

**REFRACTION AND ABSORPTION INDICES OF POLYETHYLENE  
TEREPHTHALATE IN THE INFRARED FREQUENCIES RANGE**

Gusev S. S., Golovachev V. I., Stas'kov N. I.

**Summary**

The values of refraction and absorption indices of oriented PETP films have been determined by multiangle measurements of coefficients of internal reflection at  $1410 \text{ cm}^{-1}$ . The anisotropy of the optical indices of a polymer can be quantitatively evaluated if for their calculation the coefficients of internal reflection for two angles of incidence of *s*-polarized light are used. The effective values of refraction and absorption indices of anisotropic PETP films have been calculated and recommended for usage for  $730, 1020, 1340, 1410 \text{ cm}^{-1}$  frequencies.

УДК 541.64:543.42223

**ВЫЯВЛЕНИЕ РАЗРЫВОВ И ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ ЦЕПЕЙ  
ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЯМР**

Зайцев М. Г., Стремяков С. А., Егоров Е. А., Жиженков В. В.,  
Разумовская И. В.

Проанализировано влияние разрыва и проскальзывания проходных макромолекул при растяжении полимера на вид деформационной зависимости интенсивности узкой компоненты в спектре ЯМР  $C(\varepsilon)$ . Показано, что по зависимости  $C(\varepsilon)$  при нагрузке и разгрузке можно определить, какой из двух процессов (разрывы цепей или их проскальзывание) является доминирующим при растяжении полимера. Обработка данных ЯМР для высокоориентированного поликапроамида по разработанной методике показывает, что доминирующим в этом случае является процесс разрыва цепей.

Известно [1–5], что в случае ориентированных гибкоцепных полимеров интенсивность  $C$  узкой компоненты спектра ЯМР убывает с ростом деформации  $\varepsilon$ . Анализ этого явления дан в работах [3–5], где наблюдаемый эффект связывается с изменением подвижности полимерных цепей в аморфных прослойках при растяжении образца. Постепенный характер убывания интенсивности узкой компоненты  $C(\varepsilon)$  обусловлен разбросом по длинам проходных цепей в аморфной прослойке. В работах [4, 5] уменьшение  $C(\varepsilon)$  задавали соотношением

$$C(\varepsilon) = 1 - \int\limits_1^{a/z} l \rho(l) dl, \quad (1)$$

где наименьшая длина цепи принята за единицу, и в нерастянутом состоянии  $C$  равна единице. Откуда для плотности распределения цепей по длинам нетрудно получить [4, 5]

$$\rho(l) = - \frac{z^2}{a_0^2(1+\varepsilon)} \cdot \frac{dC}{d\varepsilon},$$
$$l = \frac{a}{z}, \quad a = a_0(1+\varepsilon), \quad (2)$$

где  $a$  – длина аморфной прослойки (в нерастянутом состоянии –  $a_0$ ). При этом предполагали, что функция  $\rho(l)$ , характеризующая плотность распределения проходных цепей по длинам, не изменяется в процессе растяжения. Однако вид функции может изменяться из-за разрывов и проскальзывания цепей. Опыт показывает, что такие изменения действительно происходят, поскольку зависимости  $C(\varepsilon)$  при нагрузке и разгрузке часто не совпадают [4, 5].

В настоящей работе разработан способ определения по данным ЯМР, какой из указанных процессов является доминирующим при растяжении полимера. Расчеты сопоставлены с экспериментом.

Предположим, что цепи жестко закреплены в кристаллите и не способны вытягиваться. Тогда при растяжении аморфной прослойки короткие цепи должны раз-

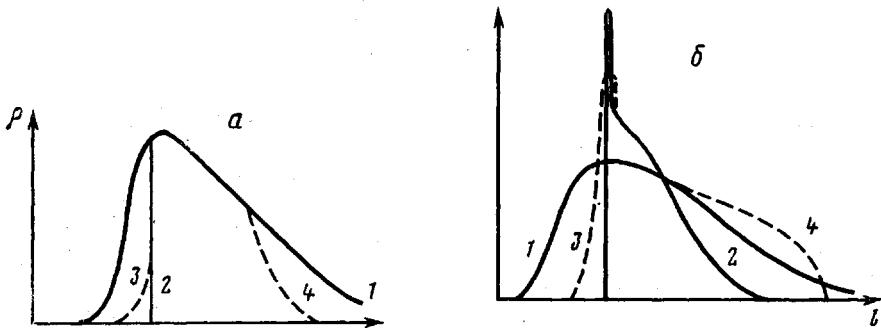


Рис. 1. Плотность распределения цепей по длинам при наличии разрывов (а) и проскальзывания цепей в процессе нагружения (б). 1 – исходная  $\rho(l)$ ; 2, 3 – эволюция распределения цепей по длинам при растяжении (2) и при неоднородной деформации прослоек (3); 4 – восстановленная по  $C(\varepsilon)$  без учета разрывов (а) и проскальзывания цепей (б)

