

дом натрия, протекающей по механизму нуклеофильного замещения. В то же время сравнение полученных результатов с данными поликонденсации полихлорнафталина и сульфида натрия показывает, что реакционная способность ароматического хлорида в рассматриваемом процессе в значительной степени определяется симметричностью π -электронной системы мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. В кн.: Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений, 1977, т. 11, с. 53.
2. Edmonds J. T., Hill H. W. Пат. 3354129 (США).—Опубл. в РЖХим., 1969, 7C406.
3. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Антоник Л. М. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 2, с. 374.
4. Якобсон Г. Т., Кобринова Л. С., Семин Г. К. Ж. органич. химии, 1966, т. 2, № 3, с. 495.

Иркутский институт
органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
30.XII.1980

УДК 541.64:539.3

МОДЕЛЬ ОРИЕНТАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Петров В. А., Савицкий А. В.

Основным методом повышения прочности σ_F полимеров является их ориентационная вытяжка. Для широкого круга полимеров экспериментально показано [1], что эффект ориентационного упрочнения обусловлен уменьшением структурно-чувствительного коэффициента γ в формуле Журкова [2]

$$\sigma_F = \frac{1}{\gamma} \left(U_0 - kT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right), \quad (1)$$

где T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, U_0 , τ_0 , τ — параметры.

Оказалось [3, 4], что

$$\gamma = \frac{\gamma_0}{\Lambda}, \quad (2)$$

где Λ — кратность вытяжки образца, γ_0 — константа.

В данной работе предпринята попытка построения модели ориентационного деформирования полимеров и получения соотношения между γ и Λ (2) расчетным путем.

Представим полимерный образец как резервуар кинетических элементов с тремя состояниями: «начальным» o , «деформированным» d и «разрушенным» f . Характеристики состояний снабдим соответствующими индексами o , d , f . При растяжении образца в нем за счет упругости элементов нагрузка нарастает. Изменение состояний элементов происходит термофлуктуационным путем в механическом поле. После $o \rightarrow d$ перехода длина элемента увеличивается в λ раз (локальная микровытяжка) и из-за неизменности объема элемента напряжение на нем увеличивается также в λ раз, если полагать, что усредненная по всему образцу величина нагрузки на элементе при $o \rightarrow d$ переходе не изменяется. Таким образом, для средних напряжений $\sigma_{o, d}$ на элементе в состояниях o , d имеем

$$\xi = \frac{\sigma_o}{\sigma_d} = \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

Непрерывное растяжение образца требует роста напряжения σ на элементах, достигающего в конце концов величины, при которой среднее время $\theta_f(\sigma)$ термофлуктуационного перехода $d \rightarrow f$ совпадает с эффективным

временем растяжения τ . При этом происходит массовое разрушение элементов, приводящее к макроразрыву образца. Согласно кинетической теории разрушения [2], можно записать [5]

$$\theta_f \sim \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT} \quad (4)$$

В выражении (4) величина $\gamma \sigma$ пропорциональна напряжению σ_d на продеформированных элементах, т. е.

$$\gamma \sigma = v \sigma_d, \quad (5)$$

где коэффициент пропорциональности v имеет смысл истинного активационного объема при разрушении элемента.

Рассмотрим стадию вытягивания со сравнительно малым содержанием продуктов разрушения. В условиях активного деформирования микроразрывы появляются только на малом предразрывном участке диаграммы растяжения [6] (3), т. е. рассматриваемая стадия занимает большую часть диаграммы вытяжки. На этой стадии для вероятностей $P_{o, d, f}$ состояний элементов имеет место $P_{o, d} \gg P_f$ (элементы находятся либо в o -, либо в d -состояниях) и условие нормировки принимает вид

$$P_o + P_d \approx 1 \quad (6)$$

Будем полагать, что элементы распределены по объему образца статистически независимо при любых состояниях, так что величины P_o и P_d одинаковы во всех направлениях относительно оси растяжения.

