

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Dall'Asta, Makromolek. Chem., 154, 1, 1972.
2. W. Graulich, W. Swodenk, D. Theisen, Hydrocarbon Proc. 51, 71, 1972.
3. P. Günther, F. Haas, G. Marwede, K. Nützel, W. Oberkirch, G. Pampus, N. Schön, J. Witte; Angew. Makromolek. Chem., 14, 87, 1970.
4. В. А. Ходжемиров, В. А. Евдокимова, В. М. Чередниченко, Высокомолек. соед., A18, 509, 1976.
5. G. Dall'Asta, Rubber Chem. Technol., 47, 511, 1974.
6. R. Streck, Chemiker-Ztg, 99, 397, 1975.
7. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973.
8. R. J. Minchak, H. Tucker, Polymer Preprints, 13, 885, 1972.
9. E. Müller, K. Ley, W. Kudisch, Chem. Ber., 87, 1605, 1954.
10. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», 1970.

УДК 541.64:539(2+199)

## УЧЕТ АНИЗОТРОПИИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ В ПЛОСКОСТИ СЕЧЕНИЯ ВОЛОКНА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СРЕДНЕМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ

*Верховец А. П.*

Для изучения ориентации полимеров в последнее время наряду с другими методами все более широко используется акустический метод [1–3], который позволяет исследовать не только ориентацию, но и надмолекулярную организацию аморфных участков ориентированных кристаллизующихся полимеров [4, 5].

Однако выбор уравнения и использование тех или иных величин при количественном определении среднемолекулярной ориентации полимера вызывает целый ряд методических проблем, которые отмечались различными авторами [1, 3].

Рассматривая упрощенные модели строения одноосноориентированного полимера (рис. 1) (угловая модель, модель Фрезера и ортогональная модель), описываемые общей функцией  $F(\theta, \beta)$ , используют единую функцию

$$\text{Германса } F = \frac{\overline{3 \cos^2 \theta - 1}}{2}, \text{ т. е. принимают, что } F \text{ не зависит от } \beta \text{ [6]. Все}$$

это сводит объемную модель к плоскостной.

Согласно полученной модели, в работах [1, 3] независимыми методами были получены одинаковые уравнения, связывающие модули упругости и ориентацию

$$\frac{1}{E} = \frac{\overline{\cos^2 \theta}}{E_{\parallel}} + \frac{1 - \overline{\cos^2 \theta}}{E_{\perp}}, \quad (1)$$

где  $E$  – модуль упругости в образце;  $E_{\parallel}$  и  $E_{\perp}$  – модули упругости в гипотетическом образце, где все молекулы расположены параллельно или перпендикулярно направлению распространения звуковой волны соответственно.

В работе [4] предлагается использовать в качестве  $E_{\parallel}$  теоретический модуль макромолекулы  $E_t$  или равный ему продольный модуль кристаллита, а в качестве  $E_{\perp}$  – расчетное значение

$$(E_{\perp})_n = \frac{2E_t E_n}{3E_t - E_n} \quad (2)$$

Определение  $E_n$  требует строгого соблюдения ряда методических ограничений. Во-первых, необходима уверенность, что испытуемый образец,

обычно представляющий собой специально изготовленную пленку, действительно изотропен во всех направлениях. При этом изотропность в плоскости образца достаточно легко проверяется в помощь обычных акустических измерений. Сложнее с проверкой изотропности в сечении этого образца, которая может отсутствовать из-за эффекта подложки и поверхностной ориентации. Во-вторых, необходимо, чтобы кристалличность изотропного образца была примерно такой же, как кристалличность исследуемых ориентированных образцов.

Еще ранее на прокатанных листах металлов [7] и фанерах [8] (а впоследствии и на волокнах и пленках [1, 9–11] отмечалось наличие анизотропии физико-механических и упругих свойств в одноосноориентированных полимерах.

В последнее время в связи с созданием новых термостойких и углеррафитовых волокон слоистой структуры пренебрежение зависимостью функции ориентации  $F$  от угла  $\beta$  (рис. 1) может приводить к неточности при определении среднемолекулярной ориентации.

Под полимерами со слоистой структурой будем подразумевать полимеры с анизотропией модулей упругости кристаллитов в плоскости, перпендикулярной оси с кристаллита.

