

работа [9], посвященная электронно-микроскопическому исследованию фибрилл ПТФЭ, может служить прямым подтверждением предложенной гипотезы. В этой работе получали и исследовали фибриллы, образующиеся при абразивной обработке так называемого глобулярного ПТФЭ — наиболее высокомолекулярного материала, получаемого при супензионной полимеризации. Авторы работы показали, что фибриллы состоят из кристаллических микрофибрилл диаметром 40—50 нм.

Наконец, на основе модели частиц, состоящих из фибриллярных кристаллов с выпрямленными цепями, можно легко объяснить тот факт, что значения степени кристалличности ПТФЭ, получаемые такими методами, которые чувствительны к конформации макромолекул (ЯМР, ИК-спектроскопия) [10], близки к 100. Действительно, изгибы фибриллярного кристалла как целого с большим радиусом кривизны не должны регистрироваться как гош-конформации.

Таким образом, в работе предложена модель строения частицы полимеризата ПТФЭ, состоящей из свернутого фибриллярного кристалла с выпрямленными цепями, который образуется в процессе полимеризации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. 551 с.
2. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласти. Л., 1978. С. 33.
3. Rahl F. S., Evansco M. A., Fredericks R. J., Reimschuessel A. C. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1972. V. 10. № 7. P. 1337.
4. Seguchi T., Suwa T., Tamura N., Takehisa M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 12. P. 2567.
5. Suwa T., Seguchi T., Takehisa M., Machi S. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 11. P. 2183.
6. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М., 1979. С. 53.
7. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
8. Bunn C. W., Cobbold A. J., Palmer R. P. // J. Polymer Sci. 1958. V. 28. № 117. P. 365.
9. O'Leary K., Geil P. H. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 11. P. 4169.
10. Starkweather H. W., Zoller P., Jones G. A., Vega A. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 4. P. 751.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
7.VII.1988

УДК 541.64:539.199

#### ПОПЫТКА УЧЕТА ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТАТИСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛАМИДА

Дикая В. И., Путырский В. П., Токарев А. В.

Расчеты статистических параметров арамидов [1—3] дают значения сегмента Куна *b* и персистентной длины *A* значительно превышающие величины, получаемые экспериментально (в случае поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) теоретическое значение *b* равно 80,0 нм, а экспериментальное 30 нм, значения *A* соответственно 41 и 20 нм). Одна из основных особенностей системы арамид — растворитель состоит в том, что в молекулу полимера входят амидные группы (А-группа), обладающие большим дипольным моментом ( $\mu=4,07\text{Д}$ ), а растворитель должен иметь

высокую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{SO}_4}=100$ ). Тогда столь большие различия между экспериментом и теорией вполне можно связать с влиянием растворителя на конформацию молекулы, так как известно, что в полярных средах у молекул, обладающих вращательными изомерами, доля *транс*-изомеров будет падать, поскольку более полярная *цис*-форма, имеющая в вакууме большую энергию, стабилизируется в растворе под действием поля реакции, обусловленного окружающей средой [4]. Цель настоящей работы — исследование влияния растворителя на значения статистических параметров молекулы ПФТА.

В предлагаемой модели для учета влияния растворителя молекула полимера представляется в виде бесконечного полого цилиндра, помещенного в среду с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . Ось молекулы совпадает с осью цилиндра, на которой располагаются диполи А-групп, причем учитывается взаимодействие лишь двух ближайших диполей. Тогда общая энергия фрагмента молекулы принимает вид

$$W = W_0 + \mu_{||}^2(\chi_{||} + \chi'_{||}) + \mu_{\perp}^2(\chi_{\perp} + \chi'_{\perp} \cos \theta),$$

где  $W_0$  — энергия фрагмента в вакууме;  $\mu_{||}\chi_{||}$ ,  $\mu_{\perp}\chi_{\perp}$  — собственное поле реакции, параллельное и перпендикулярное оси цилиндра соответственно;  $\mu_{||}\chi'_{||}$ ,  $\mu_{\perp}\chi'_{\perp}$  — поле реакции, связанное с соседним диполем,  $\theta$  — угол между диполями А-групп.

$$\mu_{||}^2 = \frac{\mu_{|| \text{ газ}}^2}{1 - (\chi_{||} - \chi'_{||})\alpha} \quad \mu_{\perp}^2 = \frac{\mu_{\perp \text{ газ}}^2}{1 - (\chi_{\perp} - \chi'_{\perp} \cos \theta)\alpha}$$

Здесь  $\mu_{||}$  и  $\mu_{\perp}$  — проекции вектора дипольного момента А-группы на ось цилиндра ( $\mu_{|| \text{ газ}}=1,4 \text{Д}$ ,  $\mu_{\perp \text{ газ}}=3,8 \text{Д}$ );  $2\alpha$  — поляризуемость фрагмента, которую оценивали на основе обычного приближения, и показатель преломления  $n=1,38$ . Выражение для поля реакции двух диполей, помещенных на оси бесконечного полого цилиндра, имеет вид

