

синергизма в смесях с неозоном Д располагаются в следующий ряд:
ионол > МБ-1 = ирганокс-1010 > ионокс-330

Максимальный эффект синергизма в этом ряду находится в следующем соотношении (максимальный эффект синергизма системы неозон Д – ионол принят за единицу):

$$S(\text{ионола}) : S(\text{МБ-1}) : S(\text{ирганокс-1010}) : S(\text{ионокс-330}) = \\ = 1 : 0,5 : 0,5 : 0,26$$

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
29 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Ганицкий, М. Б. Ганицкий, А. П. Иванов, Р. А. Иванов, Л. М. Казимиров, К. Б. Пиотровский, Каучук и резина, 1968, № 12, 44.
2. П. И. Левин, А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, М. С. Хлоплянкина, Высокомолек. соед., 3, 12, 1961.
3. П. И. Левин, Сб. Синтез и исследования эффективности стабилизаторов для полимерных материалов, Воронеж, 1964, стр. 43.
4. П. И. Левин, В. В. Михайлов, Успехи химии, 39, 1687, 1970.
5. G. Scott, Chem. Ind., 1963, № 7, 271.
6. К. Б. Пиотровский, Г. Н. Громова, Каучук и резина, 1964, № 11, 1.
7. К. Б. Пиотровский, А. П. Иванов, Ю. А. Сухотина, Сб. Синтез и исследования эффективных химикатов для полимерных материалов, Тамбов, 1970, стр. 244.
8. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964, стр. 239.
9. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 59, 353, 1967.

УДК 541.64:539.107

О ПРИМЕНИМОСТИ ФОРМУЛЫ МОЗЛИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Л. Е. Утевский, А. П. Верховец

В работе [1] Мозли предложил для определения степени среднемолекулярной ориентации полимеров использовать следующую формулу:

$$\alpha = 1 - \left(\frac{C_n}{C} \right)^2, \quad (1)$$

где α – степень среднемолекулярной ориентации; C_n и C – скорости звука в неориентированном и соответственно ориентированном образцах.

Однако в ряде работ [2–5] высказывается мнение, что формулу Мозли можно применять для кристаллических полимеров лишь в том случае, если измерения скорости звука проводятся при температуре, существенно меньшей, чем температура стеклования T_c . В противном случае предлагается пользоваться более общей формулой

$$\alpha = \frac{1 - \left(\frac{C_n}{C} \right)^2}{1 - \left(\frac{C_n}{C_0} \right)^2}, \quad (2)$$

где C_0 – скорость звука в идеально ориентированном полимере.

При этом предлагается определять C_0 следующим образом [3–5]. Строится зависимость величин скорости звука от величин углов эффективной

разориентации, полимера, определяемых из большеугловых рентгеновских изменений, а затем эта зависимость экстраполируется на нулевую величину угла эффективной разориентации.

Подобный подход вызывает ряд серьезных возражений. Во-первых, такой подход означает сведение процесса ориентации полимера только к ориентации кристаллитов в этом полимере, что находится в противоречии с результатами спектральных исследований, показавшими определяющую

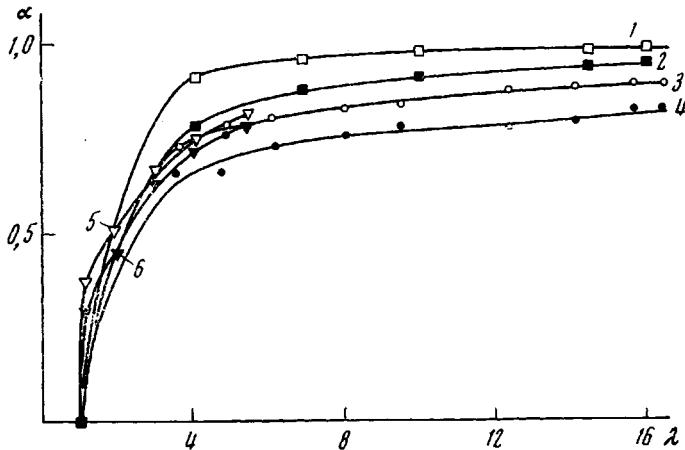


Рис. 1. Зависимость степени ориентации полимеров от кратности их вытягивания λ для ПЭ (1, 2); ПВС (3, 4) и ПКА (5, 6). Скорость звука определения при 20° (1, 3, 5) и -180° (2, 4, 6)

