

С такой структурой согласуется появление полосы  $1700 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  в группировках  $-\text{CO}-\overset{|}{\text{N}}-\text{CO}-$ ) и сдвиг полосы «амид III» от 1260 до  $1225 \text{ см}^{-1}$ , характерный для N-замещенных сукцинимидов.

С предположением о протекании межмолекулярной реакции амидирования согласуется резкое (на два порядка) уменьшение набухания прогретых образцов по сравнению с исходными. Так, равновесная степень набухания в воде при pH 7 поликомплекса достигает 10%, а после прогревания — только 100%.

Таким образом, из изложенного следует, что, с одной стороны, внутримолекулярная подвижность цепей ПАК в поликомплексе ПАК — МФС весьма мала. С другой стороны, межмолекулярная реакция амидирования в этом поликомплексе протекает до значительной глубины. Из этого можно сделать вывод о том, что стерические условия в поликомплексе ПАК — МФС чрезвычайно благоприятны для реакции амидирования, причем структура поликомплекса (а следовательно, и цепей МФС, образовавшихся на матрицах — макромолекулах ПАК) должна быть достаточно совершенна, так как только при этом условии межмолекулярная реакция может протекать до значительной глубины.

Авторы благодарят В. А. Кабанова за обсуждение результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Комаров В. С., Разводовский Е. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2637.
2. Комаров В. С., Рогачева В. Б., Беzzубов А. А., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 784.
3. Кузовлев О. Е., Эглис В. С., Шомина Ф. Н., Давидович Г. Н., Паписов И. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2316.
4. Newman G. H., Sambalido E. Polymer, 1960, v. 1, № 1, p. 248.

Московский автомобильно-дорожный  
институт

Поступила в редакцию  
22.VII.1981

УДК 541.64:539.2

#### МЕТОД РАСЧЕТА НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

Абрамов В. В., Кошелев А. В., Веселов А. В.,  
Зеленев Ю. В., Тхай В. С.

Строение и размеры надмолекулярных образований оказывают значительное влияние на физико-химические свойства полимеров. При производстве изделий из термопластичных полимеров, когда осуществляется формование из расплава, процесс кристаллизации является неизотермическим.

В настоящей работе сделана попытка составить алгоритм для расчета размеров сферолитов, образующихся при охлаждении полимера.

Для совместного рассмотрения процессов структурообразования и теплопереноса принимается, что процесс кристаллизации протекает в широком температурном интервале, скорость зародышеобразования зависит от температуры и доли уже закристаллизованного вещества, структурообразование является совокупностью квазизотермических процессов. Указанные допущения предусматривают применение численного метода решения задачи теплообмена, при этом используется метод конечных элементов — один из наиболее эффективных методов решения задач математической физики. Распределение температурного поля по полимерному телу находится [1] при решении системы уравнений вида

$$\left( [K]_{j+1} + \frac{2}{\Delta t} [C]_{j+1} \right) \{T\}_{j+1} = \left( -[K]_j + \frac{2}{\Delta t} [C]_j \right) \{T\}_j + \{F\}_j + \{F\}_{j+1}, \quad (1)$$

где  $[K]$  — матрица теплопроводности,  $[C]$  — матрица демпфирования,  $\{T\}$  — вектор температур,  $\{F\}$  — вектор нагрузок. Индекс  $j$  соответствует предыдущему, а  $j+1$  последующему моментам времени. Временной шаг  $\Delta t$  определяет продолжительность квазизотермической кристаллизации. Реальное тело разбивается на  $i$  элементов (для одномерной задачи они представляют собой отрезки). Для каждого элемента расчет процесса структурообразования осуществлялся с использованием приводимых ниже соотношений.

Количество зародышей  $w_i$ , образующихся при данной температуре за время  $\Delta t$

$$w_i = I(1-p_{ij})\Delta t, \quad (2)$$

где  $p_{ij}$  — степень кристалличности для  $i$ -го элемента в  $j$ -й шаг по времени,  $I$  — скорость зародышеобразования, зависящая от температуры

$$I=I_0 \exp [-E/kT - \Delta F_n/kT], \quad (3)$$

где  $E$  — энергия активации переноса сегмента через границу фаз,  $\Delta F_n$  — изменение свободной энергии при образовании зародыша кристаллизации,  $I_0$  — постоянная (точнее, предэкспоненциальный множитель слабо зависит от температуры),  $k$  — постоянная Больцмана.

