

что даже при столь малой концентрации ГПК, как 0,009 моль/л, скорость деструкции падает приблизительно в 2 раза по сравнению с распадом ПС в отсутствие добавок [1].

Таким образом, установлено, что присутствие низкомолекулярных углеводородов в системе приводит к уменьшению деструкции ПС. Из исследованных веществ (кумолов, толуол, гидроперекись кумила) наиболее эффективной оказалась гидроперекись кумила (рис. 1), что связано с активным взаимодействием ее молекул с перекисными радикалами полимера и «обменом» последних на перекисные радикалы кумила.

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию  
26 IX 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Онейда, Н. М. Залевская, Высокомолек. соед., A18, 2270, 1976.
2. В. Карножицкий, Органические перекиси, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 25.
3. П. А. Иванченко, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A11, 1622, 1969.
4. J. A. Howard, W. J. Schwalm, K. U. Ingold, Preprints of the International Oxidation Symposium, v. 1, San Francisco, 1967, p. 3.
5. C. Gadelle, G. Clement, Bull. Soc. chim. France, 1967, 1175.

УДК 541.64:539.3

### РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЯВЛЕНИИ ПЕРЕНАПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИМЕРАХ

*Воробьев В. М., Веттегрен В. И., Разумовская И. В.*

В предыдущих работах [1, 2] нами было исследовано перераспределение внешнего напряжения по межатомным связям макромолекул в зависимости от величины внешнего напряжения и температуры опыта. Было предположено, что особую роль в перераспределении напряжений играют межмолекулярные связи. Последние передают напряжение от одной молекулы к другой и таким образом способствуют более однородному распределению перенапряжений по связям. Предполагалось, что перераспределение напряжений происходит только за счет разрыва межмолекулярных связей. Если это так, следует ожидать, что одновременно с появлением перенапряжений в полимере будет протекать интенсивный процесс разрыва межмолекулярных связей. Настоящая работа поставлена с целью проверки этих предположений.

В качестве образцов были выбраны высокоориентированные пленки и волокна полистирила высокой плотности (ПЭВП), поликарбоната ПКА-6, ПКА-12 (нейлон-12) и полиакрилонитрила (ПАН). ИК-спектры пропускания записывали на решеточном спектрофотометре DS403G в поляризованном свете с поляризатором из селеновых пластин. Степень поляризации поляризатора ~97%. Условия записи спектров — скорость и спектральная ширина щели — были выбраны таким образом, чтобы свести к минимуму аппаратные искажения. Для приложения к образцам растягивающей нагрузки применяли устройство, описанное в [3].

Измерения проводили на полосах ИК-поглощения, соответствующих колебаниям атомов в регулярно построенных участках основной цепи полимерной молекулы.

Перераспределение напряжений по межатомным связям. Для определения истинных напряжений на межатомных связях, расположенных в скелете полимерной молекулы, использовали полосы регулярности, которые, согласно литературным данным (таблица), соответствуют регулярно построенным участкам макромолекул длиной в несколько мономерных единиц. Данные рабочих полос представлены в таблице.

Как показали ранее опубликованные исследования [1, 2, 7, 8], распределение напряжений по регулярно построенным сегментам для всех исследуемых полимеров крайне неоднородно. Характерной особенностью этого распределения является существование узкого пика при нагрузке, равной внешней, и крыла, значительно менее интенсивного и простирающегося до напряжений 2000 кГ/мм<sup>2</sup>. Сегменты, находящиеся под напряжениями значительно больше приложенных, ранее были названы пере-