рываться. При этом плотность распределения цепей по длинам аморфной прослойки можно аппроксимировать «ступенчатой» функцией [7, 8]

$$\rho(l, \varepsilon) = \begin{cases} \rho(l), & l > l^* \\ 0, & l < l^*, \end{cases} \text{ где } l^* = \frac{a}{1+x^*} \quad (3)$$

( $\rho(l)$  – плотность распределения в исходной прослойке до растяжения.) Величину  $x^*$  можно определить из условия, что время снятия спектра ЯМР  $\Delta t$  равно среднему времени жизни цепей с длиной  $l^*$

$$\Delta t = \tau_0 \exp \left\{ \frac{U[f(x^*)]}{kT} \right\}, \quad (4)$$

где  $U(f)$  – силовая зависимость энергии активации разрыва полимерной цепи,  $f(x)$  – зависимость силы натяжения цепи от ее деформации. В типичных случаях  $x^* = 0,05 - 0,08$ .

Рассмотрим первое нагружение ранее не деформированного образца. При изменении  $a$  в интервале  $a_0 < a < z$  механическое стеклование не происходит даже для самых коротких цепей, и интенсивность узкой компоненты не меняется,  $C(\varepsilon) = 1$ . В интервале

$$z < a < 1 + x^* \quad (5)$$

уменьшение интенсивности узкой компоненты в спектре ЯМР описывается уравнением (1) и возрастает с деформацией, а  $\rho(l)$  восстанавливается по уравнению (2), поскольку при таких растяжениях за время опыта разрывов практически не происходит (формально  $l^* < 1$ ). Если же деформация такова, что

$$a > 1 + x^*, \quad (6)$$

то часть цепей с длиной  $l < l^*$  будет порвана. После разрыва эти цепи вновь обретут подвижность и будут давать вклад в узкую компоненту, вследствие чего темп уменьшения  $C(\varepsilon)$  с ростом деформации должен понизиться. При выполнении уравнения (6) уменьшение интенсивности узкой компоненты с учетом выражения (3) можно представить в виде

$$\Delta C = 1 - C(\varepsilon) = \int\limits_1^{a/z} l \rho(l) dl - \int\limits_1^{a/(1+x^*)} l \rho(l) dl \quad (7)$$

Второй член в этой формуле учитывает возрастание  $C(\varepsilon)$  за счет разрывов цепей. Дифференцируя уравнение (7) по верхнему пределу, найдем

$$\rho(l) = \frac{z^2}{a_0^2(1+\varepsilon)} \cdot \frac{d\Delta C}{d\varepsilon} + \frac{z^2}{(1+x^*)^2} \rho(l'), \quad (8)$$

где связь аргументов с деформацией задается выражениями

$$l = \frac{a_0(1+\varepsilon)}{z}, \quad l' = lw, \quad w = z/(1+x^*) \quad (9)$$

Из формулы (8) следует, что восстановление  $\rho(l)$  по кривой  $C(\varepsilon)$  без учета разрывов цепей приводит к занижению величины  $\rho(l)$  при больших  $l$  (рис. 1, а).

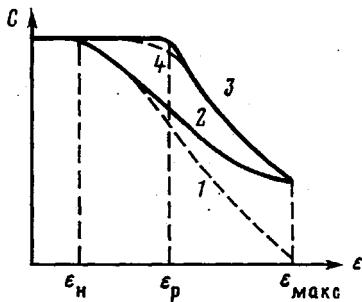


Рис. 2. Деформационная зависимость  $C(\varepsilon)$  в спектре ЯМР при нагрузке без учета разрывов (1), при наличии разрывов цепей (2), при разгрузке (3) и при разгрузке в случае неоднородной деформации образца (4)

