

Энергия активации реакции П и С в АПП зависит от концентраций реагирующих веществ и при  $[P]_0=0,004$  моль/кг,  $[C]_0=0,02$  моль/кг составила 10 ккал/моль, а при  $[P]_0=0,03$  моль/кг,  $[C]_0=0,02$  моль/кг была равна 14 ккал/моль (рис. 3). Согласно рассмотренной выше модели [8], более высокая энергия активации при высоких концентрациях реагентов объясняется тем, что при всех концентрациях основная масса П и С находится в виде комплексов и взаимодействию  $X_1$  с  $DX_2$  или  $X_2$  с  $DX_1$ , которые представляют основной путь реакции при этих концентрациях, должны предшествовать эндотермические процессы распада комплексов соответственно  $DX_1$  и  $DX_2$ .

Таким образом, общие закономерности реакции согласуются с механизмом, предложенным в [8].

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5 VIII 1976

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 220, 1364, 1975.
2. G. H. Denison, P. C. Condit, Industr. and Engng Chem., 37, 1102, 1945.
3. И. Фойгт, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла (перевод с немецкого), «Химия», 1972, стр. 112.
4. L. Bateman, K. R. Hargrave, Proc. Roy. Soc., A224, 389, 1954.
5. L. Bateman, K. R. Hargrave, Proc. Roy. Soc., A224, 399, 1954.
6. D. Barnard, J. Chem. Soc., 1956, 489.
7. Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2720.
8. Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., A18, 2401, 1976.
9. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962, стр. 168.
10. Н. В. Золотова, Л. Л. Гервиц, Е. Т. Денисов, Нефтехимия, 15, 146, 1975.

УДК 539.3:541.64

## МЕХАНИЗМ УПРОЧНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКЕ

*В. И. Веттеренъ, А. В. Савицкий*

В настоящее время для упрочнения полимеров широко используется ориентационная вытяжка. Поэтому большой интерес представляют работы по исследованию ее механизма. В [1] были изучены закономерности упрочнения кристаллизующихся полимеров при вытяжке и установлено, что значение прочности образцов растет прямо пропорционально кратности вытяжки  $\lambda$

$$\sigma = \sigma_0 \lambda = \sigma_0 \frac{l}{l_0}, \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  — прочность неориентированного образца,  $l_0$  и  $l$  — длина образца до и после вытяжки соответственно. Поскольку объем полимера при вытяжке не изменяется, то из (1) получаем

$$\sigma S = P = \sigma_0 S \frac{l}{l_0} = \sigma_0 \frac{S_0}{S} S = \sigma_0 S_0 = P_0, \quad (2)$$

где  $S_0$  и  $S$  — площадь поперечного сечения образца, а  $P_0$  и  $P$  — разрывные усилия до и после вытяжки соответственно. Следовательно, разрывное усилие (нагрузка) от кратности вытяжки не зависит, что и наблюдалось на опыте.

При анализе экспериментальных данных авторы [1] исходили из предположения, что значение прочности полимера обусловлено малым числом

держащих макромолекул, напряжение на которых значительно выше приложенного к образцу. На этом основании закономерность, выражаемая уравнением (1), была объяснена [1, 2] увеличением числа держащих молекул, проходящих через единицу сечения, прямо пропорционально кратности вытяжки, а неизменность разрывного усилия (уравнение (2)) — сохранением общего числа держащих молекул в сечении образца.

В данной работе эти предположения проверяются при помощи ИК-спектроскопии. С этой целью из данных ИК-спектроскопии находится распределение напряжений по участкам полимерных молекул. Затем привлекается фибрillлярная модель строения ориентированных полимеров и с ее помощью определяется число держащих молекул и напряжение на них.

Пленки изотактического полипропилена (ИПП), полизилентерефталата (ПЭТФ) и поликацапроамида (ПКА) вытягивали на нагревателе с локальным нагревом [3] при 150° для ИПП, 220° для ПЭТФ и 200° для ПКА. Затем образцы нагружали при помощи специального устройства, описанного в [4]. Чтобы избежать дополнительного вытягивания во время измерений, нагружение производили при –150° в специальной низкотемпературной кювете.

ИК-спектры пропускания нагруженных пленок записывали на спектрофотометре DS-403G в поляризованном свете. Для определения напряжений на участках полимерных молекул использовали полосы с частотами максимума 975 см<sup>–1</sup> для ИПП, 976 см<sup>–1</sup> для ПЭТФ и 930 см<sup>–1</sup> для ПКА по методике, описанной в [5]. Согласно [6–8], отобранные для измерений полосы соответствуют регулярно построенным участкам молекул в виде изотактической спирали для ИПП и *транс*-изомера для ПЭТФ и ПКА.

