

в макромолекулах лабильных группировок типа $\sim\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHCl}$ [8], играют сольватационно-конформационные эффекты. Указанное, вероятно, справедливо не только в отношении деструкции ПВХ, но и других полимеров, распадающихся с элиминированием боковых заместителей.

Использовали образцы суспензионного ПВХ марок С-58, С-70, С-90, соответствующие требованиям ГОСТ 14332-69. Растворители подвергли очистке по методике работы [9]. Степень чистоты растворителей контролировали хроматографически. Жидкофазную термическую деструкцию полимерных продуктов проводили в токе сухого азота ламповой чистоты при 428–438 К. Подробно методика изучения кинетики дегидрохлорирования изложена в работе [10]. Вискозиметрические измерения (с точностью до 1%) выполняли с помощью вискозиметра Уббелюде.

Авторы благодарят А. М. Ельяшевича за ценные советы и участие в обсуждении экспериментальных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Манушин В. И., Малышев Л. Н., Аржаков С. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 2, с. 366.
2. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Аржаков С. А., Манушин В. И., Мамыкин А. В., Крайкин В. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 194.
3. Bengough W. I., Sharpe H. M. *Macromolec. Chem.*, 1963, v. 66, № 1, p. 31.
4. Braun D., Bender R. F. *Euror. Polymer J., Suppl.*, 1969, v. 5, № 2, p. 269.
5. Henson J. H. L., Hybart F. J. J. *Appl. Polymer Sci.*, 1972, v. 16, № 7, p. 1653.
6. Bengough W. I., Varma I. K. *Euror. Polymer J.*, 1966, v. 2, № 1, p. 49.
7. Тагер А. А. Физикохимия полимеров, М.: Химия, 1978, с. 377, 384.
8. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1979, с. 14.
9. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Туна Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
10. Минскер К. С., Абдуллин М. И., Крайкин В. А. Пласт. массы, 1980, № 3, с. 31.

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию
15.III.1982

УДК 541.64:535.557

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИДЕКА- И ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕН-ТЕРЕФТАЛОИЛ-ДИ-ПАРАОКСИБЕНЗОАТА

Магарик С. Я., Филиппов А. П.

Недавно были изучены [1] светорассеяние и вязкость растворов полидекаметилен-терефталойл-ди-параоксибензоата (ПДМТБ) — полимера, способного в расплаве образовывать мезоморфную фазу. Была установлена связь между характеристической вязкостью $[\eta]$ в трифторуксусной кислоте (ТФУК) и молекулярной массой полимера и показано, что невозмущенные размеры макромолекул ПДМТБ по порядку величины соответствуют невозмущенным размерам гибкоцепных полимеров.

В настоящей работе жесткость макромолекулярных цепей ПДМТБ и полигексаметилен-терефталойл-ди-параоксибензоата (ПГМТБ) определяется методом динамического двойного лучепреломления.

Изучали нефракционированные образцы ПДМТБ с $M=12 \cdot 10^3$ и $90 \cdot 10^3$ и ПГМТБ с $M=15 \cdot 10^3$. Растворителем служила смесь хлороформа и ТФУК в соотношении 9:1 по объему. Ее показатель преломления $n=1,426$, вязкость $\eta_0=0,59 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Характеристические вязкости полимеров в этом растворителе и в ТФУК совпадают. Динамическое двойное лучепреломление определяли в титановом динамооптиметре с внутренним ротором длиной $4 \cdot 10^{-2}$ м. Ширина зазора $3,3 \cdot 10^{-4}$ м. Использована стандартная установка, описанная в работе [2]. Инкремент показателя преломления (dn/dc) определяли с помощью рефрактометра ИРФ-23.

На рис. 1, *a* приведена зависимость величины двойного лучепреломления Δn растворов ПДМТБ от напряжения сдвига $g(\eta-\eta_0)$ (g — градиент скорости потока, η — вязкость раствора). Экспериментальные точки для полимеров, M которых различаются в 7,5 раза, четко группируются во-