Пусть после достижения максимальной деформации прослойки  $\varepsilon_{\max}$  произведется разгрузка. Нетрудно видеть, что ход кривой  $C_p(\varepsilon)$  при разгрузке должен резко отличаться от хода  $C_n(\varepsilon)$  при нагрузке. Очевидно, что  $C_p(\varepsilon)$  можно записать в виде

$$\Delta C_p(\varepsilon) = 1 - C_p(\varepsilon) = \int_1^{a/z} l\rho(l) dl - \int_1^{\frac{a_{\max}}{(1+z^*)}} l\rho(l) dl, \quad (10)$$

где  $a_{\max} = a_0(1 + \varepsilon_{\max})$ . Из сравнения уравнений (7) и (10) ясно, что  $C_p(\varepsilon)$  всюду, кроме  $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$ , пройдет выше, чем  $C_n(\varepsilon)$ , поскольку второй (постоянный) член в формуле (10) равен максимальному значению второго (переменного) члена в формуле (7). При выполнении условия  $a/z = a_{\max}/(1+z^*)$ , что произойдет при деформации

$$\varepsilon_p = w(1 + \varepsilon_{\max})^{-1} \quad (11)$$

$C_p(\varepsilon)$  сравняется с единицей и останется таковой при дальнейшем уменьшении деформации вплоть до  $\varepsilon = 0$ . Вид  $C(\varepsilon)$  в цикле «нагрузка – разгрузка» при наличии разрывов цепей показан на рис. 2. Отмеченная на рис. 2 деформация  $\varepsilon_n$  соответствует нижней границе интервала деформации (выражение (5)) и равна, очевидно,  $\varepsilon_n = z/a_0 - 1$ . Совпадение функций  $\rho(l)$ , полученных двумя способами обработки (по кривой  $C_n(\varepsilon)$ , формула (8) и по кривой  $C_p(\varepsilon)$ , формула (2)) свидетельствует об адекватности рассмотренной модели. Можно использовать более простой критерий такой адекватности. Перепишем уравнение (8) для  $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$  и определим  $\rho(l)$  и  $\rho(l')$  при  $l = \frac{a_0}{z}(1 + \varepsilon_{\max})$  из кривой разгрузки  $C_p(\varepsilon)$  по формуле (2). При этом с

учетом уравнения (11) нетрудно видеть, что тогда формула (8) дает связь производных к кривой нагрузки  $C_n(\varepsilon)$  и разгрузки  $C_p(\varepsilon)$  в точке  $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$  и производной к кривой разгрузки в точке  $\varepsilon = \varepsilon_p$

$$\left( \frac{d\Delta C_p}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_{\max}} = \left( \frac{d\Delta C_n}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_{\max}} + w \left( \frac{d\Delta C_p}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_p} \quad (12)$$

Выполнение этого соотношения указывает на то, что различие между зависимостями  $C_n(\varepsilon)$  (при нагрузке) и  $C_p(\varepsilon)$  (при разгрузке) обусловлено именно разрывами цепей.

Рассмотрим теперь случай, когда разрывы цепей не происходят, а необратимые изменения в полимере сводятся к проскальзыванию цепей в кристаллитах. Примем следующую модель. Напряженный участок цепи в аморфной прослойке действует на цепь в кристаллите и вызывает активационное вытягивание одного звена (или части звена) цепи в аморфную прослойку. При этом в кристаллите возникает дефект типа одномерной дислокации Френкеля – Конторовой, который будет распространяться в глубь кристаллита [9, 14]. Если цепь в кристаллите пересекает обе его границы и таким образом соединяет две соседние прослойки, то дислокация, зародившаяся на одной его границе, может выйти на противоположную, и если при этом участок макромолекулы в соседней прослойке не напряжен, втянет звено этой макромолекулы в кристаллит. Таким образом, цепь проникается через кристаллит, удлинив напряженный участок в одной аморфной прослойке и укоротив ненапряженный участок в соседней. Изменения  $\rho(l)$ , происходящие в результате этого процесса, имеют необратимый характер и должны приводить к различию функций  $C_n(\varepsilon)$  и  $C_p(\varepsilon)$ . Если вытягивание участка макромолекулы из соседней прослойки невозможно (цепь в кристаллите образует складку или этот участок напряжен), после снятия напряжения вытянутое из кристаллита звено вновь будет в него втянуто, различия между  $C_n(\varepsilon)$  и  $C_p(\varepsilon)$  не будет, и такие процессы в настоящей работе не рассматриваются.

