейся пластинки до внешней неподвижной границы сопоставимо с δ , $\xi = \xi_0$ при $X = 0$ и $\xi = 0$ при $X = l$. Во время формирования геля изменяются граничные условия и соотношение между l и δ , а реальная геометрия установки остается неизменной. Процесс начинается при условии $\delta \ll l$.

После его нарушения среду нельзя считать бесконечной, это реально проявляется во влиянии размера ячейки на результат измерения. Пробное тело будет источником распространяющейся волны, а стенка ячейки – отражателем. Подобное взаимодействие имеет место в устройствах для измерения фазовой скорости звука (С) – интерферометрах.

Принцип действия интерферометра основан на векторном сложении падающей и отраженной акустических волн. Типичный интерферометр представляет собой камеру с исследуемой средой, в которой находится пьезоэлектрический преобразователь. Высокочастотное напряжение U поступает на преобразователь и измеряется схемой регистрации. На некотором расстоянии l от пьезопреобразователя расположен плоский рефлектор, от которого отражается звуковая волна и который может перемещаться вдоль направления распространения ультразвука. Расстояние от рефлектора до пьезопреобразователя измеряется отсчетным механизмом.

Сопротивление преобразователя зависит от расстояния по периодическому закону с периодом $\lambda/2$, где λ – длина волны ультразвука в исследуемой среде. Электрический импеданс зависит от механической нагрузки [2]:

$$R = \frac{U}{J} = R_{\text{зат}} + \frac{|d|}{Z_{\Pi} + Z_{\text{H}}},$$

где U – напряжение; J – ток; $R_{\text{зат}}$ – электрическое сопротивление заторможенного преобразователя; Z_{Π} – механическое сопротивление преобразователя; Z_{H} – сопротивление механической нагрузки преобразователя; $|d|^2$ – коэффициент электромеханической связи,

$\frac{|d|}{Z_{\Pi} + Z_{\text{H}}} = R_{\text{вн}}$ – внесенное электрическое сопротивление.

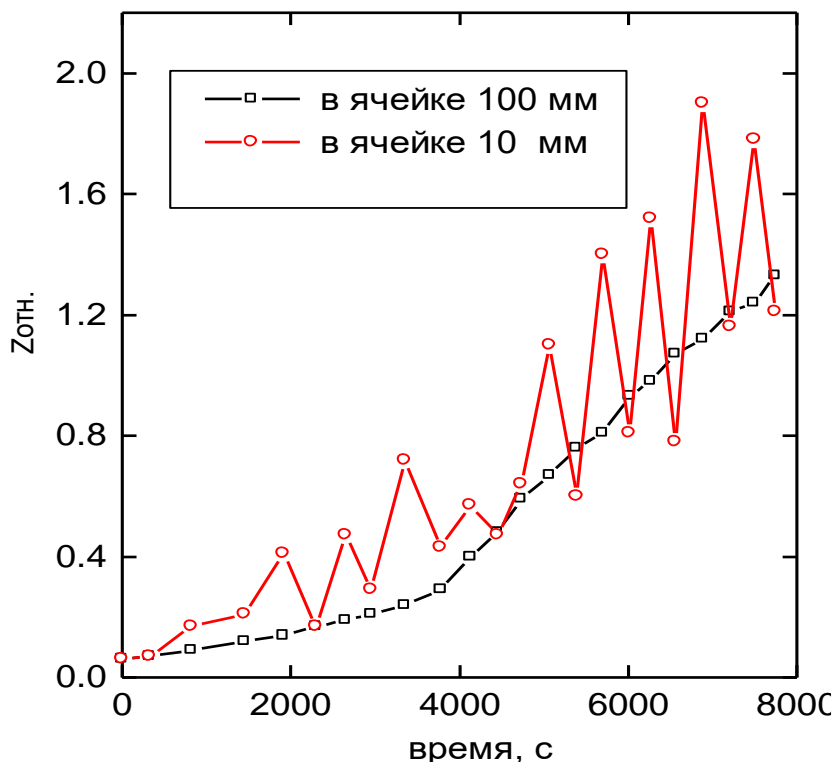
При выполнении условий, отвечающих постоянству тока, напряжение пропорционально эквивалентному электрическому импедансу акустической нагрузки. Искомую скорость ультразвука рассчитывают по формуле

$$C = \lambda\omega/(2\pi),$$

где λ определяется по интервалам между экстремумами кривой реакции. Увеличение расстояния от отражающей стенки до излучателя сопровождается уменьшением амплитуды экстремумов.

Нами проведены параллельные измерения вязкости при формировании гелей в ячейках диаметром 10 и 100 мм. Использовали разработанный в ИХН СО РАН вискозиметр "Реокинетика". Результаты приведены на рисунке. В ячейке меньшего размера получена немонотонная квазипериодическая зависимость механического сопротивления от времени. Увеличение расстояния l от зонда до стенки ячейки приводит к исчезновению указанной периодичности. Можно

сделать вывод, что рассматриваемая характеристика диаграммы связана с ослабевающим с увеличением расстояния взаимодействием между пробным телом и стенками ячейки и аналогия в поведении акустического интерферометра и вибрационного вискозиметра имеет место. Наблюдаемые в экспериментах зависимости реологических характеристик от времени имеет смысл пытаться интерпретировать с этой точки зрения.