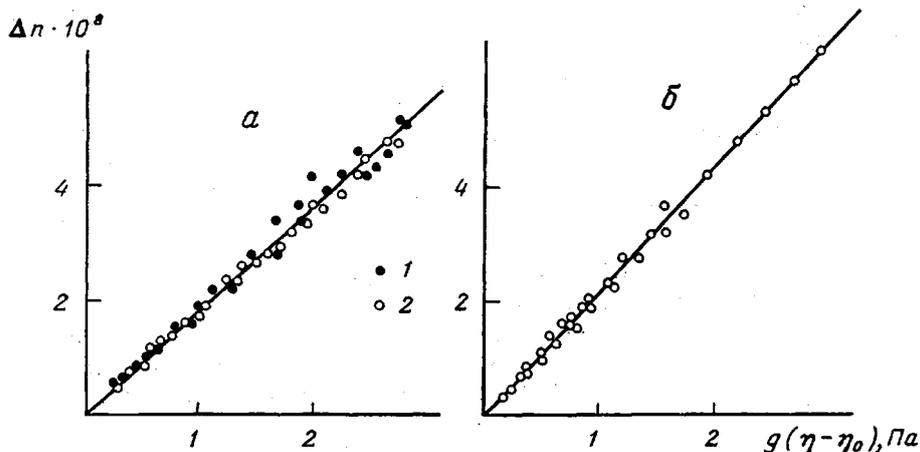


Рис. 1. Зависимость динамического двойного лучепреломления Δn от напряжения сдвига $g(\eta-\eta_0)$ для растворов образцов: *a* — ПДМТБ с $M=90 \cdot 10^3$ (1) и $12 \cdot 10^3$ (2); *б* — ПГМТБ

круг одной прямой. На рис. 1, *б* показана та же зависимость для растворов ПГМТБ. Из наклонов этих прямых определены отношения характеристических величин двойного лучепреломления $[n]$ и вязкости $[\eta]$: $[n]/[\eta] = \Delta n/g(\eta-\eta_0)$ (таблица).

Характеристическая вязкость, оптическая анизотропия и жесткость макромолекул ПДМТБ и ПГМТБ

Полимер	$[\eta]$, м ³ /кг	$M \cdot 10^{-3}$	$([n]/[\eta]) \cdot 10^{10}$, Па ⁻¹	$([n]_0/[\eta]) \cdot 10^{10}$, Па ⁻¹	$([n]_0/[\eta]) \cdot (\Delta\alpha) \cdot 10^{21}$, м ³	$(\Delta\alpha) \cdot 10^{21}$, м ³	$\lambda \cdot 10^{10}$, м	$A \cdot 10^{10}$, м
ПДМТБ	0,141 0,038	90 12	182	13 7	172	220	204	33,4
ПГМТБ	0,044	15	248	7	241	270	185	28,8

Двойное лучепреломление вызвано [2] собственной анизотропией макромолекул $[n]$.

$$[n]_0/[\eta] = (4\pi/45kT) ((n^2+2)^2/n) (\Delta\alpha) \quad (1)$$

и эффектом макроформы $[n]$,

$$[n]_1/[\eta] = (0,49 \cdot 10^{26}/\pi N_A RT[\eta]) [(n^2+2)^2/n] (dn/dc)^2 M \quad (2)$$

В этих формулах $(\Delta\alpha)$ — оптическая анизотропия статистического сегмента, k — постоянная Больцмана, N_A — число Авогадро, R — газовая постоянная, T — температура.

Эффект микроформы [2] в данном случае очень мал.

Для вычисления эффекта макроформы определен инкремент показателя преломления ПДМТБ в применявшемся растворителе $(dn/dc) = 1,3 \cdot 10^{-4}$ м³/кг. Как видно из таблицы, величина $[n]_1/[\eta]$ составляет лишь несколько процентов от экспериментальной величины $[n]/[\eta]$, поэтому принято среднее для двух образцов ПДМТБ значение $[\eta]_1/[\eta]$. По этой же причине оправдано применение величины (dn/dc) и соотношения между $[\eta]$ и M , относящихся к ПДМТБ, при оценке эффекта формы для ПГМТБ.

Поскольку экспериментальная величина $[n]/[\eta]$ и эффект макроформы положительны по знаку, их разность определяет эффект собственной анизотропии $[n]_s/[\eta]$. Далее по уравнению (1) нашли оптическую анизотропию статистического сегмента $(\Delta\alpha)$.

Эту величину сравнивали с величиной оптической анизотропии повторяющегося звена (Δa) в соответствии с формулой [2]

$$(\Delta\alpha) = (A/\lambda) (\Delta a), \quad (3)$$

где A — длина статистического сегмента, λ — проекция повторяющегося звена макромолекулы на направление цепи главных валентностей.

Для расчета величин λ и $(\Delta a) = \sum_i (\Delta a)_i$ ($(\Delta a)_i$ — вклад i -той связи

или группы) использовали схему повторяющегося звена в полностью вытянутой конформации, приведенную на рис. 2.