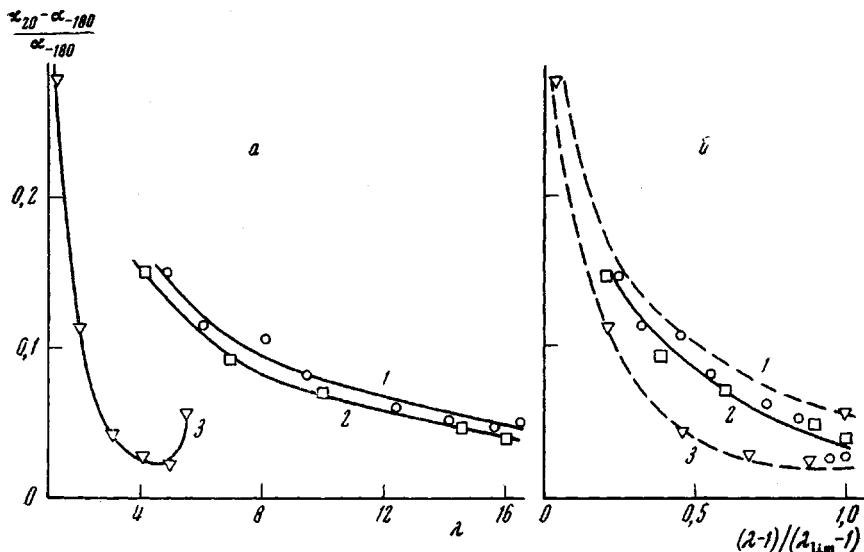


Рис. 2. Зависимость относительного приращения степени ориентации ПВС (1); ПЭНД (2) и ПКА (3), замеренной при 20° сравнительно с замеренной при -180° от кратности их вытягивания (а) и от относительного приращения кратности их вытягивания (б)

роль ориентации аморфных участков в процессе ориентационного упрочнения полимеров [6, 7]. Во-вторых, известно [8, 9], что увеличение ориентации кристаллитов в некоторых случаях, например при отжиге ориентированных полимеров, может сопровождаться даже снижением среднемолекулярной ориентации. В-третьих, сама экстраполяция зависимости скоро-

сти звука от угла эффективной ориентации не всегда возможна, что будет показано ниже.

Цель данной работы — выяснение вопроса о том, в какой мере замораживание полимеров с различной T_c меняет величину их степени среднемолекулярной ориентации, рассчитанную по уравнениям (1) и (2).

В качестве объектов исследования были выбраны ориентированные волокна и изотропные пленки из полиэтилена низкого давления (ПЭНД), поливинилового спирта (ПВС) и поликаапролактама (ПКА). Волокна вытягивали до различных степеней вытяжки вплоть до предельной кратности вытягивания при температурах, близких к температурам плавления полимеров (100° для ПЭНД, 240° для ПВС и 200° для ПКА). Изотропные пленки подвергали отжигу в свободном состоянии в тех же температурно-временных условиях, в которых вытягивали волокна.

Выбор полимеров диктовался различиями в величинах их T_c (68° для ПЭНД [10], 80—85° для ПВС [10], 65° для ПКА [10]).

Измерения скорости звука осуществляли при 20° и температуре испарения жидкости азота ($\sim -180^\circ$) по методике, описанной в работе [11], при частоте колебаний излучающего датчика 100 кГц.

Из рис. 1 видно, что степень среднемолекулярной ориентации, рассчитанная по формуле Мозли по скоростям звука, определенным при 20° (α_{20}), оказывается существенно больше, чем степень ориентации, рассчитанная по той же формуле, но по скоростям звука, определенным при -180° (α_{-180}).