Динамика механического сопротивления ГОС на основе водорастворимого полимера

Механической нагрузкой служит заключенный между зондом и стенкой ячейки участок жидкости, свойства которой непрерывно изменяются, а аналоговый сигнал датчика пропорционален механическому сопротивлению. Общий характер математического описания волновых процессов различной природы позволяет использовать для анализа ситуации известное уравнение акустической нагрузки интерферометра Пирса [3]

$$Z \sim \frac{1+2r\cos\theta+r^2}{1-r^2} + j \frac{1+2r\cos\theta+r^2}{2r\sin\theta}.$$

Проанализируем его поведение в указанных условиях. Определяющим периодичность параметром является θ , который изменяется в случае классического интерферометра за счет изменения l или за счет изменения λ при переходе от жидкости к твердообразному телу в стационарном сосуде. Для решения вопроса об экстремумах достаточно рассмотреть поведение $|z|$, которое имеет одинаковые положения \max и \min с функцией $|z|^2$

$$f(\theta) = |z|^2 = \frac{(1-r^2)+4r^2 \sin^2 \theta}{(1+2r \cos \theta + r^2)^2},$$

$$f'(\theta) = 4r \sin \theta (1+r^2) \Rightarrow f'(\theta) = 0 \Leftrightarrow \sin \theta = 0.$$

Это означает, что в точках $\theta_K = \pi K$, $f'(\theta) = 0$ и $f(\theta)$ имеется перегиб:

$$\theta_K = \pi n = \frac{2\pi l}{\lambda_n}, \quad \frac{\lambda_n}{2} = \frac{l}{n}.$$

Скорость распространения волны и волновое число генерируемой вибрационным датчиком поперечной волны связаны с модулем упругости (G) несущей среды [4]

$$C = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad \Gamma = \omega \sqrt{\rho/G},$$

а расстояние между максимумами на зависимостях Z – T обусловлено соответствующим изменением характера геля. Для последовательных экстремумов

$$\Delta \theta = \pi = l(\Gamma_1 - \Gamma_2) = \omega l \sqrt{\rho} (\Delta \sqrt{I}), \quad I = 1/G.$$

В ячейках одинакового размера геометрические условия интерференционного резонанса будут одинаковы для всех жидкостей. Это дает возможность сравнения скорости нарастания неньютоновских свойств различных ГОС без непосредственного измерения упругих характеристик, используя методы вибрационной вискозиметрии

$$\frac{\Delta t_{(1-3)1}}{\Delta t_{(1-3)2}} = \frac{\Delta \sqrt{I_{(1-3)1}}}{\Delta \sqrt{I_{(1-3)2}}},$$

где Δt_{1-3} – интервал времени между последовательными нечетными максимумами сравниваемых образцов, $\Delta \sqrt{I_{(1-3)}}$ – соответствующее изменение механической податливости.

Таким образом, величина характерных временных интервалов, обнаруживаемых на реокINETических зависимостях в ячейках ограниченного объема, может служить мерой скорости нарастания неньютоновских свойств в процессе превращения золь – гель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. М., 1979.
2. Харламов А.А. Специальный физический практикум. М., 1977.
3. Голямина И.П. Ультразвук. М., 1979.
4. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963.

В. П. Галицын¹, Н. И. Кузьмин¹, П. М. Пахомов²

¹НИИ синтетического волокна, г. Тверь

²Тверской государственный университет

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Исследовано реологическое поведение прядильных растворов СВМПЭ в установившемся и динамическом режимах сдвигового течения. Показано, что при скоростях сдвига, характерных для реальных условий формования, упругая реакция раствора существенно превышает вязкую. В режиме постоянного напряжения сдвига, обеспечивающего неньютоновское течение раствора, закономерное снижение вязкости с течением времени ее ростом, что объясняется постепенным формированием сетчатого слоя, примыкающего к вращающемуся диску рабочего узла реометра.

Процесс производства высокопрочной нити из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) по методу гель-технологии основан на использовании полуразбавленных растворов [1]. При этом свойства сформованной гель-нити существенно зависят от реологической предыстории раствора. Когда на вязкоупругий раствор, продавливаемый через каналы фильеры, действует напряжение сдвига, в нем происходит частичная ориентация полимерных цепей, влекущая за собой накопление упругой энергии. Возникающие в этом случае нормальные напряжения приводят к расширению диаметра струи, выходящей из отверстия фильеры, что делает процесс струеобразования менее устойчивым и ухудшает качество (равномерность) сформованной нити [2]. При росте напряжения или скорости сдвига ориентация макромолекул в канале фильеры может увеличиться столь значительно, что вероятным становится образование устойчивых агрегатов из выпрямленных сегментов цепей, которые служат заготовками для анизотропных надмолекулярных образований, формирующихся при охлаждении струй прядильного раствора и обладающих смешанной фибриллярно-ламелярной морфологией [3–5]. Появление такого рода образований сопровождается перепутыванием полимерных цепей и неблагоприятно влияет на ориентационное вытягивание сформованной гель-нити [6]. Из этого следует, что высокие сдвиговые напряжения, способствующие ориентации полимерных цепей в каналах фильеры, должны быть по возможности минимизированы. К сожалению, способы решения данного вопроса в литературе практически не рассмотрены. В связи с этим цель настоящей работы сводится к исследованию реологических свойств прядильных растворов СВМПЭ в диапазоне напряжений (скоростей) сдвига, характерных для реального процесса формования гель-нити, и выбору