В этой работе ограничимся качественным описанием эволюции функции  $\rho(l)$  на растяжении. Как и в случае разрывов цепей, введем некоторую деформацию цепи  $x^*$ , при достижении которой цепь должна вытягиваться. Тогда при  $l < l^*$ , где

$l^* = a/(1+x^*)$ , плотность распределения цепей по длинам будет равна нулю. Однако в отличие от рассмотренного случая разрывов цепей функция  $\rho(l, \varepsilon)$  при  $l > l^*$  не будет совпадать с исходной функцией  $\rho(l)$ . При  $l = l^*$  на ней возникает острый пик, поскольку все короткие цепи с  $l < l^*$  вытянутся до длины  $l^*$ . В области  $l > l^*$  произойдет сужение распределения цепей по длинам, поскольку длинные цепи будут укорачиваться, втягиваясь в кристаллит по описанному выше механизму. Качественно изменения  $\rho(l)$  с увеличением деформации при наличии проскальзывания цепей представлены на рис. 1, б. Деформацию  $x^*$  по-прежнему можно определить формулой (4), где под  $U(x)$  теперь следует понимать потенциальный барьер для образования одномерной дислокации при вытягивании цепи из кристаллита. Формально  $\rho(l, \varepsilon)$  представим в виде

$$\rho(l, \varepsilon) = \begin{cases} 0 & \text{при } l < l^* \\ \varphi(l, \varepsilon) + B(\varepsilon)\delta(l - l^*), & l > l^* \end{cases} \quad (13)$$

( $\delta(l - l^*)$  – дельта-функция).

Исходя из описанного механизма проскальзывания цепей, можно записать

$$\int \rho(l) dl = \int \rho(l, \varepsilon) dl \quad (14)$$

$$\int l \rho(l) dl = \int l \rho(l, \varepsilon) dl \quad (15)$$

Соотношение (14) означает просто сохранение числа проходных цепей в прослойке, а (15) – сохранение числа полимерных звеньев в ней.

Запишем выражение для  $C(\varepsilon)$  при первом нагружении в рассматриваемой модели. Как и в случае разрывов цепей, при  $a < z$   $C(\varepsilon) = 1$ , а при  $z < a < (1+x^*)$  выражается формулой (1), поскольку изменений функции  $\rho(l)$  при таких деформациях еще нет (формально  $l^* < 1$ ). При  $a > 1+x^*$  начинается процесс проскальзывания цепей в кристаллите, и для  $C_n(\varepsilon)$  с учетом уравнения (1) имеем

$$1 - C_n(\varepsilon) = \int_1^{a/z} l \rho(l, \varepsilon) dl = l^* B(\varepsilon) + \int_{a/(1+x^*)}^{a/z} l \varphi(l, \varepsilon) dl \quad (16)$$

Выразив  $B(\varepsilon)$  из формул (13) и (15)

$$l^* B(\varepsilon) = \int_1^{l^*} l \rho(l) dl + \int_{l^*}^{\infty} l [\rho(l) - \varphi(l, \varepsilon)] dl$$

и подставив это выражение в уравнение (16), имеем

$$1 - C_n(\varepsilon) = \int_1^{\infty} l \rho(l) dl - \int_{a/z}^{\infty} l \varphi(l, \varepsilon) dl \quad (17)$$

Из рассмотренных выше качественных соображений о сужении распределения по длинам в области  $l > l^*$ , очевидно, следует, что

$$\int_{a/z}^{\infty} l \rho(l) dl > \int_{a/z}^{\infty} l \varphi(l, \varepsilon) dl > \int_{a/z}^{\infty} l \varphi(l, \varepsilon_1) dl, \quad (18)$$

где  $\varepsilon_1 > \varepsilon > 0$  и  $a/z > l^*$ . Поэтому получим

$$1 - C_n(\varepsilon) > \int_1^{a/z} l \rho(l) dl \quad (19)$$

Проскальзывание цепей в кристаллатах приводит к уменьшению значения  $C(\varepsilon)$  по сравнению со случаем, когда проскальзывание не происходит. Общий вид кривой  $C_n(\varepsilon)$  показан на рис. 3.

Если игнорировать отмеченную особенность и восстановливать функцию  $\rho(l)$  из кривой  $C_n(\varepsilon)$  без учета проскальзывания цепей по уравнению (2), это приведет к завышению значений функции  $\rho(l)$  в области умеренно длинных цепей и обрезанию «хвоста» распределения, что схематично изображено на рис. 1, б.