Приложенное ко всему образцу напряжение σ , согласно известному композитному «правилу смесей», распределяется в любом из поперечных сечений так, что

$$\sigma = P_o \sigma_o + P_d \sigma_d \quad (7)$$

Подстановка уравнения (6) в уравнение (7) с учетом уравнения (3) дает

$$\sigma_d = \frac{\sigma}{(1 - \xi) P_d + \xi} \quad (8)$$

Кратность вытягивания образца Λ (макровытяжка) определяли как отношение конечной длины его к начальной. Начальная длина образца равна произведению $c \cdot l_0$ емкости резервуара элементов вдоль оси растяжения c и длины l_0 элемента в начальном состоянии. Длина образца после вытяжки равна сумме $c P_o l_0$ длин элементов, оставшихся в начальном состоянии, и сумме $c P_d l_d$ длин продеформированных элементов, т. е. $\Lambda = (c P_o l_0 + c P_d l_d) / cl_0$ или с подстановкой уравнения (6) и $l_d = \lambda l_0$

$$\Lambda = 1 + P_d(\lambda - 1) \quad (9)$$

Наблюдаемые на опыте кратности вытяжки многих гибкоцепных полимеров [3] $\Lambda \sim 10$ могут быть получены согласно выражению (9), если $\lambda > 10$, так как $P_d \ll 1$. Тогда выражение (9), начиная с $\Lambda \approx 2$, аппроксимируется зависимостью

$$\Lambda \approx \lambda P_d \quad (10)$$

В условиях приближения (10) соотношение (8) принимает вид

$$\sigma_d \approx \frac{\lambda}{\Lambda} \sigma \quad (11)$$

Искомую величину γ находим из выражений (5) и (11)

$$\gamma \approx \frac{\lambda v}{\Lambda} (\Lambda \geq 2) \quad (12)$$

Как видно, расчетное выражение $\gamma(\lambda)$ (12) совпадает с его эмпирической зависимостью (2) при $\nu\nu=\gamma_0$.

Молекулярным механизмом деформативного $o \rightarrow d$ перехода, по-видимому, является конформационный *гош-транс*-переход сегментов или их последовательностей в полимерной цепи [7]. Тогда соотношение (3) обусловлено различием эффективных сечений «свернутых» и «распрямленных» конформаций цепи. Вместе с этим, рассматривая деформацию реальной полимерной структуры, необходимо учитывать, что напряжение на цепях при их *гош-транс*-переходе возрастает лишь в среднем по образцу, тогда как локальные напряжения могут и уменьшаться из-за перераспределения нагрузок между цепями в аморфной части фибриллы.

Согласно уравнению (12), коэффициент пропорциональности $\gamma_0(3)$ оказался равным произведению активационного объема разрушения v на вытяжку λ одного элемента. Экспериментально найдено, что величина γ_0 не зависит от условий вытягивания и практически одинакова для большинства изученных полимеров [1]. Это дает основание полагать, что произведение λv не зависит от условий вытягивания и одинаково для самых различных полимеров, отражая чисто геометрические соотношения при деформационном перестроении цепи, несмотря на известное различие в абсолютных длинах сегментов цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Фролова И. Л. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 5, с. 333.
2. Журков С. Н. Вестник АН СССР, 1968, № 3, с. 46.
3. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Демичева В. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1286.
4. Smith P., Zemstra P. J. Polymer, 1980, v. 21, p. 1341.
5. Савицкий А. В., Петров В. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 4, с. 268.
6. Велиев С. И., Корсуков В. Е., Шалаева Л. Ф., Веттергренъ В. И., Новак И. И. Механика полимеров, 1971, № 3, с. 387.
7. Корсуков В. Е., Новак И. И., Пахомов П. М. В кн.: Структура и свойства полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1979, с. 193.

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

Поступила в редакцию
21.1.1981

УДК 541(64+18):547.458.82

СЕДИМЕНТАЦИЯ И ВЯЗКОСТЬ ВЫСОКОЗАМЕЩЕННОГО НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Павлов Г. М., Козлов А. Н., Марченко Г. Н.,
Цветков В. П.

В недавно опубликованной работе [1] методами двойного лучепреломления в потоке, поступательной диффузии и вискозиметрии были изучены фракции высокозамещенной нитроцеллюлозы (НЦ). В данной работе изучали скорость седиментацию и вязкость тех же фракций образца НЦ (средняя степень замещения $y=2,7$) в этилацетате (плотность $\rho_0=897,9$ кг/м³, вязкость $\eta_0=0,419 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², показатель преломления $n_s=1,3712$ при 21°).

Седиментационные измерения проводили на аналитической ультрацентрифуге МОМ-3170 (Будапешт), снабженной поляризационно-интерферометрической приставкой [2]. Двение шпотов интерферометра $a=0,34$ мм при инкременте показателя преломления системы $dn/dc=0,10 \cdot 10^{-3}$ м³/кг позволяло надежно определить S до