При этом $\alpha_{20} > \alpha_{-180}$ для всех исследованных полимеров, т. е. независимо от того, больше их T_c 20° или нет. Более того, «приращение» ориентации в случае измерений при 20° сравнительно с измерениями в жидком азоте $(\alpha_{20} - \alpha_{-180}) / \alpha_{-180}$ падает по мере увеличения кратности вытягивания полимеров примерно одинаково для всех рассмотренных полимеров (рис. 2, а).

Особенно наглядно это видно из рис. 2, б, построение которого позволяет сравнивать полимеры с различной предельно достижимой кратностью вытягивания.

Рассмотрим теперь, в какой мере замена формулы (1) на формулу (2), предлагаемая в работах [2—5], может устранить различия в величинах α_{20} и α_{-180} .

Связь между величинами степени ориентации, определенными по уравнениям (1) и (2), может быть представлена следующим образом:

$$\alpha_2 = \frac{\alpha_1}{1 - \left(\frac{C_h}{C_0} \right)^2} \quad (3)$$

Поскольку для данного полимера и данной температуры $C_h = \text{const}$ и $C_0 = \text{const}$, то $\alpha_2 = K \alpha_1$.

$$K = \frac{1}{1 - \left(\frac{C_h}{C_0} \right)^2}, \quad (4)$$

где K — постоянная для каждого полимера при данной температуре.

Как уже указывалось выше, величина C_0 , определенная по экстраполяции зависимости величин скорости звука от эффективного угла разориентации полимера [5], вряд ли может служить величиной скорости звука в идеально ориентированном полимере. Более того, в ряде случаев форма кривой зависимости величины эффективного угла разориентации от кратности вытяжки проявляет тенденцию к насыщению при кратностях вытяжки меньше предельной. Это, в свою очередь, приводит к такой форме кривой зависимости скорости звука от эффективного угла разориентации, что корректная экстраполяция подобной кривой становится затруднительной и даже невозможной (рис. 3). Значительно больше подходит в качестве скорости распространения звука в идеально ориентированном полимере

скорость распространения звука вдоль кристаллита, так как кристаллит наиболее приближается к идеально ориентированному полимеру.

Скорость звука вдоль кристаллита полимера C_k может быть определена по уравнению [5]

$$C_k = \sqrt{\frac{E_k}{\rho_k}} g, \quad (5)$$

где E_k — продольный модуль упругости кристаллита; ρ_k — плотность кристаллита; g — ускорение силы тяжести.

Величины E_k и ρ_k , являющиеся постоянными для каждого полимера, обычно определяются из рентгеновских измерений [12, 13].

Таким образом, коэффициент K в уравнении (4) можно представить следующим образом:

$$K = \frac{1}{1 - (C_n/C_k)^2} \quad (6)$$

В таблице приведены значения этого коэффициента для исследованных полимеров, определенные при 20° и -180° (изменения температуры сказываются лишь на величинах C_n , но не C_k , не зависящей от температуры).

Из таблицы видно также, что различия в величинах K_{20} и K_{-180} ничтожно малы и никак не могут устранить различия в величинах α_{20} и α_{-180} для перечисленных выше полимеров.

Кроме того, сама величина поправочного коэффициента настолько мала, что различия в величинах степени ориентации, определенных по уравнениям (1) и (2), не превышают 2–6 %.

Таким образом, использование уравнения (2), вместо уравнения (1), предложенного Мозли, не устраниет влияния температуры определения скорости звука на величину степени ориентации.

Для объяснений этих различий представляется целесообразным предложить следующую гипотезу.

Модуль межкристаллитных аморфных прослоек, как было показано в ряде работ [15–17], определяется соотношением числа «несущих» нагрузку участков макромолекул в этих прослойках к числу макромолекул на то же сечение кристаллитов, т. е., учитывая постоянство плотности кристаллитов, практически числом несущих.

