

интенсивностей протонов, присоединенных соответственно к насыщенным и ненасыщенным углеродным атомам, меньшему единице. В действительности такое соотношение больше единицы. В спектре ЯМР сополимера (рисунок, б, спектр 2) имеются пики при $\delta = 1,9$ и $2,5$ м. д., относящиеся к CH_2 -группам в β - и α -положении к ароматическому ядру, и пик при $\delta = 7,2$ м. д., характеризующий протоны бензольного ядра. В ИК-спектре сополимера (рисунок, а, спектр 2) наряду с полосами поглощения, имеющимися в полигептадиине-1,6, присутствует полоса при 770 cm^{-1} , характерная для монозамещенного бензольного кольца.

Поскольку соотношение интегральных интенсивностей протонов у ненасыщенных и насыщенных атомов углерода меняется незначительно в спектре ЯМР сополимера в зависимости от исходного мольного соотношения мономеров, а выход сополимера и его \bar{M}_n падают в ряду соотношений гептадиин-1,6 : фенилацетилен = 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2, вероятной является структура сополимера с чередованием звеньев IV и фенилацетиленена.

Выводы

1. Изучена полимеризация гептадиина-1,6 и его сополимеризация с фенилацетиленом на каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$.

2. Основная структурная единица синтезированного полигептадиина-1,6 образуется в результате полимеризации по тройной связи промежуточно возникающего димера гептадиина-1,6-5-(1-пентинил)индана.

3. При сополимеризации с фенилацетиленом гептадиин-1,6 вступает в реакцию также в виде димера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, И. П. Чернышева, М. Г. Чausser, Б. Г. Задонцев, Сб. Химия ацетиlena, изд-во «Наука», 1967, стр. 327.
2. В. О. Рейхсфельд, К. Л. Маковецкий, Успехи химии, 35, 1204, 1966.
3. А. L. Неппе, K. W. Greenlee, J. Amer. Chem. Soc., 67, 484, 1945.
4. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.
5. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
6. J. K. Stille, D. A. Frey, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1697, 1961.
7. E. C. Colthup, L. S. Mergiether, J. Organ. Chem., 30, 5169, 1961.
8. A. J. Hubert, J. Dale, J. Chem. Soc., 1965, 3160.
9. М. Г. Чausser, И. Д. Каляхман, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2421.

УДК 541.64 : 552.125 : 534.8

ОЦЕНКА ДОЛИ НЕСУЩИХ НАГРУЗКУ ЦЕПЕЙ В АМОРФНЫХ ПРОСЛОЙКАХ ОТ ЧИСЛА ЦЕПЕЙ В КРИСТАЛЛИТЕ ПО ДАННЫМ АКУСТИЧЕСКОГО МЕТОДА

Л. Е. Утевский

Акустический метод широко применяется для определения среднемолекулярной ориентации полимеров [1—5]. Однако среднемолекулярная ориентация вряд ли может служить характеристикой, определяющей прочностные свойства полимеров, так как разрушение последних происходит по более слабым межкристаллитным аморфным участкам [6, 7].

Меньшая прочность этих областей является результатом того, что число цепей в аморфных участках, несущих нагрузку, существенно меньше числа цепей в кристаллитах. Это было показано на примере волокон из поливинилового спирта (ПВС) и капрона сочетанием упругого растяжения и рентгеновской дифракции под большими и малыми углами [7]. В этой работе была установлена линейная зависимость волокон и пленок от отношения числа несущих нагрузку цепей в межкристаллитных аморфных участках к числу цепей в кристаллите на единицу сечения.

Цель данной работы — оценка указанного отношения по модулю, определяемому акустическим способом.

Рис. 1. Зависимость n/N (1) и σ_p (2) от λ ПВС-волокон

Рис. 2. Зависимость σ_p ПВС-волокон от n/N по результатам рентгеновских (1) и акустических (2) измерений

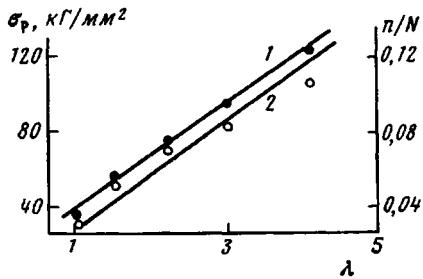


Рис. 1

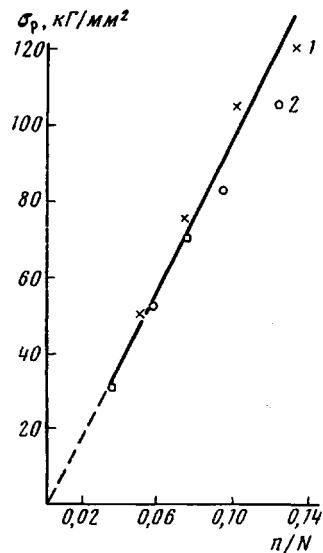


Рис. 2

Измерения скорости ультразвука производили импульсным методом при частоте возбуждения 4 кгц.

