

лагали изомерными диаминобензофенонами. В нашем распоряжении были изомерные диаминодифенилсульфоны. Но поскольку группа SO_2 по характеру аналогична группе CO, выводы, полученные из расчета изомерных полибензофенонамидов, должны распространяться и на полисульфонамиды. Действительно, из рис. 2 видно, что 3,3'-изомеры более устойчивы к гидролизу, чем 4,4'-изомеры.

Факт установления корреляции квантово-химических характеристик амидной связи с гидролитической устойчивостью полиамидов позволяет надеяться, что метод ППП может быть с успехом применен для прогнозирования последней.

Выводы

1. Исследована гидролитическая устойчивость и электронное строение ряда полиамидов. Установлена корреляция между характеристиками зарядового распределения в амидной связи и ее устойчивостью к гидролизу.

2. Показано, что электронное строение амидной связи, а значит и гидролитическая устойчивость полиамидов мало зависит от изомерии присоединения групп в кислотном компоненте и сильно — в аминном.

3. Установлено, что ароматизация аминного компонента в полиамидах приводит к снижению их гидролитической устойчивости, в то время как ароматизация кислотного — к повышению.

4. Показано, что наличие электроноакцепторных групп между ядрами дифениловых мономеров в цепи полиамидов приводит к снижению их гидролитической устойчивости. Это снижение должно быть незначительным, если использовать 3,3'-изомеры.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
23 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис, В. М. Иванова, Высокомолек. соед., A12, 610, 1970.
2. В. К. Беляков, А. А. Кособуцкая, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. Ф. Ерин, А. А. Берлин, А. В. Иванов, Высокомолек. соед., A12, 2270, 1970.
3. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Химич. волокна, 1965, № 4, 22.
4. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН ССР, 158, 1139, 1964.
5. R. Pariser, R. G. Ragg, J. Chem. Phys., 21, 466, 767, 1953.
6. J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., 49, 1375, 1953.
7. В. А. Кособуцкий, Г. И. Каган, В. К. Беляков, О. Г. Тараканов, Ж. структ. химии, 12, 822, 1971.
8. Н. Г. Зарахани, В. В. Будылина, М. И. Винник, Ж. физ. химии, 39, 1863, 1965.
9. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия, изд-во «Мир», 1968, стр. 538.

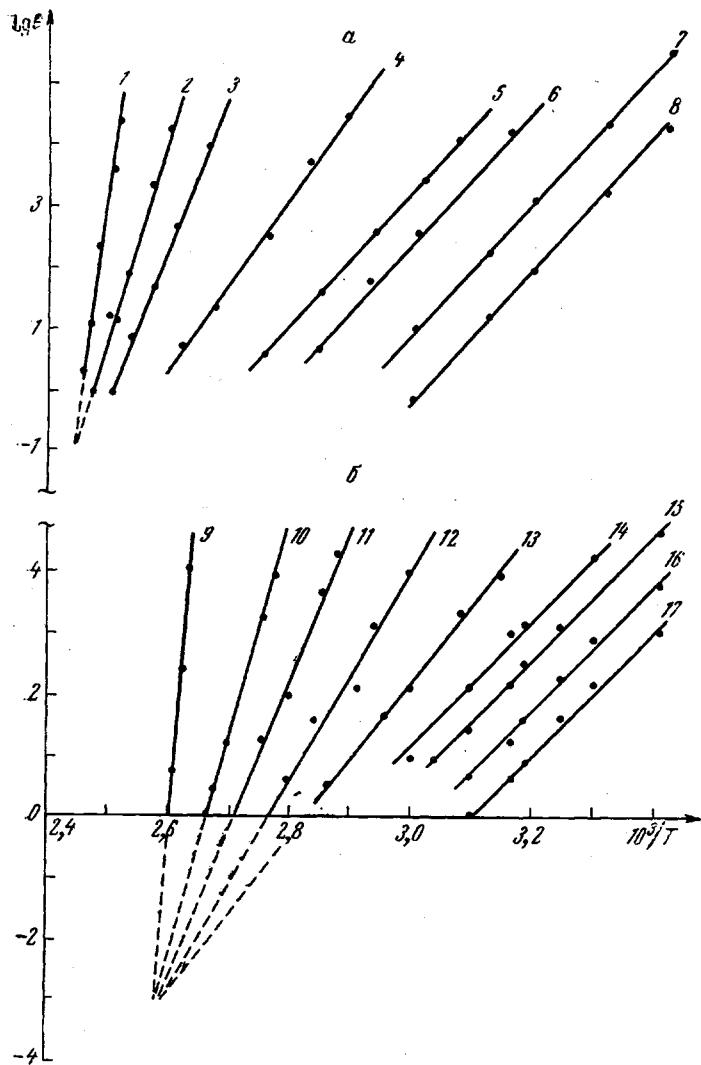
УДК 541.64 : 531.7

О ДВУХ ВИДАХ ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННОГО УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

