

в хорошем растворителе τ меньше, чем для растворов в плохом растворителе, при высоких концентрациях полимера τ отличается на порядок. Это связано с влиянием растворителя на конформацию макромолекул и на степень их агрегирования.

В разбавленных растворах под влиянием растворителя изменяется размер макромолекулярного клубка. С ухудшением качества растворителя клубок сжимается, плотность звеньев становится больше и их подвижность уменьшается по сравнению с подвижностью в растворах в хороших растворителях.

В концентрированных растворах основную роль играет межцепное взаимодействие, которое по-разному нарушается хорошими и плохими растворителями [13]. В присутствии плохих растворителей часть межцепных связей остается ненарушенной, и в растворе присутствуют большие по размерам мало подвижные структурные образования, которых нет в растворах в хороших растворителях. Поэтому время релаксации растворов ППХС в хорошем растворителе меньше, чем в плохом. Это находится в полном согласии с данными по светорассеянию [6] и вязкости [13] концентрированных растворов полимеров в различных по качеству растворителях.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
12 IX 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Суворова, Т. И. Шолохович, В. А. Солодовник, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A14, 2674, 1972.
2. А. А. Тагер, В. Д. Красюк, В. Е. Древаль, А. И. Суворова, Л. К. Сидорова, М. С. Котов, Высокомолек. соед., A15, 1747, 1973.
3. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 73, 1973; Коллоидн. ж., 35, 957, 1973.
4. Л. П. Бубнова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Штаркман, Высокомолек. соед., A16, 2029, 1974.
5. А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Т. А. Александрова, А. А. Тагер, Докл. АН СССР, 210, 1372, 1973.
6. А. А. Тагер, А. А. Анисеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., A10, 1661, 1968.
7. А. А. Тагер, Лекции 3-й школы «Первичные методы оценки свойств полимерных веществ», «Наука», 1969.
8. P. I. Freeman, I. S. Rowlinson, Polymer, 1, 20, 1960.
9. G. Delmas, D. Patterson, Polymer, 7, 513, 1966.
10. Y. Izumi, Y. Miyake, Rep. Progr. Polymer Phys. Japan, 12, 13, 1969; Polymer J., 3, 647, 1972.
11. K. Kubo, K. Ogino, T. Nakagawa, Rep. Progr. Polymer Phys. Japan, 10, 7, 1967.
12. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1915, 1951.
13. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ УЧАСТКОВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОМ ВЫтягивании

Л. Е. Утевский, А. П. Верховец

В настоящее время можно считать доказанной определяющую роль строения аморфных участков в обеспечении прочности ориентированных полимеров [1–6]. Ранее было показано [6, 7], что информация о строении этих участков может быть получена путем расчетов, использующих величины акустического модуля ориентированных и изотропных образцов, измеренные при 20° и –180°. Поэтому представляет интерес провести

систематическое исследование измерений строения аморфных участков при ориентационной вытяжке волокон и пленок из полимеров, различающихся как конформационными особенностями, так и особенностями межмолекулярного взаимодействия.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие полимеры: полиэтилен (ПЭ), поливиниловый спирт (ПВС), полиоксиметилен (ПОМ), поликарбонат (ПКА) и полипиромеллитимид-4,4-дифенилоксид (ПИ-ПМ).

Выбор диктовался следующими соображениями. ПЭ и ПВС – полимеры с практически одинаковой конформацией цепи (плоский *транс*-зигзаг), но существенно отличающиеся по силе межмолекулярного взаимодействия [8, 9]. ПОМ является представителем класса полимеров со спиральной конформацией макромолекул [9], а молекула ПКА представляет собой искривленный зигзаг [10]. ПИ-ПМ интересен как представитель группы ароматических полимеров, способных подвергаться ориентационной термической вытяжке. Температуры вытяжки составляли: для ПЭ – 100°, для ПВС – 240°, для ПОМ – 170°, для ПКА – 190°, для ПИ-ПМ – 520°.

Все полимерные образцы вытягивали в условиях, обеспечивающих предельные значения кратности вытяжки  $\lambda_{\max}$  и предельные значения прочности. Кратности вытяжки  $\lambda$  варьировали в широком интервале. Из-за больших различий в  $\lambda_{\max}$  для разных полимеров использовали единую обобщенную характеристику кратности вытяжки:  $(\lambda-1)/(\lambda_{\max}-1)$ .