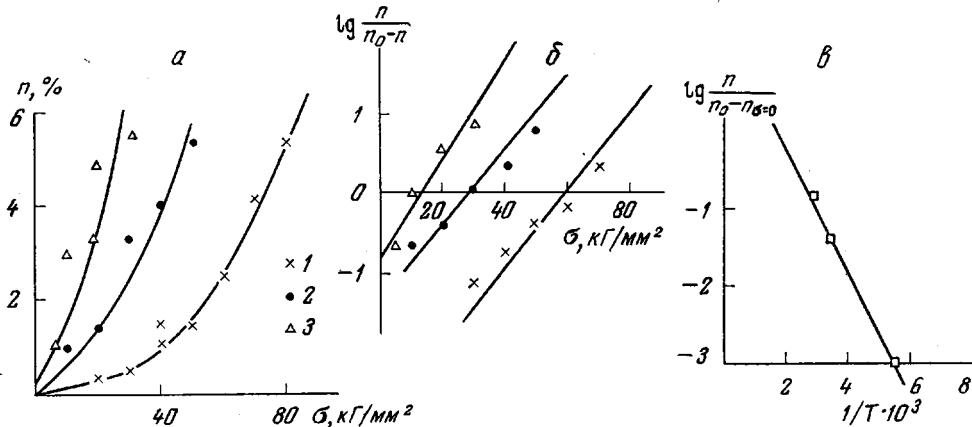


Рис. 1. Зависимость числа перенапряженных сегментов  $n$  от напряжения  $\sigma$  (а), величины  $\lg \frac{n}{n_0-n}$  от  $\sigma$  (б) и от  $1/T$  (в) для ПКА-6. Температура: 1 – 90; 2 – 20 и 3 – –90°

напряженными; их количество определяется площадью крыла распределения [1].

Сначала нами было определено изменение концентрации перенапряженных сегментов со временем при постоянном напряжении. Оказалось, что в высокоориентированных образцах практически сразу после приложения нагрузки достигается квазиравновесное состояние и со временем концентрация перенапряженных сегментов не меняется.

Зависимость числа перенапряженных сегментов  $n$  от величины приложенного напряжения  $\sigma$  при постоянной температуре опыта для всех исследуемых нами полимеров носит характер кривых, исходящих из начала координат (рис. 1). Эффект обратим – при температурах больших  $T_c$  при «бросе» части нагрузки число перенапряженных участков уменьшается на соответствующую величину. Разгрузка при более низкой температуре на наших полимерах не приводит к уменьшению  $n$ ; перенапряженные участки в этом случае пропадают только при последующем прогреве образца.

Мы считаем, что в характере изменения перенапряженных сегментов существенную роль играет межмолекулярное взаимодействие. При низкой

#### Данные полос регулярности

Полимер	Частота полос, см <sup>-1</sup>	Тип колебаний	Длина регулярного участка, мономерные звенья	Полимер	Частота полос, см <sup>-1</sup>	Тип колебаний	Длина регулярного участка, мономерные звенья
ПЭ	1060	$v_{C-C}$ [4]	–	ПКА-12	940	$v_{C-C}+v_{CH_2}$ [5]	6 [5]
ПКА-6	930	$v_{C-C}+v_{CH_2}$ [5]	6 [5]	ПАН	1350	$\omega_{CH_2}+v_{C-C}$ [6]	–

температуре и малых напряжениях межмолекулярное взаимодействие способно передать напряжение от одной молекулы к другой и весь полимер деформируется как целое. При повышении температуры и больших напряжениях межмолекулярные силы ослабевают и не могут более служить эффективными передатчиками напряжений, что качественно следует из рис. 1, а, когда с повышением температуры ветви сдвигаются влево в сторону меньших  $\sigma$ , и из случая разгрузки при повышенных и пониженных температурах, когда с повышением температуры увеличивается по-

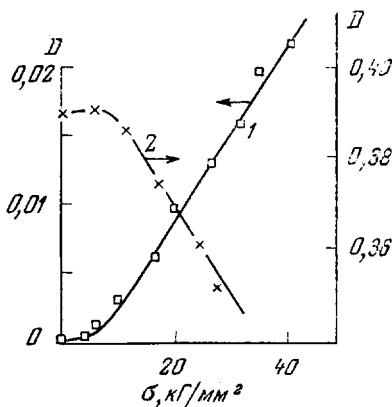


Рис. 2

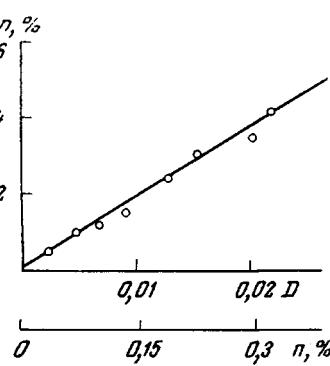


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость концентрации разрывов межмолекулярных связей  $D$  от приложенного напряжения  $\sigma$  для ПКА-6 (1) и ПЭВИ (2)

Рис. 3. Зависимость числа перенапряженных сегментов  $n$  и числа разрывов межмолекулярных связей  $D$  для ПКА-6 при  $20^\circ$

движность полимерных молекул в аморфных областях и уменьшаются силы взаимодействия между ними.

Согласно [2],

$$\frac{n}{n_0 - n} = A e^{-U_0/RT} = A e^{-\frac{U_0 - \eta \sigma}{RT}}, \quad (1)$$

где  $n_0$  — число связей, способных стать перенапряженными;  $U_0$  — энергия активации образования перенапряженных сегментов при  $\sigma=0$ ;  $\eta$  — постоянный коэффициент;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура.