Объектами исследования служили волокна из ПВС, вытянутые в одинаковых условиях (температура вытягивания 240°, продолжительность — 20 сек.), аналогичные использованным в работе [7].

При этом принималось, что

$$E_a = \frac{n}{N} E_k, \quad (1)$$

где E_a — модуль продольных аморфных межкристаллитных участков; E_k — продольный модуль кристаллита; n — среднее число несущих нагрузку цепей в аморфных участках на единицу сечения; N — число цепей на единицу сечения в кристаллите.

Принимая последовательную модель аморфно-кристаллического полимера, имеем

$$E = \frac{E_k E_a}{E_k (1 - \kappa) + E_a \kappa}, \quad (2)$$

где E — модуль полимера; E_k — модуль кристаллита; E_a — модуль аморфных участков; κ — кристалличность по фибрилле.

Подставляя (1) в (2), получаем

$$E = \frac{E_k n / N}{1 - \kappa + \kappa n / N} \quad (3)$$

или

$$\frac{n}{N} = \frac{E (1 - \kappa)}{E_k - E_a} \quad (4)$$

Таким образом, определяя E акустическим методом, κ — рентгеновским методом и зная величину E_k , определенную рентгеновским методом [8, 9] или рассчитанную

по деформации макромолекулы [10, 11], мы можем определить долю несущих нагрузку цепей в аморфных участках от числа цепей, приходящихся на то же сечение кристаллита.

При этом для исследуемой серии ПВС-волокон плотность практически не менялась и составляла 1,3 г/см³, а степень кристалличности бралась 0,7 по данным работ [7], где исследовались волокна, полученные в аналогичных условиях.

Результаты определения для волокон с различной кратностью вытягивания λ и различной разрывной прочностью проведены σ_r на рис. 1.

Связь прочности и доли «держащих» цепей показана на рис. 2, из которого видно, что полученная зависимость совпадает с зависимостью того же типа, полученной в результате рентгеновских измерений в работе [7]. Это совпадение само по себе представляет известный интерес, так как рентгеновские измерения проводили при статическом упругом растяжении полимеров, а акустический модуль является динамическим, т. е. соответствует очень малым деформациям или очень большим скоростям нагружения.

При таких скоростях нагружения может не проявляться разница между поведением нагруженных и проходных цепей в аморфных участках, однако этот вопрос требует специальных исследований.

Приведенные же выше рассуждения и экспериментальные данные позволяют примерно оценивать по величинам динамического модуля отношение числа несущих нагрузку цепей в аморфных прослойках к общему числу цепей в кристаллите на единицу сечения.

Выводы

1. По скорости звука в ориентированных аморфно-кристаллических полимерах можно оценивать (зная их кристалличность и продольный модуль кристаллита) отношение числа несущих нагрузку цепей в аморфных прослойках к общему числу цепей в кристаллите на единицу сечения.

2. Результаты акустических измерений отношения числа несущих нагрузку цепей в аморфных прослойках ориентированных волокон из поливинилового спирта совпадают с результатами рентгеновских измерений этой же величины, приведенными в литературе.

3. Доля несущих нагрузку цепей в аморфных участках от числа цепей в кристаллите на единицу сечения не превышает 0,1—0,2 даже для хорошо ориентированных волокон.

Филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
искусственного волокна

Поступила в редакцию
21 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Moseley, J. Appl. Polymer Sci., 3, 266, 1960.
2. H. M. Morgan, Text. Res. J., 32, 866, 1962.
3. А. Ш. Гойхман, Л. А. Осинина, С. Г. Окинин, И. П. Носов, Высокомолек. соед., 8, 94, 1966.
4. F. Schultz-Gebhardt, Kolloid-Z., 225, 175, 1968.
5. О. С. Леликов, Б. М. Пугач, Л. Е. Утевский, З. Ю. Черейский, Механика полимеров, 1967, 350.
6. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттеренъ, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
7. В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1969, 1002.
8. И. Сакурада, Т. Ито, К. Накамае, Химия и технол. полимеров, 1964, № 10, 19.
9. J. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae, J. Polymer Sci., 57, 651, 1962.
10. K. H. Meyer, W. Lotmar, Helv. chim. acta, 19, 68, 1936.
11. W. J. Lyons, J. Appl. Phys., 29, 1429, 1958.