Строение аморфных участков полимеров исследовали с помощью сочетания рентгеновского и акустического методов, причем рентгеновский метод использовали для оценки ориентации кристаллитов [11] и кристалличности по фибрillе [12], а акустический – для определения доли держащих нагрузку цепей в аморфных участках от числа цепей на то же сечение в кристаллите, ориентации держащих нагрузку цепей и ориентации всех проходных цепей в аморфных участках [6]. Методы измерений даны в [6, 11, 12].

Изменения ориентации кристаллитов, держащих нагрузку и проходных цепей в аморфных участках в зависимости от приведенной кратности вытяжки, представлены на рис. 1. Кривая 1 на рис. 1, *a* подтверждает известный из других работ характер роста ориентации кристаллитов при вытяжке: резкий рост на начальных стадиях вытяжки и незначительные изменения при дальнейшем вытягивании. Это, равно как и единый характер зависимости для весьма различных полимеров – аргумент в пользу того, что эффекты ориентационного упрочнения при вытяжке не являются следствием ориентации кристаллитов.

Характер изменений ориентации держащих нагрузку цепей (рис. 1, *b*) уже можно связать с молекулярными особенностями полимеров. В случае ПЭ (достаточно простая форма макромолекулы и слабое межмолекулярное взаимодействие) кривая зависимости ориентации держащих нагрузку цепей (кривая 3 на рис. 1, *b*) повторяет кривую зависимости ориентации кристаллитов от кратности вытяжки (кривая 1 на рис. 1, *a*). Для остальных полимеров ориентация держащих нагрузку цепей меньше ориентации кристаллитов и более плавно нарастает по мере увеличения кратности вытягивания (кривые 2, 4–6 на рис. 1, *b*). Величины ориентации всех проходных цепей в аморфных участках, т. е. ориентации аморфных участков в целом (рис. 1, *a*, кривые 2–6) еще меньше и еще более плавно нарастают по мере увеличения кратности вытяжки.

Изменение отношения величин ориентации держащих нагрузку и проходных цепей аморфных участков ( $\alpha_{a,d}/\alpha_{a,p}$ ) представлено на рис. 1, *c*. Величина  $\alpha_{a,d}/\alpha_{a,p}$  характеризует неоднородность ориентации цепей в аморфных участках. Естественно, что эти различия уменьшаются по мере приближения величины кратности вытяжки к предельной. Кроме того, имеются существенные различия в величинах  $\alpha_{a,d}/\alpha_{a,p}$  для предельно ориентированных образцов различных полимеров. При рассмотрении этого явления необходимо учитывать кооперативность ориентации сегментов макромолекул при термическом вытягивании полимера.

Эта кооперативность заключается в том, что перемещения, приводящие к увеличению ориентации, осуществляются не на отдельных изолированных участках молекул, а на более или менее значительных коллективах, включающих сегменты соседних макромолекул. Степень этой

кооперативности зависит как от молекулярных (в первую очередь конформационных) особенностей, так и от особенностей межмолекулярного взаимодействия. Эти особенности наиболее четко проявляются в строении кристаллической ячейки полимера, которую можно рассматривать как модель идеально ориентированного полимера. Исходя из этого, представлялось целесообразным выбрать в качестве количественной характеристики предельно возможной кооперативности ориентации участков макромолекул в полимере величину эффективного сечения  $S$ , которое одна молекула вместе со своим силовым полем занимает в сечении кристаллической ячейки.

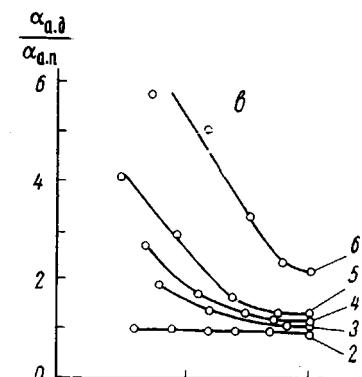


Рис. 1. Зависимости от кратности вытягивания ориентации кристаллитов (1) и проходных цепей в аморфных участках (а); держащих нагрузку цепей (б) и отношения величин ориентации держащих нагрузку и проходных цепей в аморфных участках (в) для различных полимеров: ПИ-ПМ (2), ПЭ (3), ПВС (4), ПКА (5) и ПОМ (6)

