

пропорциональности, равный для полосы 976 см^{-1} ПЭТФ — $0,084 \text{ см}^{-1} \cdot \text{мм}^2/\text{кг}$.

Для оценки напряжений, возникших при облучении ПЭТФ, проведем обработку спектра, приведенного на рисунке, так же, как это делалось ранее в [5, 6]. Отделим симметричную часть максимума от крыла. Оставшаяся несимметричная часть полосы показана на рисунке, б. Определим положение центра тяжести ν_{Σ} несимметричной части и значение напряжений Σ , действующих на сегменты, которые вызвали ее появление в спектре

$$\Sigma = \Delta \nu_{\Sigma} / \alpha$$

Из рисунка, а имеем $\Sigma = 550$ и 670 кг/мм^2 для доз облучения $1,6 \cdot 10^7$ и $1,38 \cdot 10^8 \text{ рад}$ соответственно. Для определения концентрации сегментов n , испытывающих такие напряжения, используем площадь несимметричной части S_{Σ} . Согласно [7], имеем

$$\frac{n}{n_0} = \frac{k_0}{k_{\Sigma}} \cdot \frac{S_{\Sigma}}{S_0}$$

где n_0 — концентрация сегментов в образце, S_0 — площадь под полосой, k_0/k_{Σ} — отношение мольных коэффициентов поглощения для ненапряженного и напряженного сегментов соответственно. Для полосы 976 см^{-1} ПЭТФ $k_0/k_{\Sigma} = 1/3$. Возвращаясь вновь к данным, приведенным на рисунке, находим, что концентрация сегментов с напряжениями 550 и 670 кг/мм^2 составляет 5 и 10% соответственно.

Таким образом, при облучении полимеров в них появляется небольшое число сегментов, на которые действуют весьма большие растягивающие напряжения. Предварительные опыты, проведенные на других полимерах, показали, что при облучении в них также образуется несколько процентов сегментов, напряжение на которых достигает нескольких сотен и даже тысяч килограмм на квадратный миллиметр. По-видимому, это явление имеет общий характер. Такие сильно напряженные сегменты имеют пониженную энергию диссоциации.

Таджикский государственный университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
4 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Бовей, Действие понижающих излучений на природные и синтетические полимеры, Изд-во иностр. лит., 1959.
2. А. Чарльзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
3. В. И. Архаров, Физ.-хим. мех. материалов, 3, 17, 1976.
4. С. Y. Liang, S. I. Krimm, J. Molec. Spectr., 3, 534, 1959.
5. С. Н. Журков, В. И. Веттегрень, И. И. Новак, К. Н. Кашинцева, Докл. АН СССР, 176, 623, 1967.
6. В. И. Веттегрень, Кандидатская диссертация, Ленинград, ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 1970.
7. К. Ю. Фридлянд, Кандидатская диссертация, Ленинград, ЛГУ, 1975.

УДК 541.64:539.3

О ВЗАИМОСВЯЗИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ С ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИАРИЛЕНИМИДОВ

Коржавин Л. Н., Прокончук Н. Р., Флоринский Ф. С.,
Жукова Т. И., Дубнова А. М., Френкель С. Я.

Полиариленимиды — полимеры, содержащие пятичленный имидный цикл в основной цепи, уже давно привлекают внимание исследователей в силу комплекса термомеханических и других физических свойств.

Представляло интерес выяснить, в какой мере химическое строение полиариленимидов соотносится с прочностью (по поводу термина см. [1]) их макромолекул. Ранее мы изучали взаимозависимость химического строения полиариленимидов и прочности их макроцепей методом ИК-спектроскопии [4]. Однако этот метод имеет ряд инструментальных сложностей. По этой причине для характеристики прочности макромолекул полиариленимидов избрали другой путь. Согласно термофлуктуационным представлениям о природе прочности твердых тел, мерой прочности макромолекул является энергия активации механического разрушения U_0 . Поскольку величина U_0 методически определяется значительно проще [2, 3], то мы воспользовались этой мерой прочности в настоящей работе для установления связи между химическим строением и прочностью макромолекул полиариленимидов. Величину U_0 определяли из зависимости прочности σ от температуры T при фиксированном времени испытания $\tau=1$ сек. по формуле $U_0 = T_0 R \ln(\tau/\tau_0)$, где T_0 — температура, при которой прочность образца $\sigma=0$.

