

кисями изменяются в пределах 0,59–0,65 для перэфиров и в пределах 0,84–0,85 для несимметричных циклопентенил-трет.алкилперекисей. Более низкие значения эффективности инициирования реакции полимеризации перэфираами, очевидно, можно объяснить первичной рекомбинацией радикалов, обусловленной малой подвижностью ацилоксирадикала.

Константы скоростей полимеризации, инициированной трет.бутилтетра- и 3,4-эпоксигексагидропербензоатом, значительно превосходит таковые для трет.бутилперацетата и трет.бутилпербензоата и сравнимы со скоростями и константами полимеризации, инициированной трет.бутилперафираами вторичных алифатических кислот, например трет.бутилперизобутиратом [9]. Из этого можно заключить, что индукционные эффекты, оказываемые на перекисную связь циклогексенильным и 3,4-эпоксициклогексильным радикалами, близки к индукционным эффектам, создаваемым алкильными радикалами.

Сравнение кинетических параметров полимеризации, инициированной исследованными несимметричными диалкильными перекисями, с параметрами полимеризации, инициированной ди-трет.бутилперекисью [10], показывает, что скорость полимеризации в первом случае заметно выше.

Таким образом, можно заключить, что исследованные непредельные перекиси и их эпоксипроизводные представляют собой эффективные инициаторы полимеризации стирола.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию
18 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Яп. пат. 9048, 1968; РЖХим, 1969, 16C193П.
2. Е. И. Сембай, Г. И. Елагин, Т. И. Юрженко, Н. В. Карняк, Авт. свид. 382649, 1971.
3. Пат. США. 3558665, 1971.
4. А. М. Устинова, А. А. Туровский, Р. В. Кучер, А. Е. Батог, Ж. органич. химии, 9, 78, 1973.
5. А. А. Туровский, А. М. Устинова, А. И. Сердюк, А. Е. Батог, Ж. общ. химии, 43, 1167, 1973.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
7. Ф. Тюдёш, Л. Шиманди, Высокомолек. соед., 4, 1271, 1962.
8. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972.
9. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, В. И. Галибей, С. Г. Еригова, Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аUTOокисления, «Химия», 1969, стр. 470.
10. С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Н. И. Соломко, Докл. АН СССР, 140, 1079, 1961.

УДК 541.64:539.3

СВЯЗЬ МЕЖДУ «ДЕРЖАЩИМИ» МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЦЕПЯМИ И ПРОЧНОСТЬЮ ПОЛИМЕРОВ

С. И. Велиев

В последнее время появился ряд работ, в которых делается попытка установить связь между прочностью аморфно-кристаллических полимеров и их надмолекулярной структурой [1–4]. Предполагается, что низкая разрывная прочность полимера по сравнению с теоретической вызвана малым числом молекулярных цепей, проходящих из кристаллита в кристаллит.

В [5–7] методом ИК-спектроскопии были обнаружены новые химические группировки, образующиеся на концах полимерных молекул после их распада в нагруженных образцах. Согласно [7, 8], скорость накопления

новых группировок и их «предельная» концентрация к моменту разрушения однозначно определяют время, прошедшее от приложения нагрузки до разделения образца на две части.

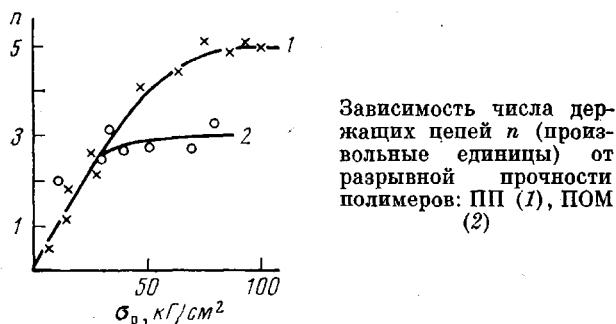
Образцы разрываются по достижении предельной концентрации концевых группировок $c_{\text{пп}}$, существование которой связывается с локализацией процесса разрушения и образованием макротрешины, рассекающей тело. Разделив $c_{\text{пп}}$ пополам, получаем число «держащих» цепей, которое необходимо разорвать для разрушения образца.

Как известно, подвергая полимер различным обработкам, можно изменять его прочность в широких пределах. Появляется возможность прямо проверить методом ИК-спектроскопии, связаны ли эти изменения только с вариацией числа держащих цепей, т. е. является ли число держащих цепей единственной молекулярной характеристикой прочности.

Опыты проводили с пленками изотактического ПП: индекс расплава — 1,6 г/10 мин, степень изотактичности — 97% и ПОМ: плотность — 1,44 г/см³ (производство ФРГ).

Разрывную прочность измеряли ориентационной вытяжкой при высокой температуре.