При разгрузке никаких дополнительных изменений вида распределения цепей

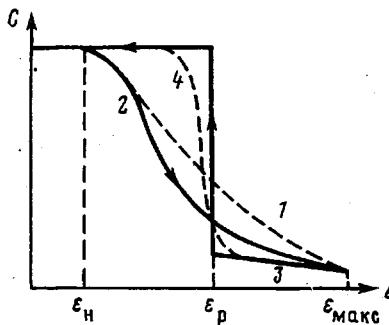


Рис. 3

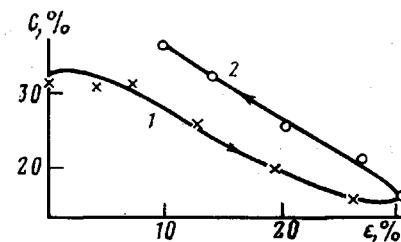


Рис. 4

Рис. 3. Деформационная зависимость интенсивности узкой компоненты  $C(\varepsilon)$  в спектре ЯМР при наличии проскальзывания цепей. 1, 2 – зависимость  $C_n(\varepsilon)$  при нагружке без учета (1) и при наличии проскальзывания цепей (2); 3, 4 – зависимость  $C_p(\varepsilon)$  при разгрузке (3) и при неоднородной деформации прослоек (4).

Рис. 4. Экспериментальные кривые изменения узкой компоненты спектра ЯМР для ориентированного капрона КВО-7-7 при нагружении (1) и разгрузке образца (2).  $150^\circ$ ,  $\sigma = 40$  кг/мл<sup>2</sup>.

по длинам не происходит, плотность распределения при  $l > \frac{a_{\max}}{1+x^*}$ , определяемая функцией  $\varphi(l, \varepsilon_{\max})$ , не меняется, и для  $C_p(\varepsilon)$  имеем

$$1 - C_p(\varepsilon) = \int_1^{\infty} l \rho(l) dl - \int_{a/z}^{\infty} l \varphi(l, \varepsilon_{\max}) dl \quad (17a)$$

Учитывая условие (18), получим

$$C_p(\varepsilon) < C_n(\varepsilon), \quad (20)$$

т. е. кривая  $C(\varepsilon)$  при разгрузке пойдет ниже, чем при нагрузке. Выражение (17a) будет справедливо до тех пор, пока  $a/z > a_{\max}/(1+x^*)$ . Точка  $a = a_{\max}/(1+x^*)$ , очевидно, будет достигнута при деформации  $\varepsilon_p$ , формально определяемой выражением (12) (где, однако, при вычислении  $w$  нужно использовать значение  $x^*$ , характерное для процесса проскальзывания). В этой точке, виду наличия в выражении для  $\rho(l, \varepsilon)$  при  $l = l^*$  δ-функции, величина  $C_p(\varepsilon)$  испытывает скачок, и при  $\varepsilon < \varepsilon_p C_p(\varepsilon)$  сравняется с единицей и останется неизменной вплоть до  $\varepsilon = 0$ , так как при этих деформациях все цепи в прослойке обретут подвижность. Вид кривой  $C(\varepsilon)$  в цикле «нагрузка – разгрузка» показан на рис. 3.

Неизбежная неоднородность в деформациях различных прослоек приводит к тому, что для усредненной плотности распределения цепей по длинам при наличии разрывов цепей сгладится острая ступенька, задаваемая формулой (3), а при наличии проскальзывания цепей – произойдет размытие δ-образного максимума (формула (13)). Вследствие этого на зависимости  $C_p(\varepsilon)$  и в том и в другом случае исчезнут изломы (рис. 2 и 3, кривые 4).

