

Таблица 2

Кинетические параметры инициированного окисления порошка ПЦГД
 $([ДАК]=2,5 \cdot 10^{-2}, [РООН]=7,8 \cdot 10^{-2}$ моль/кг)

T, K	$w \cdot 10^4$	$w_{II} \cdot 10^6$	v	$k_2 / \sqrt{k_4 \cdot 10^2},$ (кг/моль·с) $^{1/2}$
	МОЛЬ/КГ·С			
343	2,52	0,53	477	2,8
353	4,42	1,03	429	3,5
363	8,88	2,67	332	4,3

по-видимому, объяснить природой радикалов и различием в механизмах их инициирования [8]. В случае радикала $(\text{CH}_3)_2\text{CCN}$ выход его из клетки обусловлен диффузией, тогда как для радикала, возникающего при распаде РООН и находящегося в цепи макромолекулы, передача свободной валентности возможна только при взаимодействии со стенкой клетки, т. е. в результате химической эстафеты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2513.
2. Богаевская Т. А., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 6, с. 465.
3. Tüts Ferenc, Iring Rezcone, Laszlo Hedvigszuszca. Magyar kém. folyoirat, 1983, v. 89, № 1, p. 7.
4. Юрина О. Д., Буговская Г. В., Агабеков В. Е., Наумова С. Ф. Докл. АН БССР, 1984, т. 28, № 5, с. 437.
5. Ерофеев Б. В., Чапланова Ж. Д., Валенко А. Я. Весні АН БССР, Сер. хім. науок, 1979, № 2, с. 112.
6. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1035.
7. Чапланова Ж. Д., Гудименко Ю. И., Агабеков В. Е. Докл. АН БССР, 1986, т. 30, № 1, с. 66.
8. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 359.
9. Пиогровский К. Б., Иванова Л. М., Пчелинцев В. В., Дыкина Т. В. Журн. прикл. химии, 1978, № 7, с. 1635.
10. Шаница Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1160.
11. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 781.
12. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.

Институт физико-органической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
28.III.1986

УДК 541.64:539.199

ПРОТЯЖЕННОСТЬ ВЫПРЯМЛЕННЫХ ЦЕПЕЙ В ВОЛОКНАХ ИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Чмель А. Е., Савицкий А. В., Горшкова И. А.,
Баптизманский В. В.

Согласно модели ориентационного упрочнения [1], увеличение прочности полимеров при вытяжке объясняется распрямлением участков макромолекул, связывающих узлы. Результаты расчета, основанного на представлении о перестройке при вытяжке сетки узлов молекулярных цепей, возникшей при переходе раствора или расплава в высокоэластическое состояние, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными дан-

ными для ряда полимеров. В настоящей работе приводятся результаты спектроскопического исследования молекулярной структуры волокон ПЭ, подтверждающие справедливость упомянутой модели.

На опыте определяли длины выпрямленных молекулярных цепей (ВМЦ) в кристаллических областях полимера. С этой целью были измерены частоты v_L длинноволновых акустических мод в спектрах комбинационного рассеяния (КР) ориентированных волокон. Величина v_L связана с длиной L ВМЦ соотношением

$$L = 2v_L c (E/\rho)^{1/2},$$

где ρ — плотность полимера в кристаллите; c — скорость света; E — модуль упругости выпрямленной молекулы (принималось значение 370 ГПа [2]). Двойные связи, конформационные «дефекты» и другие структурные нарушения препятствуют распространению длинноволновых акустических мод и являются границами выпрямленных участков. Поэтому величина L со-

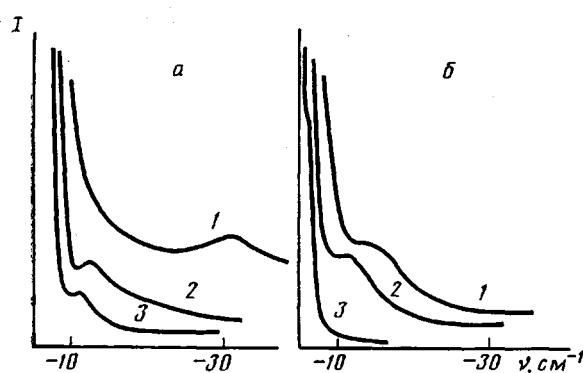


Рис. 1

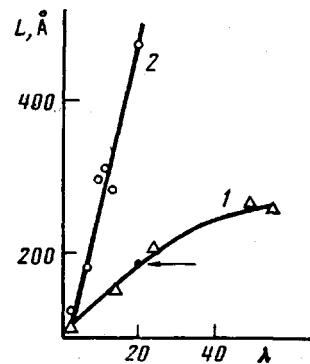


Рис. 2

Рис. 1. Спектр КР в области линий длинноволновых акустических мод волокон, приготовленных из смеси (а) и ВМ (б). а: $\lambda=2$ (1), 12 (2) и 55 (3); б: $\lambda=8$ (1), 13 (2) и 20 (3)