На рис. 1, б, в для ПКА-6 представлена обработка кривых зависимости  $n=f(\sigma, T)$  согласно уравнению (1); в координатах  $\lg \frac{n}{n_0 - n} - \sigma$  и

$\lg \frac{n}{n_0 - n} - \frac{1}{T}$  эти зависимости представляют собой прямые линии. Величина

энергии активации  $U_0$ , вычисленная по наклону прямой рис. 1, в, для ПКА составляет 3 ккал/моль. Для других полимеров величина  $U_0 \approx 1-2$  ккал/моль, что соответствует по величине разрыву сил межмолекулярного взаимодействия.

**Перераспределение межмолекулярных связей.** Перераспределение межмолекулярных связей анализировали по интенсивности полосы 3300 и  $3450 \text{ см}^{-1}$  для ПКА-12 и ПКА-6. Первая соответствует NH-группировкам, включенными, а вторая — не включенными в водородную связь с CO-группой соседней полимерной молекулы [9]. За силами Ван-дер-Ваальса

в ПЭВП следили по интенсивности одной из компонент дублета 720–730  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей маятниковым колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп, а именно по полосе 730  $\text{см}^{-1}$ , и в ПАН по полосе 2240  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям  $\text{C}=\text{N}$  [9]. Экспериментально было обнаружено, что при приложении растягивающей нагрузки падает интенсивность полос 3300, 730 и 2240  $\text{см}^{-1}$  и одновременно растет интенсивность полосы 3450  $\text{см}^{-1}$  для ПКА-6 и ПКА-12. Полученные данные иллюстрированы на примере 3450  $\text{см}^{-1}$  для ПКА-6 и 730  $\text{см}^{-1}$  для ПЭВП (рис. 2). Видно, что, как и в случае появления перенапряжений, разрывы межмолекулярных связей накапливаются по экспоненциальной кривой; более того, существует прямая пропорциональная связь между концентрацией разорванных перенапряженных связей\* (рис. 3). Такая пропорциональность выполняется вплоть до разрыва образца при всех температурах опыта.

Эти результаты прямо подтверждают ранее сделанные предположения относительно решающей роли межмолекулярных сил в перераспределении напряжений по межатомным связям.

Авторы благодарят М. В. Шаблыгина за обсуждение результатов работы.

Московский государственный педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
11 XI 1977

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Веттерген, В. М. Воробьев, К. Ю. Фридлянд, Высокомолек. соед., *B19*, 266, 1977.
2. К. Ю. Фридлянд, В. В. Жиженков, Е. А. Егоров, В. И. Веттерген, Высокомолек. соед., *A18*, 1534, 1976.
3. Э. Е. Томашевский, А. И. Слуцкер, Заводск. лаб., *29*, 934, 1963.
4. M. Tasimi, T. Shimanovchi, J. Chem. Phys., *48*, 1245, 1965.
5. I. Sakeš, P. Schmigt, B. Schneider, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., *30*, 966, 1965.
6. R. Yamadera, H. Tadokoro, S. Murahashi, J. Chem. Phys., *41*, 1233, 1964.
7. С. Л. Добречев, Высокомолек. соед., *B14*, 786, 1972.
8. V. I. Vettergen, I. I. Novak, K. Friedland, Inter. J. Fract. *11*, 789, 1975.
9. I. Dechant, Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren, Berlin, 1972.
10. М. В. Шаблыгин, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова. 1968.

УДК 541.64:542.943

#### О ЗАВИСИМОСТИ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА ОТ ТОЛЩИНЫ ОКИСЛЯЮЩЕГОСЯ ОБРАЗЦА

*Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А.*

Влияние толщины окисляющегося образца полимера на кинетику его окисления исследовали в ряде работ [1, 2] на примере изотактического ПП, однако основной измеряемой величиной в этих работах была скорость поглощения кислорода, а влияние толщины на состав продуктов окисления не исследовали. Изучению этого влияния и посвящена настоящая работа.

В работе использовали ПП «Моплен» с  $M$  равной 88 000, из которого прессованием в вакууме готовили пленки (пластины) толщиной 0,002–0,2 см. Условия прессования: прессующие поверхности – обезжиренная алюминиевая фольга, избыточное давление – 0,1 кГ/см<sup>2</sup>, нагрев до 230° с резким охлаждением до –196° и от-

\* Мольный коэффициент поглощения для ПКА-6 полосы 3450  $\text{см}^{-1}$  взят из работы [10].