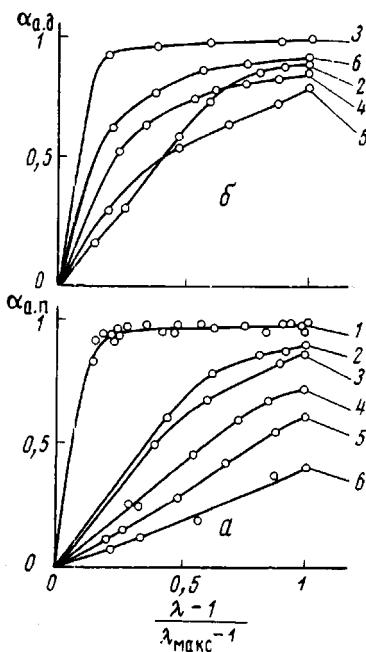


Рис. 1

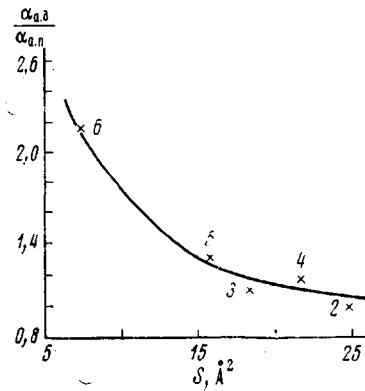


Рис. 2

Эта величина может быть определена из кристаллографических характеристик полимеров [9, 13]. Чем больше минимальное сечение, которое макромолекулы вместе со своим силовым полем занимают в идеально ориентированном полимере, тем более вероятны разнообразные межмолекулярные контакты в аморфных участках реального ориентированного полимера, т. е. тем больше кооперативность ориентации полимера при термическом вытягивании и тем гомогеннее процесс ориентации аморфных участков. Это приводит к уменьшению различий в ориентации цепей в аморф-

ных участках по мере увеличения сечения, занимаемого макромолекулой в кристаллите (рис. 2).

Определяющим, с точки зрения упрочнения, процессом изменения структуры можно считать [6, 14, 15] нарастание доли держащих нагрузку цепей от числа цепей на то же сечение в кристаллите при вытягивании (рис. 3).

Этот процесс качественно развивается одинаково во всех рассмотренных полимерах. Количественные различия сводятся к большей эффективности вытягивания (в плане нарастания доли держащих нагрузку цепей)

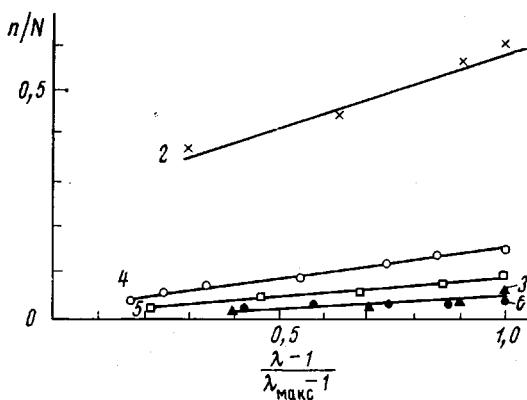


Рис. 3

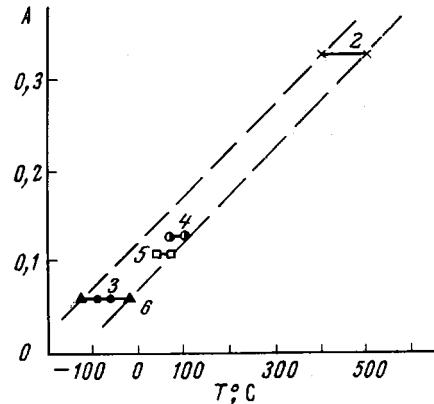


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость доли держащих нагрузку цепей в аморфных участках от числа цепей на то же сечение  $n/N$  для ПИ-ПМ (2), ПЭ (3), ПВС (4), ПКА (5) и ПОМ (6)

Рис. 4. Зависимость приращения доли держащих нагрузку цепей по мере вытягивания  $\Delta n/N$  (4) от температуры стеклования ПИ-ПМ (2), ПЭ (3), ПВС (4), ПКА (5) и ПОМ (6)

для ПВС, сравнительно с другими гибкоцепными полимерами (ПЭ, ПКА, ПОМ). Это объясняет, почему именно на данном полимере с помощью термической вытяжки удалось получить наибольшие величины прочности [16].