таких условий струеобразования, при которых ориентация макромолекул в той или иной мере подавляется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили 3% растворы СВМПЭ ($M_w=2,7-4,9 \cdot 10^6$ г/моль) в вазелиновом масле, для приготовления которых использовали гели, изъятые из околофильерного пространства экспериментальной установки формования, охлажденной до комнатной температуры. Образцы гелей в форме диска диаметром 20 и толщиной 1 мм помещали в рабочий узел типа плоскость–плоскость реометра RheoStress-1 (фирма «Нааке», Германия), который предварительно нагревали с помощью термостата до той или иной постоянной температуры, превышающей температуру плавления геля. В результате плавления гель переходил в состояние гомогенного раствора. Для исследования реологических свойств полученных растворов применяли два режима сдвигового течения: установившийся и динамический.

В режиме установившегося течения были получены кривые вязкости растворов. Каждому значению вязкости (η) на кривой вязкости соответствует в этом случае установившийся ламинарный режим течения, при котором напряжение сдвига (τ) и скорость сдвига (γ) поддерживаются неизменными: $\eta = \tau / \gamma$.

В динамическом режиме работы реометра анализируемый раствор подвергается воздействию осциллирующего напряжения при малых (1 %) амплитудах деформирования. Изменение величины напряжения описывается синусоидальной функцией времени $\tau = \tau_0 \sin(\omega t)$, где τ_0 – амплитудное значение напряжения, t – время, $\omega = 2\pi f$ – угловая скорость, f – частота колебаний в 1 с. Связь между напряжением и деформацией (S) выражается при этом в виде $\tau = G^* S$, где G^* – комплексный модуль упругости, который может быть представлен как вектор с действительными и мнимыми осями (компонентами): $G^* = G' + iG''$. Действительная часть комплексного модуля $G' = G^* \cos \delta$ называется динамическим модулем упругости, или модулем накопления, а мнимая $G'' = G^* \sin \delta$ – модулем потерь; δ – угол сдвига фаз между напряжением и деформацией, который характеризуют обычно тангенсом угла механических потерь $\tan \delta = G'' / G'$. Согласно определению [7] G' является мерой энергии, получаемой и отдаваемой элементарным объемом раствора за один период колебаний. G'' служит мерой той части энергии, которая за один период колебаний необратимо переходит в тепло (теряется). Из величины комплексного модуля можно определить комплексную вязкость $\eta^* = G^* / \omega$, которая отражает общее сопротивление динамическому сдвигу. Ее так же, как и G^* , можно разложить на две компоненты – запасенную (мнимую) вязкость $\eta'' = G'' / \omega$ (упругая компонента) и динамическую вязкость $\eta' = G' / \omega$ (вязкая компонента).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [8; 9], что в полуразбавленных растворах СВМПЭ полимерные цепи образуют флуктуационную сетку зацеплений, узлами которой являются контакты между частично перепутанными макромолекулами. Условно можно считать, что в состоянии покоя такого рода системы обладают нерегулярным флуктуационным порядком и оказывают по этой причине значительное сопротивление течению [2]. В диапазоне низких скоростей сдвига флуктуационный порядок (т.е. плотность узлов сетки) сохраняется, так как влияние сдвиговой ориентации мало, а перемещение участков цепей быстро компенсируется тепловым (броуновским) движением молекулярных сегментов. При этом растворы ведут себя подобно ньютоновским жидкостям с вязкостью η_0 , которая именуется наибольшей ньютоновской вязкостью и от скорости сдвига не зависит. С увеличением скорости сдвига полимерные цепи начинают распутываться, ориентироваться и распрямляться в направлении движущей силы. Упорядочение молекул позволяет им легче проскальзывать относительно друг друга. Когда скорость сдвига возрастает до такой степени, что вызванная ею ориентация макромолекул превосходит дезориентирующее влияние броуновского движения, система переходит в область быстрого снижения вязкости, которая может распространяться вплоть до достижения наименьшей ньютоновской вязкости.

Кривые вязкости растворов СВМПЭ с различной величиной молекулярной массы и одинаковой концентрацией полимера (3 % масс.), полученные при 170 °С в режиме установившегося течения, иллюстрирует рис. 1.