При ее построении приняты значения длин связей и углов между связями, приведенные в работе [3]. Ось I соответствует направлению цепи главных валентностей в рассматриваемой конформации. Проекция повто-

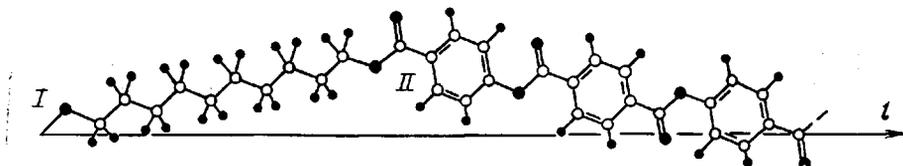


Рис. 2. Схема мономерного звена ПДМТБ в полностью вытянутой конформации

ряющегося звена макромолекулы на эту ось $\lambda_d = 33,4 \cdot 10^{-10}$ м и $\lambda_r = 28,8 \cdot 10^{-10}$ м для ПДМТБ и ПГМТБ соответственно. Из рисунка найдены углы θ_i , которые i -тая связь составляет с I, являющейся осью симметрии. Данные о поляризуемости связей взяты из работы [4]. Тензор поляризуемости всех связей имеет аксиальную симметрию. Поэтому вклад каждой из них $(\Delta a)_i$ в оптическую анизотропию повторяющегося звена рассчитан по формуле

$$(\Delta a)_i = (\Delta\beta)_i (3 \cos^2 \theta_i - 1) / 2, \quad (4)$$

где $(\Delta\beta)_i$ — разность поляризуемостей i -той связи вдоль нее и в перпендикулярном направлении.

Таким образом, были получены все необходимые данные для определения по формуле (3) длины статистического сегмента A , характеризующей жесткость цепей исследованных полимеров. Эти величины равны $A_d = 37 \cdot 10^{-10}$ м и $A_r = 42 \cdot 10^{-10}$ м для ПДМТБ и ПГМТБ соответственно.

Изучаемые полимеры можно рассматривать как регулярные сополимеры, состоящие из фрагментов различной жесткости. Первым из них является полиметиленовая цепь (на схеме участок I—II), жесткость которой можно оценить по формуле

$$A = \Phi_0^{-2/3} K_0^{2/3} M_L, \quad (5)$$

где $\Phi_0 = 2,86 \cdot 10^{26}$, молекулярная масса единичной длины M_0/λ $M_L = 11,1 \cdot 10^{10}$ моль/м. Среднее значение K_0 из экспериментально найденных в ряде работ, согласно работе [5], равно $3,1 \cdot 10^{-4}$ м³/кг. Отсюда $A_1 = 12 \cdot 10^{-10}$ м. Для оценки жесткости второго фрагмента воспользовались аналогией с жесткостью последовательно соединенных пружин. Обратная величина жесткости такой системы составляется из обратных величин жесткости ее фрагментов. Так как A является мерой жесткости макромолекулярной

цепи (чем больше A , тем жестче цепь), то можно написать следующее равенство:

$$1/A = x_1/A_1 + x_2/A_2, \quad (6)$$

где A_1 и A_2 — длины статистических сегментов фрагментов, а x_1 и x_2 — их мольные доли, равные 0,316 и 0,684 для ПДМТБ и 0,238 и 0,762 для ПГМТБ.

Подстановка экспериментальных данных в уравнение (6) показала, что жесткость второго фрагмента A_2 не может быть определена количественно. Можно лишь оценить порядок ее нижней границы как 10^{-7} м.

Таким образом, малая жесткость макромолекулярных цепей исследованных полимеров определяется наличием полиметиленовой развязки. При этом введение десяти или шести метиленовых групп приводит к практически одинаковому результату.

Авторы благодарят С. С. Скороходова и А. Ю. Билибина за предоставленные полимеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А. 1983, т. 25, № 5, с. 1082.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
3. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органического вещества. М.: Наука, 1980.
4. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977, с. 39.
5. Polymer Handbook. Ed. Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.: John Wiley and Sons, 1975, p. IV-7.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.III.1982

УДК 541(64+127):532.78

КИНЕТИКА НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА

*Бегишев В. П., Кипин И. А., Андрианова З. С.,
Малкин А. Я.*

Вопрос о кинетике неизотермической кристаллизации полимеров из расплава представляет теоретический и практический интерес в связи с тем, что кристаллизация полимеров происходит в широком интервале температур, а глубина ее прохождения определяет физико-механические свойства материала, и в частности, гетерогенность реальных изделий из кристаллизующихся полимеров, получаемых традиционными методами формования. Существующие подходы к решению этого вопроса основаны на уравнении Авраами и различных вариантах его обобщения применительно к неизотермическим условиям протекания процесса [1, 2]. Проверка адекватности предложенных моделей показала наличие больших отклонений расчетных значений валовой кристалличности от найденных экспериментально. Анализ результатов позволил предположить, что эти отклонения могут быть обусловлены недостоверностью соотношения для неизотермической кристаллизации, которое было получено из уравнения Авраами, справедливого, вообще говоря, только на начальных стадиях процесса кристаллизации. Разработка новых обобщенных моделей неизо-