$$\begin{aligned} \chi_{||}\mu_z &= -\mu_z \frac{2(\epsilon-1)}{\pi\rho_0^3} \int_0^\infty \frac{\tau^3 K_0(\tau) K_1(\tau) d\tau}{1 + (\epsilon-1) I_0(\tau) K_1(\tau) \tau} \\ \chi'_{||}\mu_z &= -\mu_z \frac{2(\epsilon-1)}{\pi\rho_0^3} \int_0^\infty \frac{\tau^3 K_0(\tau) \cos\left(\frac{c}{\rho_0} \tau\right) d\tau}{1 + (\epsilon-1) I_0(\tau) K_1(\tau) \tau} \\ \chi_{\perp}\mu_{\perp} &= \mu_{\perp} \frac{3(\epsilon-1)}{2\pi\rho_0^3} \int_0^\infty \frac{\tau^2 K_1(\tau) \dot{K}_1(\tau) d\tau}{I_1(\tau) K_1(\tau) - \epsilon I_1(\tau) \dot{K}_1(\tau)} \\ \chi'_{\perp}\mu_{\perp} &= \mu_{\perp} \frac{3(\epsilon-1)}{2\pi\rho_0^3} \int_0^\infty \frac{\tau^2 \dot{K}_1(\tau) K_1(\tau) \cos\left(\frac{c}{\rho_0} \tau\right) d\tau}{I_1(\tau) K_1(\tau) - \epsilon I_1(\tau) \dot{K}_1(\tau)} \end{aligned}$$

где  $I_0$ ,  $I_1$ ,  $K_0$ ,  $K_1$  — модифицированные функции Бесселя;  $\dot{K}_1$  и  $I_1$  их производные;  $\rho_0$  — радиус цилиндра, равный 0,5 нм;  $c$  — расстояние между диполями, равное 0,64 нм. При подобном выборе параметров разность между энергиями *транс*- и *цис*-расположений А-групп, связанная с влиянием растворителя, составляет 3 кДж/моль.

Для расчета статистических параметров системы необходимо определение ряда конфигурационных средних [1, 2]

$$\langle F(\Phi) \rangle = \frac{\int \exp[-(W_0' + W_{dd}(\epsilon_0) + W_p(\epsilon)) / kT] F(\Phi) d\psi d\phi}{\int \exp[-W_0' + W_{dd}(\epsilon_0) + W_p(\epsilon)) / kT] d\psi d\phi},$$

где  $W_0'$  — потенциалы, связанные с разворотами;  $W_{dd}(\epsilon_0)$  — потенциал, определяемый диполь-дипольным взаимодействием, и  $W_p(\epsilon)$  — потенциал, обусловленный влиянием растворителя. По характеру своего воздействия диполь-дипольное взаимодействие и влияние растворителя через поле реакции оказываются конкурирующими. При этом величина дипольного взаимодействия зависит от выбора диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  внутри цилиндра. В отсутствие растворителя, при  $\epsilon_0=3,5$ , разность между энергиями транс- и цис-расположений А-групп составляет 1,85 кДж/моль. Это свидетельствует о большей вероятности транс-конфигураций, что находит свое отражение в значениях  $b=145,0$  нм,  $A_{\infty x}=76,0$  нм,  $A_{\infty y}=3,6$  нм;  $A_{\infty x}$  и  $A_{\infty y}$  — проекция персистентного вектора на оси  $x$  и  $y$  в системе координат, связанной с первой структурной единицей [1, 2] (столь большое отличие от теоретических значений  $b$  и  $A$ , приведенных в работе [1], обусловлено тем, что они были получены при минимально возможных из рассмотренных в работе значениях конфигурационных средних [1]).

В присутствии растворителя разность между энергиями транс- и цис-конфигураций, связанная с полем реакции, составляет 3 кДж/моль. Если принять, что внутри полости цилиндра сохраняется значение  $\epsilon_0$ , то совместное влияние диполь-дипольного взаимодействия и поле реакции приводит к уменьшению статистических параметров до  $b=69,0$  нм,  $A_{\infty x}=-35,7$  нм,  $A_{\infty y}=0,4$  нм. В действительности молекулы растворителя могут входить в непосредственный контакт с молекулой полимера, т. е. они могут вторгаться в пределы цилиндра, заключающего в себе молекулу ПФТА. Такое воздействие растворителя обычно учитывается путем изменения  $\epsilon_0$ . Однако поскольку значение  $\epsilon_0$  в данном случае неизвестно, полагаем, что оно оказывается достаточно большим, и это может позволить считать величину  $W_{dd}(\epsilon_0)$  пренебрежимо малой по сравнению с  $W_p$ . Такое приближение позволило получить статистические характеристики  $b=-40,0$  нм,  $A_{\infty x}=21,6$  нм и  $A_{\infty y}=1,6$  нм, очень близкие к значениям параметров, полученных экспериментально. Таким образом, в первом приближении влияние растворителя на очень жесткие полимерные цепи состоит в том, что понижая вероятность транс- и повышая вероятность цис- положений соседних А-групп, он приводит к более свернутым конформациям молекулы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Erman B., Flory P. J., Helfand J. P. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 481.
2. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. М., 1986. С. 379.
3. Дикая В. И., Путырский В. П., Истомин В. В., Токарев А. В. Свердловск, 1987. 12 с.-Деп. в ВИНИТИ 18.03.87, № 1930.
4. Внутреннее вращение молекул / Под ред. Орвил-Томаса В. Дж. М., 1977. С. 405.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
14.VII.1988

УДК 541.64:539.3

### ОДНООСНОЕ СЖАТИЕ ЭПОКСИАМИННОГО ПОЛИМЕРА В ОБЛАСТИ $\alpha$ -ПЕРЕХОДА

Рыжкова К. А., Бельговский И. М.

Изменение объема при одноосной деформации однородного изотропного тела количественно характеризуется величиной коэффициента Пуассона. Коэффициент Пуассона  $v$  определяется как абсолютное значение отношения относительной поперечной деформации  $\epsilon_{\perp}$  к относительной продольной деформации  $\epsilon_{\parallel}$ :  $v = \left| -\frac{\epsilon_{\perp}}{\epsilon_{\parallel}} \right|$ .