

му, связан с уменьшением констант  $k_{11}$  и  $k_{21}$  из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных мономерных ионов и макрорадикаль-ионов.

При сополимеризации ХГ-МВП и ММА можно было ожидать возрастания величины  $r_1 r_2$  по сравнению с таковой для пары МВП — ММА из-за одноименной поляризации двойных связей сомономеров. В этом случае были получены следующие результаты (рисунок, б): при подавлении ионизации —  $r_1 = 0,94 \pm 0,07$ ;  $r_2 = 0,46 \pm 0,06$ ;  $r_1 \times r_2 = 0,43$ ; в условиях, способствующих ионизации —  $r_1 = 0,84 \pm 0,06$ ;  $r_2 = 0,67 \pm 0,06$ ;  $r_1 \times r_2 = 0,56$ .

Действительно, здесь наблюдается возрастание констант  $r_1$ ,  $r_2$  и величины  $r_1 \times r_2$ .

Как и при сополимеризации ХГ-МВП со стиролом, проведение реакции в среде растворителя с большей ионизирующей способностью приводит к возрастанию константы  $r_2$  и уменьшению  $r_1$ .

Значения параметров  $Q_1$  и  $e_1$ , вычисленные по результатам сополимеризации ХГ-МВП со стиролом и ММА, не совпадают, что подтверждает имеющиеся данные [7] о неприменимости схемы Алfreя — Прайса для ионогенных мономеров.

### Выводы

1. Исследована сополимеризация хлоргидрата 2-метил-5-винилпиридина со стиролом и метилметакрилатом в условиях подавления ионизации солевого мономера и условиях, способствующих ей. Увеличение степени ионизации приводит к снижению активности хлоргидрата 2-метил-5-винилпиридида.

2. Сополимерационные характеристики хлоргидрата 2-метил-5-винилгидрина со стиролом и метилметакрилатом существенно отличаются от соответствующих характеристик для 2-метил-5-винилпиридида.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
1 VII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Alfrey, C. G. Overberger, S. H. Pinner, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4221, 1953.
2. Z. Izumi, H. Kiuchi, M. Watanabe, J. Polymer Sci., A3, 2721, 1965.
3. Z. Izumi, H. Kiuchi, M. Watanabe, J. Polymer Sci., A3, 2965, 1965.
4. I. Uebficht, H. Hermann, Faserforsch. und Textiltechn., 16, 331, 1965.
5. В. Г. Каракозов, Р. К. Гавурина, В. С. Полонский, А. И. Смирнова, Высокомолек. соед., А10, 1343, 1968.
6. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., Б10, 57, 1968.
7. I. N. Duling, Ch. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 84, 578, 1962.

УДК 678.01:53:678.675

### ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ НА КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ ВОЛОКОН ПОЛИАМИДОВ

*И. И. Новак, Д. М. Сахибгареева, Н. П. Куликова*

В работе [1] было установлено, что кристалличность волокон капрона при деформировании может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от ее начальной величины. При деформации мало закристаллизованного образца степень кристалличности увеличивается; у образца

с большой исходной кристалличностью при деформации наблюдается ее уменьшение. Представляло интерес изучить это явление в других полимерах. С этой целью были исследованы найлон-6,6,  $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO} \cdot (\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_p$ , энант,  $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-]_p$  и ундекан  $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}]_p$ .

Исследования проводили на отдельных волокнах диаметром 50—100 мк, изготовленных на лабораторной установке из расплава. Кристалличность волокон изменяли отжигом в вакуумной печи. ИК-спектры волокон с различной степенью удлинения или термообработки изучали в поляризованном свете с помощью микроприставки ПМО-2 [2] к спектрометру ИКС-12, и одновременно на термоградиентной трубке определяли плотности этих же образцов. Экстинкции  $D/d$  ( $D$  — оптическая плотность в максимуме, а  $d$  — диаметр волокна в см) полос поглощения измеряли по методу базовой линии. Необходимые для определения удельного объема величины температурных коэффициентов плотностей ориентированных и неориентированных волокон найлона 6,6 и энанта были найдены так же, как в работах [2, 3] и оказались равными  $(0,29 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>·град и  $(0,43 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>·град соответственно.

Предварительные опыты показали, что при отжиге интенсивности полос поглощения найлона 6,6 936 см<sup>-1</sup>, энанта 940 см<sup>-1</sup> и ундекана 936 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям группы CONH [4], увеличиваются. Это свидетельствует об их связи с кристаллической частью полимера. Количество сопоставление экстинций  $D/d$  этих частот с величинами удельных объемов образцов  $v$  представлено на рис. 1. Можно видеть, что экспериментальные значения  $D/d$  и  $v$  ориентированных и неориентированных волокон полимеров ложатся в пределах погрешности измерений на прямые, причем с уменьшением удельного объема экстинции  $D/d$  полос увеличиваются. Это показывает, что, действительно, полосы поглощения 936 см<sup>-1</sup> для найлона 6,6 и 940 см<sup>-1</sup> для энанта являются кристаллическими, что согласуется с результатами работы [5]. По изменению интенсивности полос поглощения 936 см<sup>-1</sup> найлона 6,6 и 940 см<sup>-1</sup> энанта в дальнейшем судили об изменении кристалличности при различной степени вытяжки. Что касается ИК-спектра ундекана, то отнесение его полос поглощения с частотой 936 см<sup>-1</sup> к «кристаллочувствительной» по вышеуказанному методу не проводилось. Однако то обстоятельство, что эта частота близка