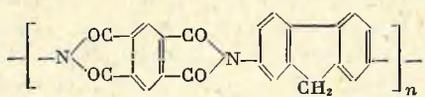
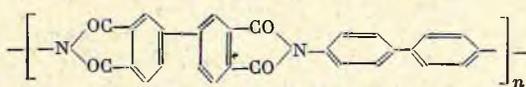
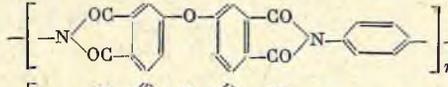
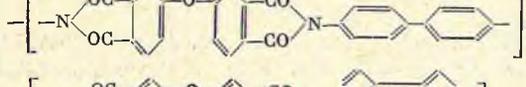
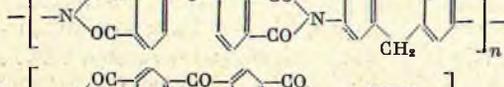
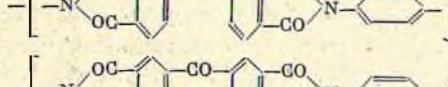
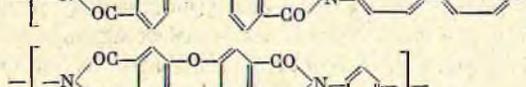
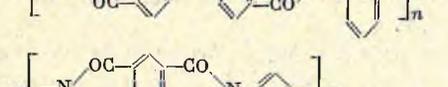
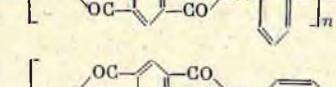
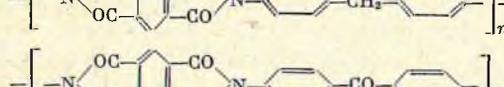
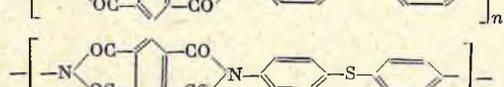
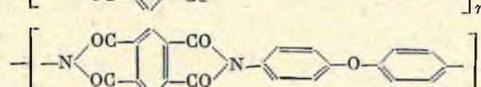
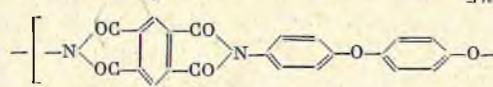
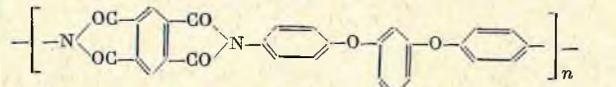
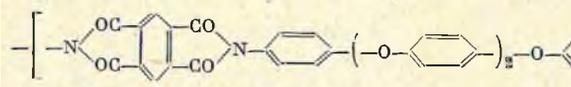
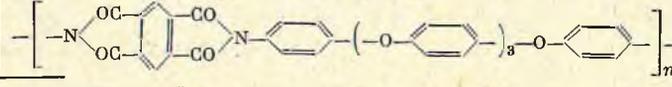
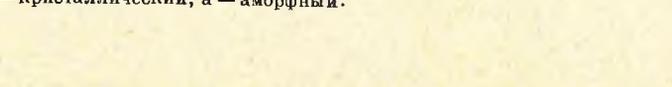
Результаты измерений приведены в таблице, из которой следует, что химическое строение полимерной цепи (природа и месторасположение «шарнирных» гетероатомов, а также *para-meta*-изомерия бензольного кольца в макромолекуле) сильно влияет на значение U_0 . Так, наибольшее значение U_0 имеют полностью ароматические полиариленимиды *para*-структуры (полимеры 1 и 2). Величина U_0 полимеров 1–7 оказалась примерно в 1,5 раза выше, чем величина U_0 полимеров с *meta*-изомерией бензольного кольца или полимеров, содержащих «шарниры» в диаминном фрагменте (полимеры 8–17). Эти данные находятся в согласии с результатами измерения прочности макромолекул с помощью ИК-спектроскопии [1]: во всех случаях при переносе «шарнира» из диаминного в диангидридный фрагмент повторяющегося звена также наблюдалось возрастание прочности макромолекул в 1,5–2 раза. Данное обстоятельство свидетельствует о физической обоснованности обоих тестов.

Поскольку прочности отдельных химических связей в цепи главных валентностей $-C-$, $-O-$, $-CO-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-CN-$ исследованных полиариленимидов, оцениваемые по величинам энергии тепловой диссоциации $\Delta H_{\text{тепл}}$, различаются всего лишь на 10–20% [4, 5], представлялось целесообразным обсудить причины возрастания U_0 (упрочнения цепи) при переходе от полипиромеллитимидов (полимеры 9–17) к полимерам со сложными диангидридными фрагментами (полимеры 1–7).