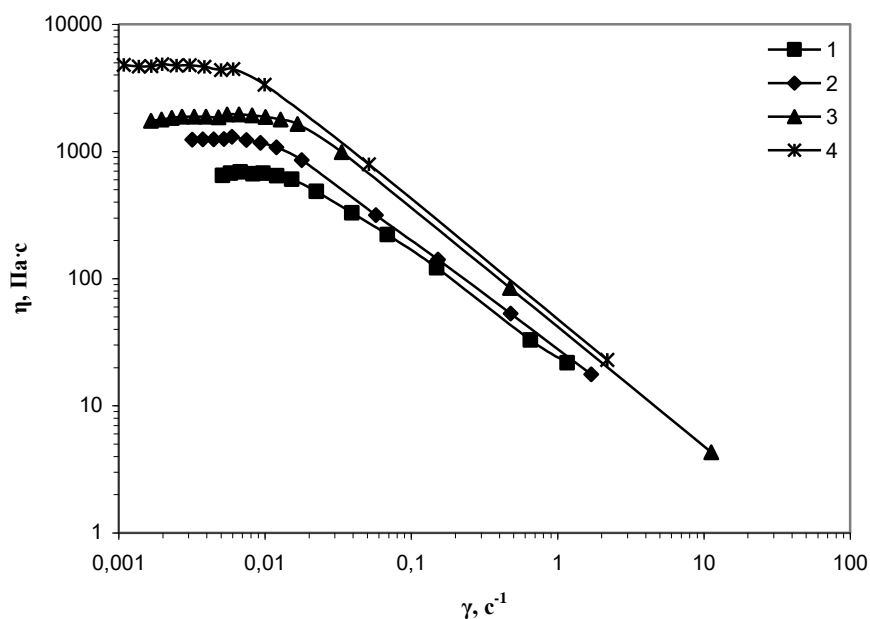


Рис. 1. Кривые вязкости 3 % растворов СВМПЭ с различной величиной M_w :
2,7·(1); 3,1·(2); 3,7·(3) и 4,9·10⁶ г/моль (4)

Видно, что вязкость сохраняет наибольшие начальные значения в диапазоне скоростей сдвига от 0,001 до $\sim 0,01 \text{ с}^{-1}$. При этом на величину наибольшей ньютоновской вязкости растворов сильно влияет молекулярная масса (M_w) полимера. График соответствующей зависимости показан на рис. 2. Допустимо предположить, что при одинаковой концентрации растворов рост M_w способствует увеличению числа флуктуационных контактов каждой макромолекулы с соседними, что обуславливает повышение η_0 .

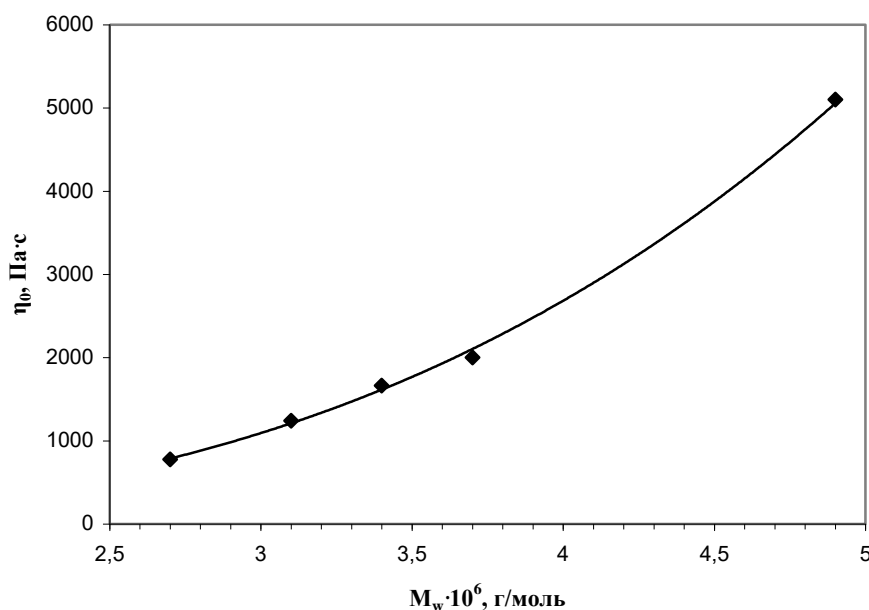


Рис. 2. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости растворов СВМПЭ с концентрацией 3 % от величины молекулярной массы полимера

В области выше температуры кристаллизации полимера ($T_{кр} > 104,6 \text{ }^\circ\text{C}$) величина вязкости растворов СВМПЭ обнаруживает зависимость от температуры. Кривые вязкости 3 % раствора СВМПЭ с M_w равной $3,4 \cdot 10^6 \text{ г/моль}$, полученные при различных температурах в режиме установившегося течения, представлены на рис. 3.

Снижение вязкости по мере повышения температуры находит объяснение в рамках активационной теории Френкеля–Эйринга [10], согласно которой перемещение макромолекул в растворе под действием внешней силы и теплового движения определяется скоростью, с которой кинетические сегменты макроцепей преодолевают потенциальный барьер, отделяющий одно положение временного равновесия от другого. Высота барьера характеризуется теплотой (энергией) активации вязкого течения ΔH , которая рассчитывается с помощью уравнения

$$\lg \eta_0 = \lg A' + \frac{\Delta H}{2,303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T},$$

где A' – константа, R – молярная (универсальная) газовая постоянная, T – температура в К.

Правомерность применения этого уравнения для нахождения энергии активации вязкого течения полуразбавленного раствора СВМПЭ продемонстрирована на рис. 4.