Образцы разрывали при температуре жидкого азота. ИК-спектры снимали до и после разрыва на спектрофотометре UR-10. Ранее [5-7] было показано, что при раз-



рывах полимерных молекул в нагруженном образце образуется большое количество различных по строению концевых группировок. Их детальное строение определяется механохимическими свободно-радикальными реакциями. Однако для данного полимера количество группировок любого данного типа меняется пропорционально их общему числу [6]. Поэтому для решения поставленной задачи достаточно было определить концентрацию группировок только определенного строения, наиболее удобных для измерения. Такими оказались группировки $R-C(OH)=O$ и $R-C(H)=O$ для обоих полимеров. Их число определяли по интенсивности полос 1710 и 1738 см⁻¹ для ПП [10] и 1720, 1743 см⁻¹ для ПОМ [11]. Коэффициенты поглощения взяты из работ [10, 11].

На рисунке представлены результаты сопоставления разрывной прочности и числа концевых групп, которые, как упоминалось, пропорциональны числу держащих цепей: при малом количестве держащих цепей прочность растет пропорционально их числу, однако затем пропорциональность нарушается.

Как особенно четко видно для ПОМ, прочность может изменяться в широких пределах при практически неизменном числе держащих цепей. Следовательно, их число не является единственной характеристикой прочности. Нам представляется, что наряду с числом держащих цепей, необходимо еще учитывать распределение истинных напряжений по ним. При неизменном количестве держащих цепей прочность должна быть тем больше, чем более равномерно распределены истинные напряжения. Однако в настоящее время эту гипотезу прямо проверить не представляется возможным.

Кировабадский филиал
политехнического института
им. Ч. Ильдыриша

Поступила в редакцию
24 XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Meinel, A. Peterlin, K. Sakaoku, Analytical Chemistry, Plenum Press, N. Y., 1968, p. 15.
 2. E. W. Fisher, H. Godar, P. Salorey, J. Polymer Sci., 7, 4-7, 307, 1969.
 3. В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1969, 1002.
 4. F. G. Frank, Proc. Roy. Soc. London, A319, 127, 1970.
 5. С. И. Велиев, В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, Механика полимеров, 1970, 443.
 6. С. И. Велиев, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, Л. Ф. Шалаева, Механика полимеров, 1971, 387.
 7. С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 15, 2071, 1973.
 8. V. I. Vettegren, V. E. Korsukov, I. I. Novak, Plaste und Kautschuk, 2, 86, 1972.
 9. С. Н. Журков, В. А. Закревский, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Физика твердого тела, 13, 2289, 1971.
 10. А. Л. Гольденберг, Г. П. Фраткина, Л. И. Тарутина, Молекулярная спектроскопия, ЛГУ, 1960, стр. 118.
 11. J. Majer, Collect. Czechosl. Chem. Com., 29, 3171, 1964.
-

УДК 541.64:539.3:677.4

ДОЛЯ «ДЕРЖАЩИХ» НАГРУЗКУ ЦЕПЕЙ В АМОРФНЫХ УЧАСТКАХ ТЕРМОСТОЙКИХ ВОЛОКОН

**Л. Е. Утевский, Л. П. Зосин, В. Д. Калмыкова,
Т. С. Соколова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев**

Ранее одним из авторов данной работы [1] был предложен метод оценки доли «держащих» нагрузку цепей в аморфных участках от числа цепей на то же сечение в кристаллите из уравнения $n/N = \bar{E}(1 - \kappa)/(E_k - E\kappa)$, где n/N — доля держащих нагрузку цепей в аморфных участках от числа цепей на то же сечение в кристаллите; E — модуль упругости исследуемого образца, определенный акустическим методом; E_k — продольный модуль кристаллита, который может быть заменен теоретическим модулем растяжения макромолекулы; κ — кристалличность исследуемого образца.

Исследования, проведенные в настоящей работе, показали, что у термостойких волокон из ароматических (жесткочепенных) полимеров доля «держащих» нагрузку цепей в аморфных участках в 5–7 раз больше, чем

Доля «держащих» нагрузку цепей в гибкоцепных и жесткочепенных полимерах

Класс полимеров	Полимер	$E, \text{ кГ/мм}^2$ [2]	$E_k, \text{ кГ/мм}^2$ [3—6]	n/N
Алифатические	ПЭ	4 200	24 000	0,06
	ПВС	9 000	25 500	0,14
	ПОМ	3 040	15 300 *	0,06
	ПП	4 220	4 200	0,11
Ароматические	Полипиромеллит-1,4-диаминодифенил-оксид	1 420	1 600	0,8
	Поли-1,4-бензамида	21 000	20 400 *	1,0
	Поли-1,4-фенилен+терефталамид	13 600	20 400 *	0,5

* Вместо E_k использованы значения $E_{\text{теор.}}$