

Для образца ПВА-4 $\delta = 1,3 \cdot 10^{-6}$ см, а для ПВА-5 — $0,9 \cdot 10^{-6}$ см.

Таким образом, глубина проникновения атомарного водорода в ПММ и ПВА, определенная разными способами, составляет величину $(1-2) \cdot 10^{-6}$ см. Локальные концентрации свободных радикалов в этом слое достигают $1-4 \cdot 10^{19}$ г⁻¹.

В заключение приношу глубокую благодарность П. Ю. Бутягину и В. А. Радцигу за интерес к работе и обсуждение ее результатов.

Выводы

При взаимодействии атомов водорода с полиметилметакрилатом и поливинилацетатом ($120-150^\circ$ К) реакции протекают в слое толщиной не более $(1-2) \cdot 10^{-6}$ см. Предельные концентрации радикальных продуктов реакций в этом слое достигают $(1-4) \cdot 10^{19}$ г⁻¹.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Дубинская, Л. И. Душкина, Высокомолек. соед., А14, 1467, 1972.
2. R. Klein, M. D. Scheer, J. Phys. Chem., 62, 1011, 1958.
3. А. Н. Пономарев, Диссертация, 1966.
4. T. Neprkisen, J. Chem. Phys., 50, 4653, 1969.
5. R. B. Ingalls, J. R. Hardy, Canad. J. Chem., 38, 1734, 1960.
6. Н. Е. Буянова, А. П. Карнаухов, Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, изд-во «Наука», 1965.
7. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса. Теоретически рассчитанные многокомпонентные симметричные спектры, Изд-во АН СССР, 1962.
8. О. Я. Гринберг, А. Т. Никитаев, К. И. Замараев, Я. С. Лебедев, Ж. структ. химии, 10, 230, 1969.

УДК 541.(64+57)

О ПЕРЕНАПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЯХ В ПОЛИАКРИЛОНИТИРИЛЕ

С. Л. Добрецов

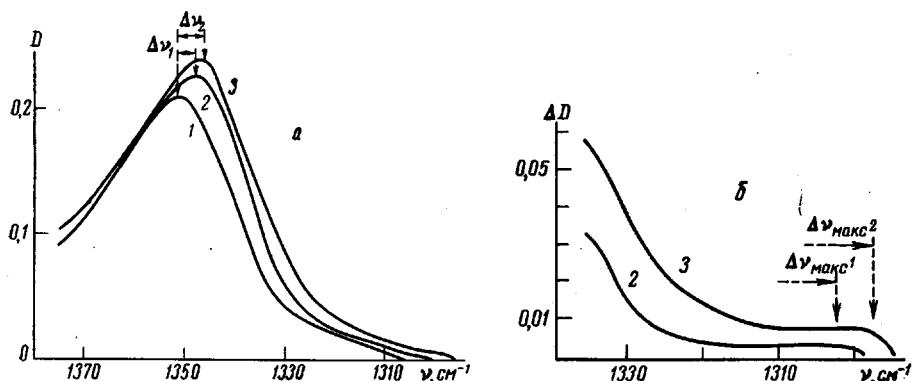
В работах Журкова с сотрудниками при исследовании ИК-спектров нагруженных аморфно-кристаллических полимеров было обнаружено характерное смещение максимума и деформация контура полос поглощения, интерпретированные как ослабление С—С-связей главной цепи под действием нагрузки σ [1—3].

Нами была предпринята попытка обнаружить этот эффект на полиакрилонитриле (ПАН), не принадлежащем, как известно, к типичным кристаллизующимся полимерам [4]. Мы использовали образцы высокомолекулярного полимера ($M \sim 10^6$), который позволяет получить при его термовытяжке значительно большие, по сравнению с обычными, прочности [5].

ИК-спектры нагруженных образцов термовытянутого ПАН снимали по методике, описанной в [3]. Были обнаружены смещение максимума и деформация контура полос поглощения 1352, 1247 и 1071 см⁻¹. Зависимость величины смещения максимума Δν от σ подчинялась выражению $\Delta\nu = a\sigma$.

Наиболее подробно изучено поведение полосы 1352 см⁻¹ (рисунок, а), для которой величина a была максимальной и равнялась 0,1 см⁻¹/кГ/мм². Оценивали максимальные напряжения σ_{макс} на нагруженных связях по значению Δν_{макс}, соответствующему низкочастотному краю деформированной полосы (рисунок, б). При нагружении образца при комнатной темпе-

ратуре величина σ_{\max} оказалась равной $\sim 600 \text{ кГ/мм}^2$. Это значение достигалось при нагрузках, близких к разрывным, и не зависело ни от молекулярного веса, ни от степени вытяжки полимера. Заметим также, что число перенапряженных связей (судя по величине поглощения в низкочастотной части деформированного контура) возрастало с увеличением σ , а при одной



Полоса поглощения 1352 см^{-1} (а) и низкочастотный край этой полосы (б) образца ПАН при напряжениях 0 (1), 32 (2) и 49 кГ/мм^2 (3)

и той же нагрузке было тем меньше, чем большее степень вытяжки и молекулярный вес полимера, чему соответствовала и большая прочность образца.

Выводы

В полиакрилонитриле впервые обнаружены перенапряженные связи под нагрузкой, и увеличение прочности при его термовытяжке объяснено уменьшением неоднородности в распределении нагрузок по связям (уменьшением числа максимально нагруженных связей).

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

Поступила в редакцию
22 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Журков, В. И. Веттегрень, И. И. Новак, К. Н. Кашицева, Докл. АН СССР, 176, 623, 1967; С. Н. Журков, И. И. Новак, В. И. Веттегрень, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.
- А. И. Губанов, Механика полимеров, 1967, 608, 741; 1968, 586.
- В. И. Веттегрень. Диссертация, 1970.
- А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.
- С. Л. Добрецов, Н. В. Ломопосова, В. П. Стельмах, Высокомолек. соед., Б11, 782, 1969.

УДК 541.64:542.943:546.56

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА, КОНТАКТИРУЮЩЕГО С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕДИ

В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин

Известно, что многие металлы, в том числе медь, катализируют процесс окисления полиэтилена [1—3]. Отмечено ускорение термоокисления полимера в присутствии окислов и некоторых солей титана, железа, кобальта, никеля, меди, цинка и кадмия [1].

В [4, 5] указано, что расплав полиэтилена, контактирующий с некоторыми металлами (железо, свинец) в среде воздуха, в свою очередь,