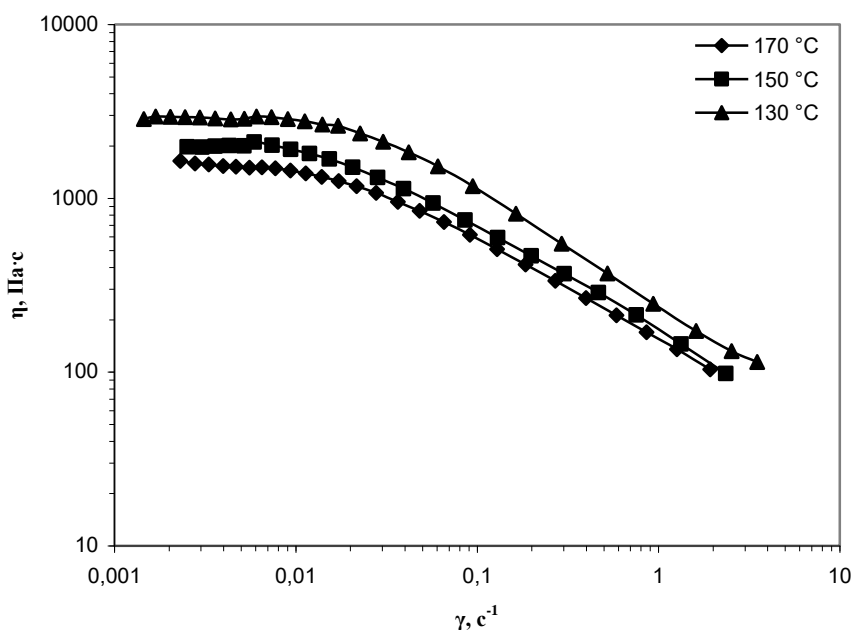


Рис. 3. Кривые вязкости 3 % раствора СВМПЭ ($M_w=3,4 \cdot 10^6$ г/моль) при различных температурах

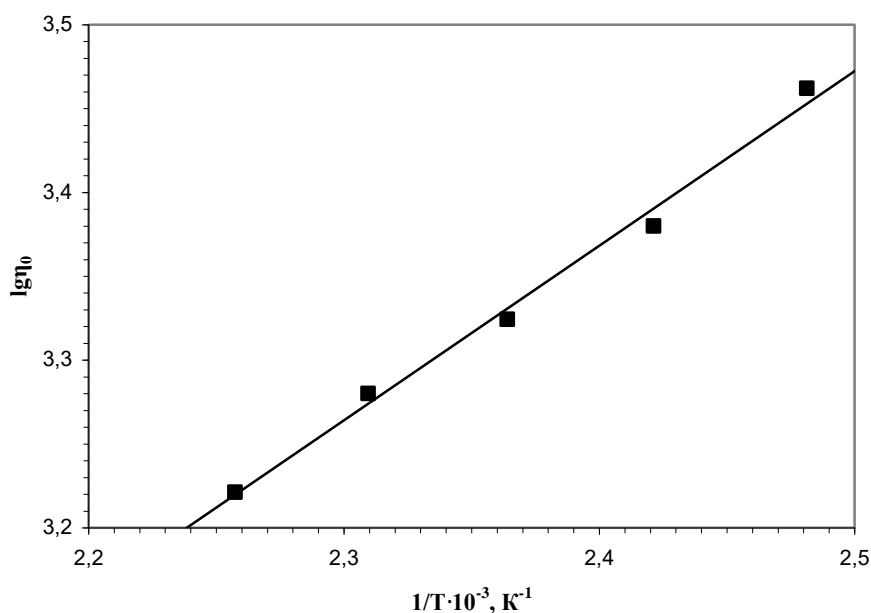


Рис. 4. Зависимость логарифма наибольшей ньютоновской вязкости 3 % раствора СВМПЭ ($M_w=3,4 \cdot 10^6$ г/моль) от обратной температуры

Видно, что измеренные при различных температурах значения η_0 укладываются в координатах $\lg \eta_0 - 1/T$ на прямую линию. Вычисленная по

наклону этой прямой ΔH имеет низкое значение (~ 21 кДж/моль), что указывает [11] на практически полное отсутствие боковых ответвлений в макромолекулах СВМПЭ. При увеличении доли боковых ответвлений значение энергии активации быстро повышается. Так, например, у ПЭ высокого давления $\Delta H = 46\text{--}50$ кДж/моль [11].

Из изложенного следует, что наибольшая ньютоновская вязкость, определяющая начальный участок кривой течения, является параметром, характеризующим свойства не только раствора, но и строение молекул СВМПЭ. В то же время диапазон низких скоростей сдвига, где вязкоупругие растворы обладают ньютоновским поведением, не характерен для реальных условий формования химических волокон, которым соответствует ниспадающий участок кривой течения, сдвинутый в сторону высоких скоростей сдвига. В этих условиях измерение вязкости в режиме установившегося течения становится затруднительным. При высоких скоростях сдвига макромолекулы не успевают перемещаться относительно друг друга, что подавляет процесс течения и нарушает сплошность деформируемого материала. Течение сменяется скольжением материала относительно поверхности рабочего узла реометра, с которой он соприкасается, что приводит к нарушению основных условий, необходимых для измерения вязкости [12]. Повысить скорость сдвиговой деформации удастся при переходе от установившегося режима течения к динамическому, который относится к неразрушающим сплошность исследуемого материала методам измерения.