На рис. 1 показано, как распределена близкая к разрывной прочности нагрузка по участкам молекул ПЭТФ для трех образцов с различной кратностью вытяжки. Как это наблюдалось и ранее [9], распределение обладает характерными особенностями, а именно: существует острый пик при напряжении, близком к приложенному к образцу, и значительно менее интенсивное крыло, простирающееся до напряжений по крайней мере на порядок больших приложенного. При увеличении кратности вытяжки, а значит, и разрывного напряжения высота пика уменьшается, а интенсивность крыла растет.

Для удобства дальнейших обсуждений будем называть участки молекул, располагающиеся в крыле распределения, перенапряженными. Отделим пик от крыла как показано на рис. 1, пунктирной кривой. Оставшаяся площадь крыла соответствует концентрации перенапряженных участков в образце *n*, а ее центр тяжести — среднему напряжению на таких участках  $\bar{\Sigma}$ .

На рис. 2 показано, как зависят обе величины *n* и  $\bar{\Sigma}$  от разрывной прочности полимера. Видно, что значение среднего напряжения на перенапряженных участках в пределах ошибок опыта остается неизменным, а концентрация перенапряженных участков растет прямо пропорционально прочности.

Ранее выполненные исследования показали, что перенапряженные участки расположены в аморфных областях микрофибрилл и включены в состав держащих полимерных молекул. Последние получили название держащих, поскольку на них сосредоточено по крайней мере 80–90% нагрузки, приложенной к полимеру. Если известны длина большого периода *L* и аморфной прослойки *L<sub>a</sub>*, то можно найти число держащих цепей *N*, проходящих через единицу сечения внутри аморфных областей

$$\frac{N}{N_k} = \frac{n}{n_0} \cdot \frac{L}{L_a}, \quad (3)$$

где *N<sub>k</sub>* — число цепей, проходящих через единицу сечения в кристаллите, *n<sub>0</sub>* — концентрация регулярно построенных участков в образце.

Значения *L/L<sub>a</sub>*, определенные из рентгеновских данных, для исследуемых образцов равнялись 2,1 для ИПП и ПЭТФ, а 2,0 для ПКА.

Убедимся в том, что приложенная к полимеру нагрузка сосредоточена в основном на держащих молекулах. Составим для каждого образца произведение  $N/N_k \bar{\Sigma}$ , равное доле нагрузки, приходящейся на держащие полимерные молекулы. Если высказанное здесь предположение справедливо, то величина этого произведения должна быть равна приложенному к образцу напряжению. Из рис. 3 видно, что равенство действительно соблюдается и, значит, основная доля приложенного напряжения в аморфных

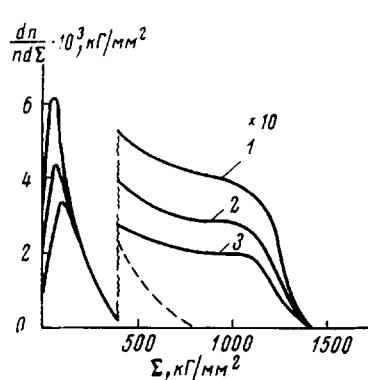


Рис. 1

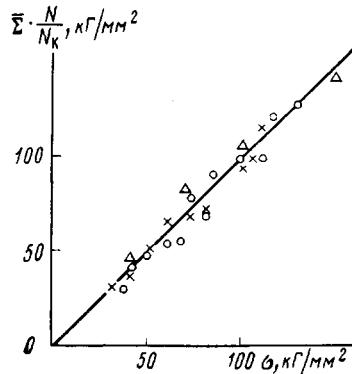


Рис. 3

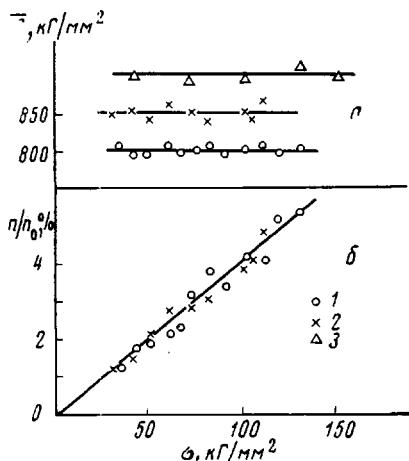


Рис. 2

Рис. 1. Распределение напряжений по участкам молекул полиэтилентерефталата различной кратности вытяжки:

1 —  $\lambda=3.5$ ;  $\sigma=100$  кГ/мм<sup>2</sup>; 2 —  $\lambda=2.5$ ;  $\sigma=70$  кГ/мм<sup>2</sup>; 3 —  $\lambda=1.5$ ;  $\sigma=50$  кГ/мм<sup>2</sup>