Рассматривая уравнение (1), мы видим, что оно может быть представлено эллипсом вращения с полуосами  $E_{\parallel}$  и  $E_{\perp}$ , выраженным в полярных координатах.

$$E = \frac{E_{\perp}}{1 - \left(1 - \frac{E_{\perp}}{E_{\parallel}}\right) \cos^2 \theta} \quad (3)$$

$$\rho^2 = \frac{b^2}{1 - \left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right) \cos^2 \theta}, \quad (4)$$

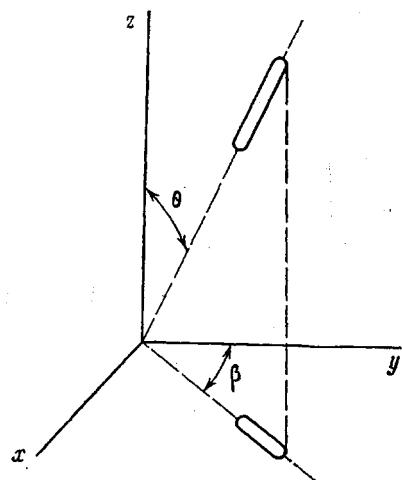


Рис. 1. Расположение ориентированного элемента в системе координат образца

где  $\rho$  – радиус-вектор;  $a, b$  – значения большой и малой полуосей эллипса вращения соответственно.

Исходя из такого же подхода, напишем уравнение эллипсоида вращения (трехмерная модель)

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (5)$$

Подставим  $x = \rho \sin \theta \cos \rho$ ,  $y = \rho \sin \theta \sin \beta$  и  $z = \rho \cos \theta$ . Можно написать зависимость величины радиуса-вектора  $\rho$  в любом направлении.

$$\rho^2 = \frac{a^2}{1 - \cos^2 \theta \left[ \left(1 - \frac{a^2}{c^2}\right) + \sin^2 \beta \left(1 - \frac{a^2}{b^2}\right) \right] - \sin^2 \beta \left(1 - \frac{a^2}{b^2}\right)} \quad (6)$$

Подставив вместо  $a, b, c$  значения модуля по осям  $x, y, z$ , получим уравнение

$$\frac{1}{E} = \frac{\overline{\cos^2 \theta}}{E_{\parallel}(z)} + \frac{\overline{1 - \cos^2 \theta}}{E_{\parallel}(x)} - \frac{\overline{\sin^2 \theta \sin^2 \beta}}{E_{\parallel}(x)} - \frac{\overline{\sin^2 \theta \sin^2 \beta}}{E_{\parallel}(y)}, \quad (7)$$

где  $E$  – значение модуля;  $E_{\parallel}(x)$ ,  $(y)$ ,  $(z)$  – значения модуля по выбранным направлениям (значения  $E_{\parallel}(x)$ ,  $(y)$  соответствуют перпендикулярным составляющим модулей кристаллитов, в которых цепи расположены параллельно оси  $z$ ).

Как видно, уравнение (1) является частным случаем уравнения (7) при угле  $\beta=0$ .

Так же как и в работе [12], примем, что

$$f_{(x)} = (3 \overline{\cos^2} \theta - 1)/2, \quad f_{(y)} = (3 \overline{\cos^2} \beta - 1)/2, \quad f_{(z)} = (3 \overline{\cos^2} \gamma - 1)/2$$

В неориентированном состоянии  $f_{(x)}=f_{(y)}=f_{(z)}=0$  и  $\theta=\beta=\gamma=54^\circ 44' 9,6''$ . Тогда значение модуля в неориентированном (изотропном) состоянии  $(E_n)_k$  будет определяться выражением

$$(E_n)_k = \frac{9E_{\parallel(z)}E_{\perp(x)}E_{\perp(y)}}{2E_{\parallel(z)}E_{\perp(y)} + 3E_{\perp(x)}E_{\perp(y)} + 4E_{\parallel(z)}E_{\perp(x)}} \quad (8)$$

Исходя из предположения, что только в кристаллите идеально расположены цепи, значения  $E_{\perp(y)}$  и  $E_{\perp(x)}$  можно заменить модулями кристаллита в перпендикулярной плоскости по осям  $x$  и  $y$ , а  $E_{\parallel(z)}$  – модулем упругости вдоль цепи или теоретическим модулем макромолекулы, определяемыми расчетным путем или рентгеновским методом [13–15].