Результаты динамических испытаний нагретого до 170 °С 3% раствора СВМПЭ с M_w равной $3,4 \cdot 10^6$ г/моль, отражающие развертку комплексного модуля упругости раствора (G^*), динамического модуля упругости (G'), модуля потерь (G''), а также тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) по угловой скорости (ω) иллюстрируют зависимости, приведенные на рис. 5.

Видно, что при воздействии осциллирующего напряжения раствор СВМПЭ проявляет как упругую реакцию, так и способность к вязкому течению. В области сравнительно низких значений угловой скорости кривая модуля потерь $G''(\omega)$ располагается несколько выше кривой $G'(\omega)$, характеризующей изменение динамического модуля упругости. В этом случае основная доля внешней энергии деформирования не аккумулируется системой, а успевает рассеяться за один период колебаний в виде тепла. Раствор является в большей степени вязким, чем упругим ($\text{tg}\delta > 1$). По мере последующего увеличения угловой скорости все более значительная доля внешней энергии расходуется на ориентацию полимерных цепей. Это ведет к снижению сегментальной подвижности макромолекул (уменьшению теплопотерь) и накоплению в системе высокоэластической составляющей деформации, что обуславливает преобладающий рост динамического модуля упругости, который

становится в итоге больше модуля потерь. При этом точка пересечения частотных зависимостей G'' и G' , отвечающая значению $\text{tg}\delta = 1$, разделяет области, в которых раствор СВМПЭ обладает преимущественно вязкими или же преимущественно упругими свойствами. В ходе дальнейшего повышения частоты внешних механических колебаний рассеяние энергии в виде тепла еще более снижается, рост G'' затормаживается, а G' приближается к величине комплексного модуля упругости. Упругая реакция раствора на осциллирующее напряжение начинает существенно превышать вязкую ($\text{tg}\delta < 1$).

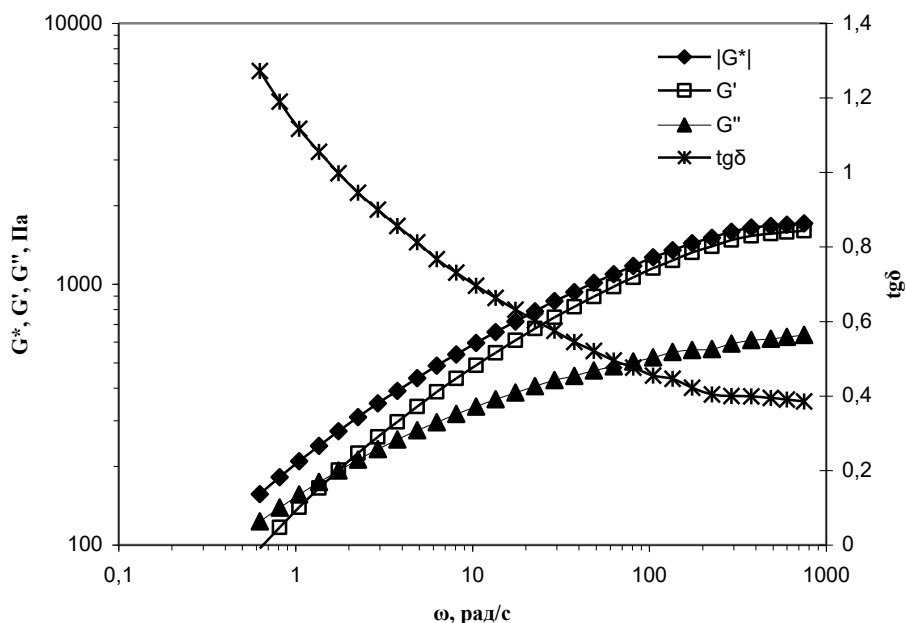


Рис. 5. Частотные зависимости компонент динамического модуля (G^* , G' , G'') и тангенса угла механических потерь $\text{tg}\delta$ для 3 % раствора СВМПЭ ($M_w=3,4 \cdot 10^6$ г/моль)

Графики зависимостей $G^*(\omega)$, $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ были преобразованы в соответствующие кривые вязкости, изменение хода которых, показанное на рис. 6, происходит по тем же закономерностям, что и модулей. По мере роста угловой скорости значения комплексной вязкости (η^*) и обеих ее составляющих уменьшаются. При этом запасенная (мнимая) вязкость $\eta'' = G'' / \omega$, характеризующая упругое сопротивление раствора динамическому сдвигу, постепенно сближается с величиной комплексной вязкости, т. е. становится доминирующей.