Рис. 2. Зависимости протяженности ВМЦ от степени вытяжки для волокон из смеси (1) и ВМ (2). Пояснения в тексте

ответствует длине *транс*-последовательностей в кристаллических областях ламелей.

Образцы высокоориентированных волокон получали формированием из растворов ПЭ в декалине по методике [3] с последующей вытяжкой на контактном термогравиентном нагревателе [4]. Измерения проводили на образцах, подготовленных из 2%-ного раствора ПЭ со средней $M=2 \cdot 10^6$ (в дальнейшем обозначаемым как ВМ — высокомолекулярный) и раствора, содержащего 2% ВМ и 8% ПЭ со средней $M=8 \cdot 10^4$ («смесь»).

Спектры КР записывали на спектрометре «Ramalog-5». Ось ориентации волокна устанавливали параллельно плоскостям поляризации как возбуждающего, так и рассеянного света. Мощность ионно-аргонового лазера в линии 488 нм при записи спектров составляла 0,25 Вт. Спектральная ширина щели не превышала 1 см^{-1} .

Примеры спектров представлены на рис. 1. (Спектры показаны в антистоксовой области, поскольку в стоксовом диапазоне картина усложнена наложением плазменных линий лазера (9,9 и 38,3 см^{-1}). Шкала интенсивностей произвольна, поскольку условия записи спектров различных образцов неэквивалентны.) По мере увеличения степени вытяжки λ уменьшается частота максимума полосы длинноволновых акустических мод, что свидетельствует об увеличении средней длины ВМЦ. Для ВС зависимость длии ВМЦ от степени вытяжки в измеренном диапазоне λ близка к линейной (рис. 2). При $\lambda > 20$ определить величину L не удалось из-за перекрытия полосы длинноволновых акустических мод с линией рэлеевского

рассеяния. Для волокон, ориентированных из смеси, при $\lambda < 20$ также имеет место линейная зависимость L от λ , но протяженность ВМЦ в этих образцах существенно меньше, чем в образцах ВМ с той же степенью вытяжки. При этом увеличение λ сверх 20 не ведет к дальнейшему увеличению L .

Определить L для исходных изотропных волокон ($\lambda=1$) оказалось невозможно вследствие сильного рэлеевского рассеяния, перекрывающего спектр длинноволновых акустических мод. Наименьшее значение λ , при которых измерены L , составляет 2. Полученные для образцов с $\lambda=2$ величины 10–11 нм согласуются с эффективными размерами кристаллитов $l_{002}=11$ нм в образцах высокомолекулярного ПЭ, сформованных из растворов [5].

Различная зависимость L от λ для ВМ и смеси объясняется разной структурой сетки в этих образцах. Как было ранее показано [1], параметры сетки (контурная длина цепи L_k между соседними узлами и расстояние между этими узлами l) в исходном неориентированном состоянии зависят от условий формования волокна и прежде всего от ММ и концентрации полимера в растворе. Рассчитанные по методике [1] значения L_k и l приведены в таблице.

Параметры пространственной сетки для различных условий формования волокон ПЭ

Условия формования	Молекулярная масса	l , нм	L_k , нм	n
Из расплава	$8 \cdot 10^4$	3,50	48,6	13,0
Из 2%-ного раствора	$2 \cdot 10^6$	3,87	500	35,0
Из 8%-ного раствора	$8 \cdot 10^4$	3,93	208	3,5