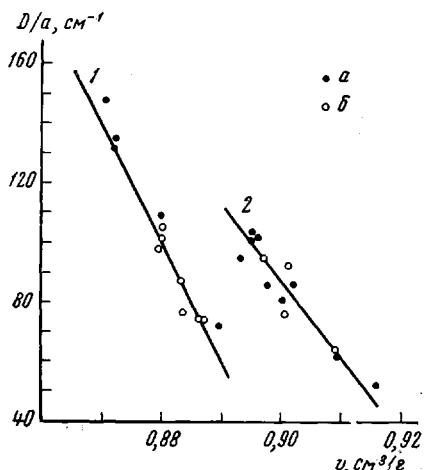


Рис. 1. Изменение экстинкции  $D/d$  полос поглощения найлона 6,6 (936 см<sup>-1</sup>) (1) и энанта (940 см<sup>-1</sup>) (2) в зависимости от удельного объема  $v$ : а — неориентированные; б — ориентированные образцы

или совпадает с частотой кристаллических полос поглощения полiamидов энанта 940 см<sup>-1</sup> и найлона 6,6 936 см<sup>-1</sup>, и что ее экстинкция при отжиге увеличивается примерно в два раза, свидетельствует о том, что полоса ундекана с частотой 936 см<sup>-1</sup>, по-видимому, является кристаллочувствительной.

Обратимся теперь к экспериментальным результатам о влиянии ориентационной вытяжки, произведенной при комнатной температуре, на кристалличность волокон полiamидов, измеренную в относительных величинах экстинкций  $D/d$  соответствующих полос поглощения. Как видно из рис. 2, изменение кристалличности при относительном удлинении  $\lambda$  ( $\lambda$  — отношение длины ориентированного образца к длине неориентированного) зависит от ее начальной величины. Она уменьшается с увеличением деформации, если волокно максимально закристаллизовано, и, наоборот, увеличивается в слабозакристаллизованных образцах. Таким образом,

ориентационная вытяжка отожженных волокон полиамидов сопровождается частичным разрушением кристаллической структуры, приводящей к существенному уменьшению кристалличности (на 20—35% для разных полиамидов). Можно полагать, что при ориентации слабо закристаллизованных волокон также происходит разрушение кристаллитов. Однако наряду

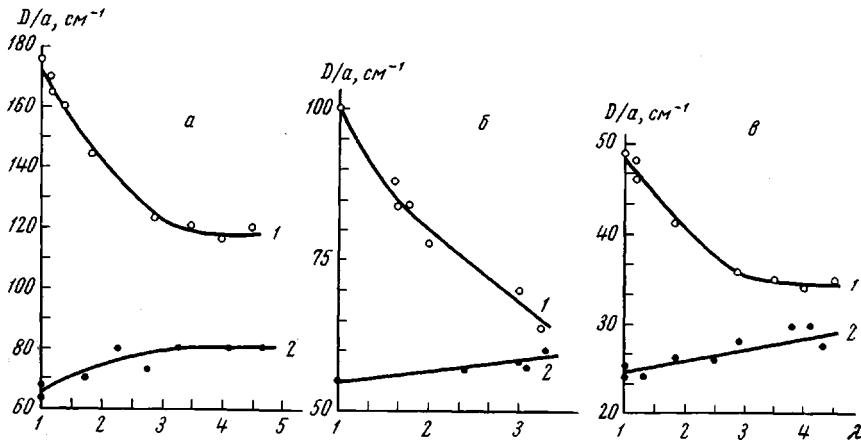


Рис. 2. Зависимость кристалличности наилона 6,6 (а), энанта (б) и ундекана (в) от относительного удлинения  $\lambda$ :  
1 — отожженные; 2 — закаленные образцы

с этим явлением происходит процесс кристаллизации более интенсивный, чем процесс разрушения, что, в конечном итоге, приводит к увеличению кристалличности. Это представление о разрушении старой и образовании новой кристаллической структуры при деформации полиамидов согласуется с исследованиями, выполненными методом рентгеновской дифракции [6].

### Выводы

- Сопоставление экстинкций полос поглощения с удельным объемом показало, что полосы поглощения с частотами для наилона 6,6  $936 \text{ см}^{-1}$  и для энанта  $940 \text{ см}^{-1}$  являются «кристаллочувствительными».
- Обнаружено, что характер изменения кристалличности наилона 6,6, энанта и ундекана зависит от ее начальной величины. Если волокно было высококристаллическим, то при вытяжке кристалличность уменьшается. Наоборот, кристалличность увеличивается, когда волокно вначале слабо закристаллизовано.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию  
1 VII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

- И. И. Новак, В. И. Веттегрень, Высокомолек. соед., 7, 1027, 1965.
- И. И. Новак, Высокомолек. соед., 5, 1645, 1963.
- И. И. Новак, В. А. Сучков, Е. А. Иванова, Высокомолек. соед., А9, 2742, 1967.
- I. Sandemann, A. Keller, J. Polymer Sci., 19, 401, 1956.
- H. W. Starkweather, R. E. Moynihan, J. Polymer Sci., 22, 363, 1956.
- А. И. Слуцкер, А. Е. Громов, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 247.