Полученные результаты показывают, что рост скорости сдвига (угловой скорости) способствует развитию в полуразбавленном растворе СВМПЭ высокоэластической составляющей деформации, релаксация которой неминуемо приводит к расширению диаметра струй, истекающих из отверстий фильеры, и ухудшению качества сформованной нити. Графики зависимости скорости сдвига раствора от внутреннего радиуса (R) капилляра фильеры при характерных для реальных условий

формования величинах объемного расхода (Q) раствора через капилляр показаны на рис. 7. Значения скорости сдвига (γ_R) были рассчитаны при этом с помощью известного [13] уравнения $\gamma_R = 4Q / \pi R^3$. Видно, что снижение скорости сдвига, обуславливающее частичное подавление ориентации и высокоэластической деформации макромолекул, происходит при прочих равных условиях формования тем полнее, чем больше радиус капилляра фильеры и меньше величина объемного расхода раствора. В случае высокой величины подачи раствора на фильеру (высокой производительности процесса формования) уменьшение расхода раствора через каждый из капилляров может быть обеспечено ростом числа отверстий в фильере.

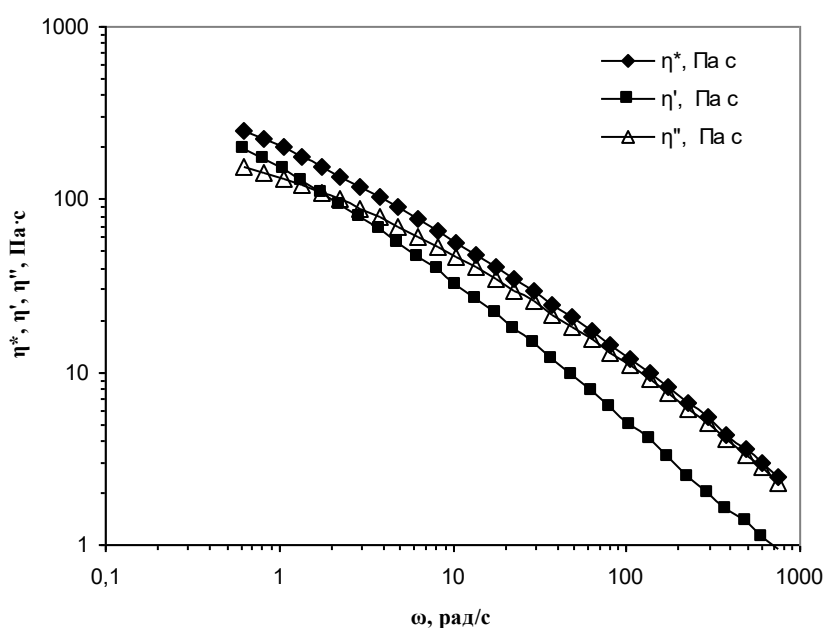


Рис. 6. Кривые вязкости 3 % раствора СВМПЭ ($M_w=3,4 \cdot 10^6$ г/моль) в условиях динамического испытания

Проведенные реологические испытания не дают информации о вероятности образования агрегатов из выпрямленных сегментов цепей и дополнительном перепутывании макромолекул при течении раствора СВМПЭ через капилляры фильеры. Для рассмотрения этого вопроса нами был реализован режим постоянного напряжения сдвига, обеспечивающий неньютоновское течение раствора. В ходе эксперимента фиксировали изменение вязкости системы во времени. Графики зависимостей вязкости от времени нагретого до 170 °С 3 % раствора СВМПЭ, полученные при значениях напряжении сдвига 10 и 20 Па, представлены на рис. 8.

Оказывается, что закономерное снижение вязкости, вызванное ориентацией макромолекул в сдвиговом поле, сменяется с течением времени ее ростом, который тем значительнее, чем выше действующее на систему напряжение. Причиной наблюдаемого эффекта является, как показано в работе [14], адсорбция полимерных цепей, достигших

определенной степени ориентации, на соприкасающихся с раствором рабочих поверхностях реометра. В процессе сорбции цепи переплетаются друг с другом, формируя сетчатый слой, который постепенно заполняет занимаемое раствором пространство. Рост объема сетчатого слоя сопровождается повышением вязкости деформируемой системы.

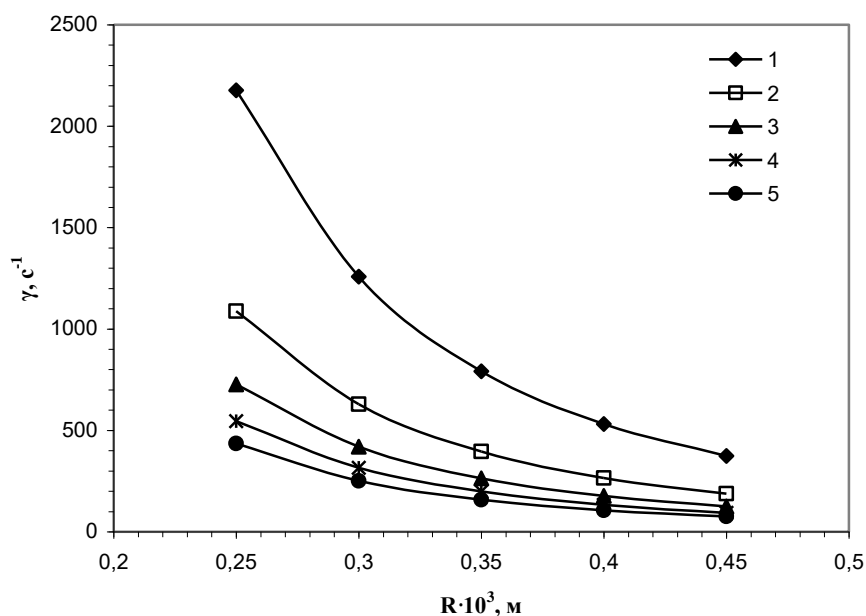


Рис. 7. Зависимость скорости сдвига раствора СВМПЭ от внутреннего радиуса капилляра фильеры (R) при объемном расходе (Q): $26,66 \cdot (1)$; $13,33 (2)$; $8,89 \cdot (3)$; $6,67 \cdot (4)$ и $5,33 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{с} (5)$