Проведенный анализ показывает, что в двух рассмотренных случаях (разрывов цепей и их проскальзывания) вид зависимости изменения интенсивности узкой компоненты в спектре ЯМР  $C(\varepsilon)$  в цикле нагружка – разгрузка совершенно различен (рис. 2 и 3). Это позволяет по экспериментальным кривым  $C(\varepsilon)$  качественно выделить доминирующий процесс. Для качественного суждения о вкладе каждого процесса можно использовать равенство (12). При этом с помощью экспериментальных значений производных  $dC/d\varepsilon$  можно вычислить параметр  $w$ . Если имеют место только разрывы цепей, он в соответствии с литературными данными должен быть равен  $\sim 0.7$ – $0.8$ . В случае проскальзывания параметр  $w$  не будет иметь смысла характеристики цепи (так как уравнение (12) в этом случае несправедливо) и должен быть близок к нулю. Вычисленные значения  $w$  для четырех различных образцов высокоориентированного поликарбоамида, деформированных на 20–30%, оказались близки к значению 0.8. Это свидетельствует о доминирующей роли разрывов цепи в процессе растяжения этих полимеров. На рис. 4 представлен ход кривых  $C_n(\varepsilon)$  и  $C_p(\varepsilon)$  для одного из испытанных образцов. Этот результат следовало ожидать, исходя из экспериментальных данных по регистрации свободных радикалов при растяжении [10–13] и теоретических расчетов потенциального барьера для вытягивания цепи из кристаллита для ориентированного поликарбоамида [14]. Заметим, что концентрация разорванных связей, определенная для испытанных образцов по различию кривых  $C_n(\varepsilon)$  и  $C_p(\varepsilon)$  с помощью уравнений (7) и (10), совпадает по порядку величины с концентрацией, определенной методом ИК-спектроскопии, по увеличению числа концевых групп [10]. В связи с этим данный пример можно рассматривать как тестовый для изложенной методики.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н., Егоров Е. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 3, с. 1155.
2. Егоров Е. А., Жиженков В. В. Механика полимеров, 1971, № 1, с. 24.
3. Жиженков В. В., Пахомов П. М., Егоров Е. А., Корсуков В. Е. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1349.
4. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Куксенко В. С. В кн.: Структура и свойства полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1979, с. 144.
5. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Куксенко В. С. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 7, с. 2184.
6. Schmedding P., Zachmann H. G. Colloid Polymer Sci., 1975, v. 253, p. 527.
7. Чевычелов А. Д. Механика полимеров, 1967, № 1, с. 8.
8. Зайцев М. Г. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 12, с. 2495.
9. Чевычелов А. Д. Механика полимеров, 1966, № 5, с. 664.
10. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 574.
11. Кауш Х. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981.
12. Stoeckel T. M., Blasius J., Crist B. J. Polymer Sci., 1978, v. 16, № 3, p. 485.
13. De Vries K. L., Lloyd B. A., Williams M. L. J. Appl. Phys., 1971, v. 42, p. 4644.
14. Kaush H. H., Langhein D. J. Polymer Sci., 1973, v. 11, № 4, p. 1201.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
28.II.1985

## REVEALING OF CHAINS RUPTURES AND SLIP DURING STRETCHING OF ORIENTED POLYMERS BY NMR METHOD

Zaitsev M. G., Stremyakov S. A., Yegorov Ye. A., Zhizhenkov V. V.,  
Razumovskaya I. V.

### Summary

The influence of the rupture and slip of communicating macromolecules during stretching of a polymer on the strain dependence of the intensity of the narrow component in the NMR spectrum  $C(\epsilon)$  is analysed. From the  $C(\epsilon)$  dependence during loading and off-loading one can determine the dominating process (rupture or slip) during stretching. Treatment of NMR data for high-oriented polycaproamide shows the predomination of the chains rupture for this case.

УДК 541(64+183)

## ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ КРИТИЧЕСКОГО ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ

Бартенев Г. М., Акопян Л. А., Русанов А. И.

Проанализирован физический смысл понятия критического поверхностного натяжения в применении к эластомерам и установлена его связь с эффективным линейным натяжением смачивающих капель, связанным с работой деформации ориентированного эластомера.

Величину критического поверхностного натяжения  $\sigma_k$ , по Зисману [1], часто используют для оценки термодинамического поверхностного натяжения (свободной поверхностной энергии) низкоэнергетических твердых поверхностей. Она определяется из набора краевых углов смачивания данной поверхности различными жидкостями, согласно условию,

$$\sigma_k = \sigma_{LV} | \cos \theta = 1, \quad (1)$$

где  $\sigma_{LV}$  — поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом,  $\theta$  — краевой угол. Условие (1) следует сопоставить с уравнением Юнга

$$\sigma_{SV} = \sigma_{SL} + \sigma_{LV} \cos \theta, \quad (2)$$

где индекс  $S$  относится к твердому телу,  $L$  — к жидкости,  $V$  — к газовой фазе или другой жидкости, двойные — к соответствующим поверхностям. Тогда видно, что отождествление  $\sigma_k$  и  $\sigma_{SV}$  возможно лишь при условии  $\sigma_{SL} \rightarrow 0$  при  $\cos \theta \rightarrow 1$ , которое, как считается, примерно выполняется.