Рис. 2. Зависимость величины среднего напряжения на перенапряженных участках (а) и концентрации таких участков (б) от разрывной прочности: 1 — полиэтилентерефталат; 2 — полипропилен, 3 — поликаранамид

Рис. 3. Связь между долей нагрузки, сосредоточенной на держащих молекулах, и разрывной прочностью. Обозначения те же, что и на рис. 2

областях сосредоточена на держащих молекулах. Таким образом, имеем

$$\sigma \cong \bar{\Sigma} \frac{N}{N_k} \quad (4)$$

Комбинируя уравнения (1) и (4), получаем

$$N = N_0 \lambda,$$

где  $N_0$  — число цепей, проходящих через единицу сечения невытянутого образца. Следовательно, в используемых нами условиях вытяжки число держащих цепей в единице сечения растет прямо пропорционально кратности вытяжки.

Общее число цепей, держащих нагрузку, в сечении образца  $N_{\text{об}}$  равно  $N \cdot S$ . Применяя те же преобразования, что и в (2), получаем

$$N_{\text{об}} = NS = N_0 \lambda S = N_{\text{об. 0}} \quad (6)$$

где  $N_{\text{об.}} -$  число цепей в сечении неориентированного образца. Следовательно, число держащих цепей при изменении кратности вытяжки сохраняется. Этот результат прямо подтверждает предположения, высказанные в [1].

В заключение необходимо отметить, что полученные здесь результаты оправдываются только для условий вытяжки, когда процессами накопления разрывов молекул или их проскальзыванием относительно друг друга можно пренебречь [3, 10, 11].

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
10 VIII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, В. П. Демичева, Высокомолек. соед., A15, 1286, 1973.
2. А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, Высокомолек. соед., B11, 409, 1969.
3. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН СССР, 186, 132, 1969.
4. Э. Е. Томашевский, А. И. Слуцкер, Заводск. лаб., 29, 934, 1963.
5. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, Физика твердого тела, 15, 1417, 1973.
6. Ju. V. Kissin, V. I. Tsvetkova, N. M. Chirkov, Europ. Polymer J., 8, 529, 1972.
7. J. Jakes, P. Schmidt, B. Schneider, Collect. Czechosl. Chem. Comm., 30, 996, 1965.
8. V. I. Vettegren, I. I. Novak, K. J. Friedland, Intern. J. Fracture, 11, 789, 1975.
9. P. G. Schmidt, J. Polymer Sci., A1, 1271, 1963.
10. А. Н. Савицкая, И. Е. Клименко, Л. А. Вульф, В. Ф. Андроносов, Высокомолек. соед., A12, 790, 1970
11. С. И. Велиев, В. Е. Корсуков, В. И. Веттегренъ, Л. Ф. Шалаева, И. И. Новак, Механика полимеров, 1971, 387.

УДК 541.64:543.422

#### СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИДИЕНОВ С ГЕКСАХЛОРПАРАКСИЛОЛОМ

Л. В. Соколова, В. А. Шершнев, Т. Н. Судзиловская

Структурирующее действие некоторых полигалоидных соединений по-разному проявляется при реакции с различными каучуками [1]. В частности, такие различия отмечены и для гексахлорпараксилола (ГХПК) [2]. Предположения о характере взаимодействия были сделаны на основе данных по изучению реакции присоединения хлора от ГХПК к каучуку [2]. Более полное установление связи между химизмом взаимодействия ГХПК с каучуком и образованием в нем спицких структур может быть сделано с привлечением спектроскопических методов исследования.

Объектами исследования служили изопреновые каучуки (НК, СКИ-3 и карифлекс IR-305) и бутадиеновый каучук СКД, предварительно экстрагированные ацетоном. ГХПК был предварительно очищен перекристаллизацией из его раствора в бензоле. Прогрев с 5—20 вес. ч. ГХПК на 100 вес. ч. каучука проводили в прессе и в пленках при 150° и 160°.

ИК-спектры получены на спектрографе UR-10 с применением пленок, залитых из разбавленных растворов продуктов реакции на пластинках из КВг, а также пленок, полученных непосредственно вулканизацией в прессе при 150° и затем подвергнутых холодной экстракции этиловым спиртом.

Спектры ЯМР-<sup>1</sup>H получены на спектрометре «Тесла» BS 487C с рабочей частотой 80 МГц\*. Образцы вулканизатов предварительно экстрагировали смесью спирт — то-луол (70 : 30 по объему). В качестве растворителя применяли о-дихлорбензол и четыреххлористый углерод; в качестве внутреннего стандарта — гексаметилдисилоксан.

\* Спектры снимали Ю. Н. Шапиро и Н. П. Дозорова, которым авторы выражают благодарность.