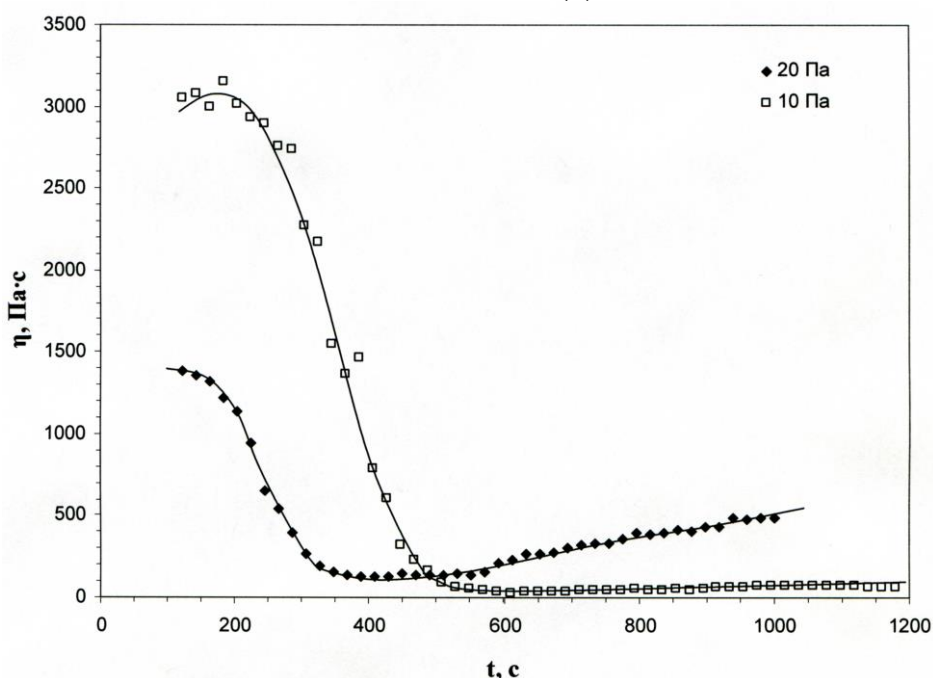


Рис. 8. Зависимость вязкости 3 % раствора СВМПЭ от времени при напряжениях сдвига 10 Па и 20 Па (температура 170 °С)

Если эксперимент, проведенный при постоянном напряжении сдвига 20 Па, завершить размыканием рабочих плоскостей реометра, то на месте сетчатого слоя, примыкавшего ранее к вращающемуся диску реометра, сразу же появляется непрозрачная пленка полимера, образование которой можно объяснить присутствием в структурированном растворе агрегатов из выпрямленных сегментов цепей, способствующих быстрому фазовому разделению системы. Следует, впрочем, отметить, что индукционный период, предшествующий началу формирования сетчатого слоя и устойчивых при температуре эксперимента ассоциатов, исчисляется сотнями секунд (рис. 8), тогда как время пребывания прядильного раствора в каналах фильеры не превышает 0,5 с. По этой причине в реальных условиях формования вероятность структурирования полуразбавленного раствора СВМПЭ, способствующая образованию анизотропных агрегатов из выпрямленных сегментов цепей, пренебрежимо мала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smith P., Lemstra P.J. // *J. Mater. Sci.* 1980. V. 15, № 2. P. 500.
2. Куличихин В.Г., Мирджанов М.Х., Антипов Е.М., Митченко Ю.И., Кузуб В.И., Купцов С.А. // *Высокомолек. соедин. А.* 1990. Т. 32, № 1. С.77.
3. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 61–64.
4. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. С. 524–543.
5. Fourne F. // *Gel-Spun Man-Made Fiber Year Book (СТЖ)*. 1989. P. 52.
6. Hoogsteen W., Pennings A.J., Ten Brinke G. // *Colloid and Polym. Sci.* 1990. V. 268, № 3. P. 245.
7. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М., 1978. С. 233–234.
8. Марихин В.А., Мясникова Л.П., Успенский М.Д. // *Материалы V Междунар. симпоз. по хим. волокнам*. Калинин. 1990. Т.1. С. 5.
9. Пахомов П.М. Высокопрочные полимерные волокна. Тверь, 1993. С.8.
10. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. Л., 1975.
11. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 218–220.
12. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М., 1977. 438 С.
13. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии. М., 2003. С. 81.
14. Kwabena A., Barham N.P.J., Keller A. // *Macromolecules*. 1982. V. 15, № 2. P. 464.