С. Б. Ратнер, Л. О. Бунина

Процессы релаксации, деформации (ползучести) и разрушения полимеров, будучи термофлуктуационными, описываются однотипными формулами вида

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}}, \quad (1)$$



Зависимость логарифма долговечности полипропилена (а) и полиэтилена низкого давления (б) от обратной температуры при напряжениях: 50 (1, 9); 70 (2); 80 (3); 125 (4, 12); 175 (5, 14); 200 (6, 15); 250 (7, 17); 300 (8); 75 (10); 100 (11); 150 (13) и 225 $\text{kG}/\text{см}^2$ (16)

где τ — период релаксации [1], или критическое время ползучести (до образования шейки) [2], или время до разрушения [3]; σ — приложенное постоянное напряжение; T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная; τ_0 , γ , U_0 — константы материала. Однако эти же процессы часто описываются не формулой типа (1), константы которой имеют четкий физический смысл, а эмпирической формулой вида

$$\tau = A \cdot e^{U/RT} \cdot \sigma^{-b}, \quad (2)$$

где A и b — константа материала.

Так, эта формула описывает разрушение резин [4], в отличие от твердых полимеров, для которых реализуется формула (1). Было найдено [5], что формула (2) описывает и время до образования шейки при растяжении кристаллического полипропилена, тогда как для аморфных термопластов справедлива формула (1).

Поэтому возникает вопрос: не характерна ли первая формула для одного класса материалов, а другая — для другого класса материалов [4].

На этот вопрос нами получен отрицательный ответ. Так, время до образования шейки при растяжении полипропилена и полиэтилена низкого давления описывается (рисунок) при больших напряжениях формулой (2), а при малых — формулой (1).

Аналогичное явление наблюдалось [6] и для аутогезионных соединений, изготовленных из одного полимера (кристаллического, аморфного) и разрушаемых в одном и том же физическом состоянии. Переход от формулы (1) к формуле (2) происходил при изменении вида напряженного состояния вследствие изменения геометрии шва (Т-образный, нахлесточный) или консистенции материала (монолитный, пористый).

Таким образом, оба вида закономерностей (формулы (1) и (2)) могут быть реализованы для одного и того же материала в одном и том же физическом состоянии в зависимости от условий нагружения [7]. Следовательно, формула (2) не специфична для высокоэластического состояния, и входящие в нее эмпирические константы не могут рассматриваться как физические характеристики полимера в этом состоянии.

Выводы

На примере полипропилена и полиэтилена высокой плотности показано, что время до образования шейки (долговечности) может быть описано для одного и того же материала в одном и том же состоянии двумя формулами: в области малых напряжений — формулой (1), в области больших — формулой (2).

Поступила в редакцию
12 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Александров, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 49.
2. С. Б. Ратнер, Ю. И. Брохин, Докл. АН СССР, 188, 807, 1969.
3. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, № 3, 46, 1968.
4. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластичных материалов, изд-во «Химия», 1964.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн, Высокомолек. соед., A9, 288, 1967.
6. Н. И. Гопан, М. Г. Додин, С. Б. Ратнер, Ю. И. Брохин, Сб. Стабильность полимерных материалов и изделий из них, МДНТП, 1971, стр. 89.
7. С. Б. Ратнер. Механика полимеров, 1972, 366.

УДК 541.64 : 621.3.011.5

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

С. С. Васильев, Т. А. Гвардеева, А. П. Жихарев

Существует ряд методов для исследования набухания высокомолекулярных соединений [1—7]. Диэлектрический метод в применении к изучению набухания резин впервые встречается в [8]. В данной работе описывается непрерывный метод фиксации диэлектрических параметров полимерных пленок в процессе набухания последних.