При этом передача упругого импульса может осуществляться как по реальным несущим макромолекулам, т. е. по химическим связям наименее

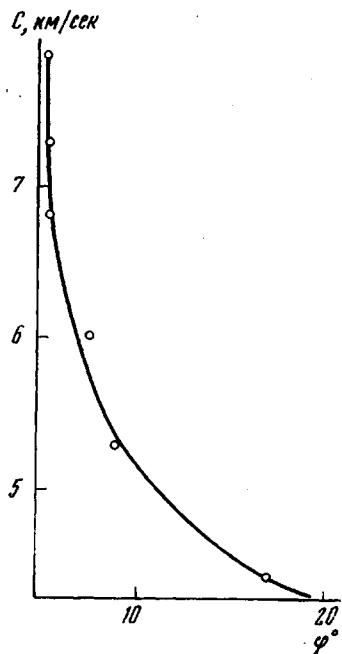


Рис. 3. Зависимость скорости звука от эффективного угла разориентации кристаллитов в волокнах ПВС

Некоторые свойства исследованных полимеров

Полимер	$E_k, \text{кГ/мм}^2$	$\rho_k, \text{г/см}^3$	$C_k, \text{км/сек}$	20°		-180°	
				$C_n, \text{км/сек}$	K	$C_n, \text{км/сек}$	K
ПЭНД	24 000 [12]	1,0 [13]	15,5	0,607	1,001	2,3	1,025
ПВС	25 500 [12]	1,345 [13]	13,6	2,6	1,04	3,2	1,06
ПКА	20 000 [14]	1,23 [13]	12,8	1,39	1,01	2,37	1,035

изогнутых участков макромолекул, так и по участкам с наиболее высокой плотностью межмолекулярных связей, выступающих в качестве своеобразных эквивалентов держащих макромолекул. Наряду с этим, в аморфных зонах полимера существуют достаточно изогнутые и вследствие этого более подвижные участки макромолекул. Их подвижность приводит к существенному затуханию на этих участках упругого импульса, т. е. к расширению спектра релаксации упругого импульса в сторону больших времен. Результатом этого является увеличение среднего времени релаксации и соответственно падение скорости звука в полимере.

При замораживании подвижность таких участков существенно уменьшается, что, в частности, проявляется в резком снижении поглощения звука в замороженных полимерах. Непосредственным следствием этого является меньшее искривление фронта звуковой волны и рост скорости звука в замороженном полимере.

Замораживание вовлекает в процесс передачи звуковой волны те участки макромолекул, которые в этом процессе не участвовали вследствие своей большей изогнутости и слабой связи с соседними макромолекулами.

Участие этих более изогнутых молекул и приводит к тому, что величина степени ориентации, определенная при -180° , оказывается ниже, чем определенная при 20° . Таким образом, α_{20} характеризует суммарную ориентацию кристаллитов и несущих цепей в аморфных прослойках, а α_{-180} — ориентацию всего полимера в целом.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
29 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Moseley, J. Appl. Polymer Sci., 3, 266, 1960.
2. И. И. Перепечко, Механика полимеров, 1969, 437.
3. И. И. Перепечко, В. А. Гречишкин, Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон, НИИТЭХим, 1970, № 2, 205.
4. В. А. Гречишкин, Л. Г. Казарян, И. И. Перепечко, Акуст. ж., 16, 223, 1970.
5. И. И. Перепечко, В. А. Гречишкин, Л. Г. Казарян, Ж. Г. Василенко, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., А12, 438, 1970.
6. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.
7. Л. Н. Савицкая, И. Б. Клименко, Л. А. Вольф, В. Ф. Андронов, Высокомолек. соед., А12, 790, 1970.
8. Б. М. Гинзбург, Диссертация, 1966.
9. Л. Е. Утевский, Л. В. Покровская, Высокомолек. соед., Б11, 528, 1969.
10. Е. Каиновски, Г. В. Урабанчик, Химические волокна (исследования и свойства), «Легкая индустрия», 1966, стр. 216.
11. М. П. Носов, С. Г. Осинин, Высокомолек. соед., 8, 829, 1966.
12. И. Сакурада, Т. Ито, К. Накаяма, Химия и технол. полимеров, 2, 19, 1964.
13. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968, стр. 452.
14. А. И. Слуцкер, В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, Высокомолек. соед., А11, 1953, 1969.
15. В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1969, 1002.
16. Н. Deterlin, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1151, 1969.
17. Л. Е. Утевский, Высокомолек. соед., Б14, 308, 1972.