В качестве примера для расчета модуля изотропного образца возьмем объекты, у которых известны все значения модулей упругости кристаллической решетки.

| Полимер                            | ПЭ     | ПВС    | ПОМ  | ПВА*   | Графит  |
|------------------------------------|--------|--------|------|--------|---------|
| $E_{\parallel(z)}, \text{kG/mm}^2$ | 24 000 | 25 500 | 5400 | 22 500 | 117 000 |
| $E_{\perp(x)}, \text{kG/mm}^2$     | 320    | 470    | 800  | 2500   | 117 000 |
| $E_{\perp(y)}, \text{kG/mm}^2$     | 390    | 890    | 800  | 250    | 3640    |
| Коэффициент анизотропии, %         | 19,72  | 61,78  | 0    | 163    | 187,93  |

Как видно из приведенных данных, для моноклинной кристаллической решетки характерно различие в модулях упругости в перпендикулярной плоскости. Для ПЭ эти различия меньше, чем для ПВС. Следовательно, уже ПВС обладает выраженной плоскостной структурой. Для ПОМ характерна гексагональная кристаллическая решетка, обеспечивающая равнозначность модулей упругости во всех направлениях в плоскости, перпендикулярной оси макромолекул. Наибольшей анизотропией обладает образец с ярко выраженной слоевой структурой – графит.

Рассчитаем значение среднемолекулярной ориентации для одних и тех же образцов с учетом и без учета анизотропии модуля по формуле, предложенной Мозли [3], без упрощений, сделанных в той же работе

$$\overline{\cos^2} \theta = \frac{1 - (E_n)_k/E}{1 - (E_n)_k/E_{\parallel}}, \quad (9)$$

где  $(E_n)_k$  – модуль образца в изотропном состоянии, рассчитанный по формуле (8);  $E_{\parallel}$  – теоретический модуль макромолекулы.

Величину среднемолекулярной ориентации определяем по формуле

$$\alpha = \frac{3 \overline{\cos^2} \theta - 1}{2} \quad (10)$$

\* Данные по модулям упругости кристаллической решетки для полипарафензамида получены расчетным путем А. Б. Геллером.

Ниже приведены результаты экспериментально определенных и рассчитанных модулей, а также величина  $\alpha$  для различных полимеров.

| Полимер                          | ПЭ    | ПВС   | ПОМ   | ПВА    | Графит |
|----------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| $E^*$ обр., $-180^\circ$ , кг/мм | 420   | 9000  | 4000  | 21 000 | 25 000 |
| $E^*$ н., $-180^\circ$ , кг/мм   | 520   | 1350  | 1300  | 1640   | —      |
| $(E_n)_k^{**}$ , кг/мм           | 560   | 1330  | 1480  | 1121   | 2452,1 |
| $(E_n)_k^{***}$ , кг/мм          | 541   | 1015  | 1417  | 531,5  | 7883,4 |
| $\alpha$ (без учета анизотропии) | 0,831 | 0,849 | 0,802 | 0,982  | 0,881  |
| $\alpha$ (с учетом анизотропии)  | 0,836 | 0,886 | 0,805 | 0,834  | 0,602  |
| Поправка, %                      | 0,60  | 4,18  | 0,06  | 15,1   | 31,38  |

Как видно, при расчете среднемолекулярной ориентации с учетом анизотропии модуля полученные значения для ПВС и ПЭ выше, чем без учета анизотропии. Для ПОМ эти значения практически равны между собой. Величина среднемолекулярной ориентации графита с учетом анизотропии значительно ниже, чем без учета ее.

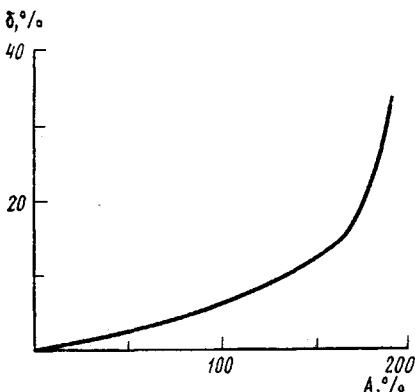


Рис. 2. Увеличение ошибки в определении среднемолекулярной ориентации  $\delta$  от величины анизотропии модуля упругости кристаллической решетки полимера ( $A = (2E_{\perp(x)} - E_{\perp(y)}) / (E_{\perp(x)} + E_{\perp(y)})$ )

Малое расхождение экспериментально полученных величин  $E_{n, -180^\circ}$  и вычисленных по формуле (2) вызывало сомнение, так как для ПВС наблюдается эффект поверхностной ориентации и эффект подложки, а для ПОМ  $(E_n)_k > E_{n, -180^\circ}$ , чего не должно быть. Поэтому полученные значения  $(E_n)_k$  по формуле (8) являются более надежными, так как учитывают анизотропию модуля в перпендикулярном направлении.