Для образования пространственной сетки, обеспечивающей связность всех макромолекул, необходимо, чтобы число узлов на макромолекуле ($n = \sum / L_k$, где \sum – контурная длина молекулы) было не меньше шести [1]. При формировании волокна из 8%-ного раствора ПЭ с $M=8 \cdot 10^4$ величина $n < 6$ и пространственная сетка не образуется. При формировании волокна из смеси сетка создается только за счет ВМ-фракции, а низкомолекулярные (НМ) цепи переходят из формы клубка в глобулярную, отдельные глобулы слипаются; при вытяжке НМ полиэтилен «переплавляется» и ориентируется как полимер, сформованный из расплава. В образцах, не содержащих НМ-фракции, при вытяжке распрямляются связывающие узлы цепи, в результате чего достигается значительное увеличение L . В образцах смеси увеличение длины ВМЦ обусловлено преимущественно цепями ВМ, поскольку короткие, не входящие в узлы цепи, не могут изменить свою конформацию при вытяжке. Расчет по правилу смеси для $\lambda=20$ дает значение L (на рис. 2 указано стрелкой), согласующееся с экспериментом. Расчет прочности с по правилу смеси для образцов из смеси дает значение 1,8 ГПа, если для быв и бнм принять экспериментально определенные значения 4 и 1,2 ГПа соответственно. Последнее совпадает с прочностью ориентированного образца, сформованного из расплава.

Различный характер изменения длины ВМЦ при вытяжке образцов с различной ММ не противоречит известным данным о происходящем при этом изменении размеров кристаллитов. В ориентированных образцах, сформованных из расплава ($M \sim 10^5$), продольный размер кристаллитов l_{kp} составляет 10–16 нм (растет от 10 до 16 нм с увеличением размеров большого периода от 14 до 20–25 нм при повышении температуры вытяжки от 0 до 120° [6]). При вытяжке образцов, сформованных из растворов ВМ полиэтилена, наблюдали изменение эффективных размеров кристаллитов от $l_{002}=11$ нм и $l_{001}=30$ нм в исходных до $l_{002}=39$ нм и $l_{001}=19$ нм при $\lambda=-250-400$ [5]. При этом распределение кристаллитов по длинам l_{002} до-

ходило до 80 нм, имен максимум при $l_{002}-15$ нм. В работе [7] средняя длина кристаллитов для подобных образцов была определена расчетным путем из температурной зависимости усадки. При повышении температуры получения образцов от 95 до 120° величина l_{kp} возрастала от 200 до 8000 нм.

В нашем случае для ВМ полиэтилена экстраполяция зависимости L от l к предельно достижимой $\lambda=150$ дает максимальное значение 280 нм, что хорошо согласуется с оцененной на основании модели [1] величиной 330 нм.

Полученные результаты, в частности различие зависимостей L от l для ВМ и НМ полимеров, подтверждают справедливость модели [1] ориентационного упрочнения и выявляют особенности деформирования смеси полимеров с резко различными ММ. Эти данные могут быть полезны при выборе оптимальных условий формирования исходной структуры и температурно-силового режима вытяжки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Демичев В. П., Фролова И. Л., Шмикк Г. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1801.
2. Peterlin A. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, № 2, p. 838.
3. Smith P., Lemstra P. J. Mater. Sci., 1980, v. 15, № 3, p. 505.
4. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 132.
5. Константинопольская М. Б., Чвалун С. Н., Селихова В. И., Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 7, с. 538.
6. Марухин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977, с. 96, 198.
7. Barham P. J. Polymer, 1982, v. 23, № 7, p. 1112.

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

Поступила в редакцию
28.III.1986

УДК 541(64+126):546.86

ТВЕРДЫЕ ПРОДУКТЫ ТЕРМОЛИЗА И ГОРЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СИНЕРГИЧЕСКИЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ Sb₂O₃

Богданова В. В., Климонцова И. А., Филонов Б. О.,
Федеев С. С., Суртаев А. Ф., Лесникович А. И.

В зависимости от типа антиприена и полимера в твердых продуктах термического разложения и горения полиолефиновых композиций с добавками Sb₂O₃ и галогенсодержащих органических соединений могут содержаться в различном сочетании следующие продукты: Sb₂O₃, оксигалогениды и галогениды сурьмы, металлическая сурьма [1].

Разработка новых и повышение эффективности известных антиприренов осложняется отсутствием количественных данных о составе продуктов взаимодействия компонентов синергических смесей в предпламенной зоне конденсированной фазы. Получение таких данных затруднено из-за многофункциональности системы и наличия полимерной матрицы.

Цель данной работы состояла в выборе условий проведения количественного анализа оксида, оксигалогенидов, галогенидов и металлической сурьмы как в исходных полимерных композициях, так и в продуктах их термического разложения и горения.