Ранее, в работах [6–8, 11] было показано, что прочностные и упругие свойства полиариленимидов определяются их конкретным химическим строением и особенностями конформационного строения макромолекул. Естественно предположить, что наблюдаемый нами дополнительный выигрыш в энергии для полимеров 1–7 реализуется за счет межмолекулярного перекрыwania π -электронных орбит в направлении, перпендикулярном σ -связям [9], а также за счет взаимодействия между ароматическими ядрами ансамбля соседних молекул по донорно-акцепторному механизму [10], способствующему возрастанию прочности цепи вследствие изменения электронной плотности наиболее слабой связи $-N-Ph$ в макромолекулах полиариленимидов. Априори очевидно, что это взаимодействие будет более сильным у полимеров, конформации макромолекул которых близки к стержневидным.

Действительно, по рентгеновским данным [11, 12], полимеры 1–7 имеют слабозакрученную квазиспиральную конформацию с небольшими изгибами вокруг «шарниров», геометрия которой близка к стержневидной. Напротив, полимеры 8–17 имеют конформации цепей с более сильными изгибами. Поскольку жесткие, квазиспиральные конформации макромолекул полимеров 1–7 должны обеспечивать наибольшую степень упаковки плоскостных группировок не только в кристаллитах, но и в менее упорядоченных областях, можно полагать, что и межмолекулярные взаимо-

Энергии активации процесса разрушения полиариленими дов

Поли- мер, №	Химическая формула	U_0 , ккал/моль	Струк- тура *
1		77	к
2		76	к
3		67	к
4		65	к
5		57	к
6		68	к
7		66	к
8		36	а
9		40	а
10		47	а
11		44	а
12		40	а
13		45	к
14		44	к
15		43	к
16		40	к
17		38	к

* к — кристаллический, а — аморфный.

действия соседних молекул в таких полимерах будут существенно выше, чем у полимеров с более сильными изгибами конформации макромолекул.

Именно этим обстоятельством можно объяснить различия не только в значениях U_0 , но и отличия в механических и других физических свойствах волокон на основе полиариленимидов.

Таким образом, продемонстрирована неравнозначность введения «шарниров» в диангидридный и диаминовый фрагменты и показано, что химическое строение полимерной цепи полиариленимидов, приводящее к образованию жестких, квазиспиральных конформаций, обеспечивает существенное возрастание величины энергии активации процесса разрушения.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Веттегрень, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 230, 1343, 1976.
2. А. В. Савицкий, В. А. Мальчевский, Т. П. Санфиорова, Л. П. Зосин, Высокомолек. соед., А16, 2130, 1974.
3. С. П. Папков, Химия. волокна, 1965, № 4, 52.
4. А. Е. Степаньян, Ю. Г. Папулов, Е. П. Краснов, Г. А. Кураков, Высокомолек. соед., А14, 2033, 1972.
5. Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 368.
6. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 221, 609, 1975.
7. Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Ф. С. Флоринский, Н. В. Ефанова, А. М. Дубнова, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Высокомолек. соед., А18, 707, 1976.
8. Н. Р. Прокопчук, М. И. Бессонов, Л. Н. Коржавин, Ю. Г. Баклагина, Н. П. Кузнецов, С. Я. Френкель, Химия. волокна, 1976, № 6, 44.
9. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А13, 2429, 1971.
10. О. Я. Федотова, Е. И. Нестерова, Г. С. Каретников, Высокомолек. соед., А16, 2571, 1974.
11. Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, И. С. Милевская, Ю. Г. Баклагина, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 236, 127, 1977.
12. Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Н. В. Ефанова, А. В. Сидорович, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., А18, 1235, 1976.

УДК 541.64:547.458.82:536.58

ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В УСЛОВИЯХ СОРБЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ С ВОДНО-СПИРТОВЫМИ СРЕДАМИ

*Наймарк Н. И., Кособуцкая А. А., Ландышева В. А.,
Мионов Д. П.*

Ацетаты целлюлозы (АЦ) зачастую перерабатываются и эксплуатируются в условиях сорбционного равновесия с пластифицирующими жидкими средами. Температурная граница стеклообразного и высокоэластического состояния в этих условиях определяет температурную границу работоспособности и помогает выбору условий переработки полимера в данной среде [1]. Эта температура зависит от химического состава жидкости и доминирующего типа физических взаимодействий в полимере, который у АЦ при изменении степени замещения существенно изменяется.

Спирты, благодаря сочетанию в них гидроксильной группы и алкильного радикала, являются дифильными жидкостями, способными как к образованию водородных связей, так и к реализации вандерваальсовых взаимодействий. С изменением соотношения компонентов в смеси вода — спирт