Еще более наглядны отличия ПИ-ПМ от обычных гибкоцепных полимеров: большая доля держащих нагрузку и больший их рост по мере вытягивания — естественное следствие большей эффективной жесткости цепи, являющейся следствием того, что молекулярное движение в полимидах определяется согласованной подвижностью по меньшей мере двух соседних молекул, связанных сильным межцепным взаимодействием [17].

Связь нарастания доли держащих нагрузку цепей по мере увеличения кратности вытягивания волокон

$$\Delta(n/N) \Big/ \left( \frac{\lambda - 1}{\lambda_{\max} - 1} \right)$$

с температурой стеклования полимеров [8, 9, 18, 19], представленная на рис. 4, позволяет отметить и в данном случае существенную роль кооперативности в процессах ориентационной вытяжки. И температура стеклования, и эффективная площадь, занимаемая макромолекулой в кристаллической ячейке — суммарные характеристики полимера, зависящие в различной степени как от конформационных особенностей, так и от особенностей межмолекулярного взаимодействия. Хотя разделение влияния

этих факторов пока невозможно, все же полученные результаты позволяют количественно оценивать кооперативность ориентационных процессов при термической вытяжке различных полимеров.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию  
23 IX 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. *B. P. Регель, A. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский*, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 277.
2. *A. Peterlin*, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, т. 7, 1974, стр. 39.
3. *J. Becht, K. L. De Vries, H. Kausch*, Europ. Polymer J., 7, 105, 1971.
4. *R. Bonart, F. Shultz-Gebhardt*, Angew. Makromolek. Chemie, 22, 41, 1972.
5. *C. Папков*, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, т. 1, 1974, стр. 73.
6. *Л. Е. Утевский*, Высокомолек. соед., Б14, 308, 1972.
7. *Л. Е. Утевский*, Высокомолек. соед., А16, 2339, 1974.
8. *К. Е. Перепёлкин*, Механика полимеров, 1971, 790.
9. *P. Хувинк, A. Ставерман*, Химия и технология полимеров, «Химия», 1965, стр. 121.
10. *B. С. Куксенко, B. A. Овчинников, A. И. Слуцкер*, Высокомолек. соед., А11, 1953, 1969.
11. *A. Е. Громов, A. И. Слуцкер*, Физика твердого тела, 5, 2185, 1963.
12. *Л. И. Слуцкер*, Диссертация, 1973.
13. *Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель*, Высокомолек. соед., А14, 1199, 1972.
14. *Л. Е. Утевский*, Новые химические волокна технического назначения, под ред. В. С. Смирнова, К. Е. Перепёлкина, Л. И. Фридмана, «Химия», 1973, стр. 29.
15. *B. С. Куксенко, B. A. Овчинников, A. И. Слуцкер*, Механика полимеров, 1969, 1002.
16. *A. B. Савицкий*, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, т. 1, 1974, стр. 23.
17. *A. П. Рудаков, M. И. Бессонов, Ш. Туйчиев, M. M. Котон, Ф. С. Флоринский, B. M. Гинзбург, С. Я. Френкель*, Высокомолек. соед., А12, 641, 1970.
18. *A. B. Сидорович, E. B. Кувшинский*, Высокомолек. соед., А10, 1401, 1968.
19. *W. Wrasidlo*, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1603, 1971.

УДК 541(64+127):547(431.2+532)

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА В БЕНЗОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ЭФИРАТА ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА

***B. П. Павлюченко, С. Я. Хайкин, Л. Г. Владимирова,  
С. С. Иванчев, Г. А. Балаев***

Кинетика олигомеризации окисей олефинов под влиянием катализаторов катионного типа имеет сложный характер и не поддается описанию обычными кинетическими зависимостями [1]. Подробное описание кинетики олигомеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) и глицидинитрата под действием  $\text{BF}_3$  и его эфирата в метиленхлориде дано в работах [2, 3], однако эти результаты не могут быть распространены на глубокие степени превращения мономеров. В настоящей статье нами сделана попытка единого подхода к описанию кинетики олигомеризации ЭХГ в бензоле в присутствии эфирата трехфтористого бора (ЭТБ) от начальных стадий реакции вплоть до высоких степеней превращения мономера в олигомер.

Бензол и ЭХГ, очищенные по общепринятым методикам [4, 5], дополнительно осущенны гидридом кальция и перегнаны над ним в токе сухого аргона, имели следующие физико-химические показатели: бензол, т. кип.  $80^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,5002; ЭХГ, т. кип.  $116^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,4376; содержание влаги в бензоле и ЭХГ, определенное по методу