Как видно из рис. 2, с увеличением коэффициента анизотропии кристаллической решетки полимера  $\frac{2(E_{\perp(x)} - E_{\perp(y)})}{E_{\perp(x)} + E_{\perp(y)}} \cdot 100\%$  возрастает ошибка

в определении величины среднемолекулярной ориентации образца.

Таким образом, полученные данные показывают целесообразность и обоснованность учета анизотропии величины  $E_\perp$  в сечении кристаллита при определении среднемолекулярной ориентации, особенно для объектов со слоистой структурой.

Выражаю благодарность Л. Е. Утевскому за внимание к работе и участие в обсуждении полученных результатов.

Ленинградский филиал  
Научно-производственного  
объединения «Химволокно»

Поступила в редакцию  
14 IX 1978

\* Определен экспериментально.

\*\* Рассчитан по формуле (2).

\*\*\* По формуле (8).

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
2. Л. Е. Утевский, А. П. Верховец, Высокомолек. соед., *B15*, 546, 1973.
3. W. W. Mosely, J. Appl. Polymer. Sci., *3*, 266, 1960.
4. Л. Е. Утевский, Высокомолек. соед., *A16*, 2339, 1974.
5. Л. Е. Утевский, А. П. Верховец, Высокомолек. соед., *B19*, 194, 1977.
6. Ю. В. Киссин, М. Л. Фридман, Механика полимеров, 1977, 143.
7. Ф. Маккленток, А. Аргон, Деформация и разрушение материалов, «Мир», стр. 79, 1970.
8. С. Г. Ляжницкий, Анизотропные пластиинки, ОГИЗ, 1947.
9. К. Е. Perepelkin, Faserforsch. und Textiltechn., *22*, 171, 1971.
10. Б. Д. Рысюк, М. П. Носов, С. Г. Осинин, Физика твердого тела, *17*, 465, 1975.
11. Б. Д. Рысюк, Кандидатская диссертация, ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1976.
12. П. И. Новак, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., *6*, 706, 1964.
13. И. Сакурада, Г. Ито, К. Накамае, Химия и технол. полимеров, *2*, 19, 1964.
14. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
15. С. В. Шулепов, Физика углеррафитовых материалов, «Металлургия», 1972.

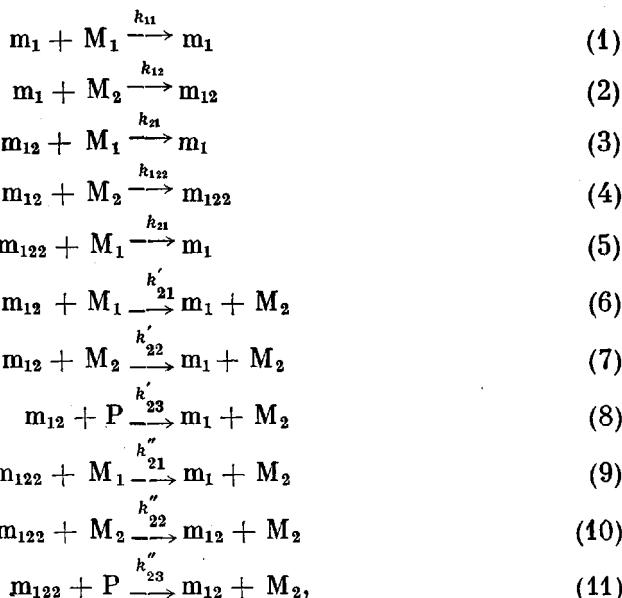
УДК 541.64:542.952

## ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА ОТ СОСТАВА ИСХОДНОЙ СМЕСИ В СЛУЧАЕ НЕКОТОРЫХ МЕХАНИЗМОВ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*Дургарян А. А., Терлемезян Ж. Н.*

Исследование сополимеризации *m*-нитробензальдегида с  $\alpha$ -метил- и  $\alpha$ , *n*-диметилстиролами показало, что *m*-нитробензальдегид может присоединяться к собственному иону, если его концевой единице предшествует стирольная единица. В связи с этим интересно было рассмотреть влияние реакции нуклеофильного замещения концевых альдегидных единиц на состав сополимера в данном случае.

Схема 1



где  $m_1$  — активный центр с концевой единицей мономера  $M_1$ , а  $m_{12}$  — активный центр с концевой единицей мономера  $M_2$ , которой предшествует еди-