Радиус сферолитов  $r$  увеличивается в соответствии с соотношением

$$r_{i,j+1} = r_{ij} + Z\Delta t \quad (4)$$

Здесь  $Z$  — скорость роста сферолитов, определяющаяся выражением

$$Z=Z_0 \exp [-E/kT - \Delta F_g/kT], \quad (5)$$

где  $\Delta F_g$  — изменение свободной энергии при росте сферолитов,  $Z_0$  — постоянная.

Образующиеся на каждом временном шаге зародыши в дальнейшем будут иметь одинаковые размеры, т. е. сферолиты оказываются «классифицированными» по количеству временных шагов, в течение которых идет кристаллизация в данном элементе. Поэтому степень кристалличности  $p_i$  рассчитывали с помощью соотношения

$$p_{im} = \frac{\sum_{j=0}^{j=m} v_{ij} w_{ij}}{V_i}, \quad (6)$$

где  $m$  — количество временных шагов, в течение которых шел процесс кристаллизации,  $V_i$  — объем элемента,  $v_{ij}$  — объем сферолита. Мощность теплового потока  $q_i$  определяли из выражения вида

$$q_i = \frac{(p_{i,j+1} - p_{ij}) Q_\infty}{\Delta t}, \quad (7)$$

где  $Q_\infty$  — теплота фазового перехода полностью закристаллизовавшегося полимера. С помощью последнего соотношения рассчитывали вектор нагрузок в исходном уравнении.

Для совместного решения уравнений (1)–(7) составлена программа на языке «ФОРТРАН». Даже наиболее простые варианты расчета требуют значительной оперативной памяти ЭВМ. В программе предусмотрена возможность обработки получаемых результатов по размерам сферолитов.

Для иллюстрации приведен расчет процесса структурообразования в ПЭ для одномерной симметричной задачи (толщина пластины 4 мм).

Расплак в начальный момент времени имеет температуру 220° и охлаждается при граничных условиях первого рода с температурой границы —20°. Для расчета величин, входящих в уравнения (3) и (5), использовали данные работы [2]. Получены следующие результаты. В поверхностной зоне (расстояние до 0,2 мм от поверхности) имеются только мелкие сферолиты размером 0,1/1 мкм (96%) и 0,01—0,1 мкм (4%). В центральной зоне (на расстоянии 1,8—2 мм от поверхности) имеются сферолиты следующих размеров: 0,1—1 (3%), 1—10 (85%) и 10—100 мкм (12%).

Результаты расчета были проверены экспериментально для пластин из ПЭ низкого давления. Срезы делали параллельно поверхностям пластины по всей толщине и изучали с помощью поляризационно-оптического микроскопа П-Л-211. В поверхностной зоне на оптическом уровне сферолиты не наблюдались. В центральной зоне размер сферолитов составлял 8—12 мкм, что удовлетворительно согласуется с теоретическими данными. Разработанный нами метод совместного решения задач теплообмена и структурообразования может быть использован для определения скорости охлаждения кристаллизующихся полимеров и размеров образующихся в них надмолекулярных структур.

Авторы благодарят В. В. Кузнецова за помощь в проведении оценки структуры литьевого блока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сегерлинд Л. Применение метода конечных элементов. М.: Мир, 1979, с. 392.
2. Hoffman J. D. Theoretical aspect of polymer crystallisation with chain folds: Bulk polymers.— SPE Trans., 1964, v. 4, p. 315.

Научно-производственное  
объединение «Пластик»  
Московский текстильный  
институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию  
28.VII.1981

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

**Багиров М. А., Алиев А. А., Газарян Ю. Н.,  
Малин В. И.**

Основная причина ухудшения свойств и выхода из строя полимерной высоковольтной изоляции — действие электрических разрядов, развивающихся в воздушных порах и включениях внутри нее, т. е. когда имеет место электрическое старение полимеров [1]. В высоковольтных аппаратах полимерная изоляция обычно находится в механически напряженном состоянии, что может дать дополнительный вклад в изменение ее свойств.

В связи с этим мы исследовали влияние механической нагрузки до 5 кг/мм<sup>2</sup>, не вызывающей заметной ориентации полимерных цепей, на процесс электрического старения промышленной пленки ПЭ высокого давления.

Использовали ПЭ марки 11-50 толщиной 50 мкм.

Электрическое старение проводили на промышленной частоте в плоской несимметричной испытательной ячейке, состоявшей из металлической пластины (нижнего заземленного электрода), на которую помещали испытуемый образец пленки ПЭ, воздушного зазора 1,5 мм и стеклянной пластины той же толщины. ИК-спектры снимали с помощью спектрофотометра UR-20 в диапазоне 700—4500 см<sup>-1</sup>. Тангенс