

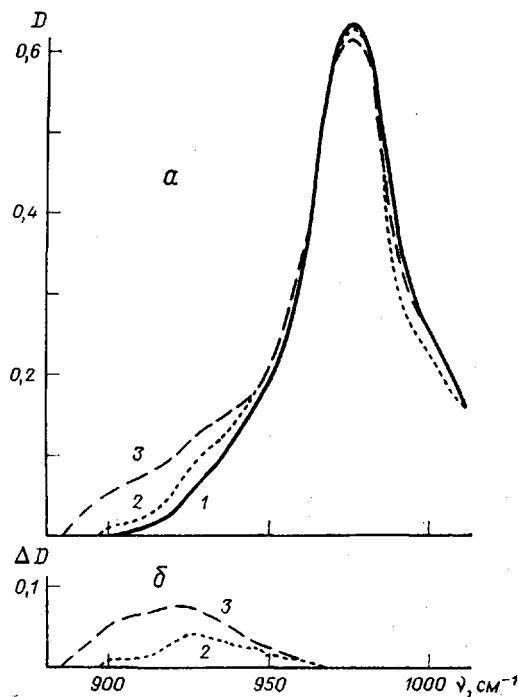
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ,
ВОЗНИКАЮЩИХ В ПОЛИМЕРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ОБЛУЧЕНИЯ**
Сайдов Д., Хабибуллаев Х., Веттеагренъ В. И.

Из литературы известно, что под действием ионизирующих излучений в твердых полимерах протекают химические реакции, изменяется их строение [1, 2] и образуются новые химические соединения. При этом в локальных микрообъемах происходит резкое изменение размеров химических группировок, что должно вызывать появление механических напряжений в окружающих областях тела. Представление о возникновении напряжений в локальных микрообъемах полимеров при их облучении использовалось рядом авторов [2, 3] для объяснения таких явлений, как растрескивание, падение прочности и т. п.

До последнего времени измерения величин напряжения не проводились. В настоящей работе для этой цели мы попытались применить метод ИК-спектроскопии. Величину

напряжения определяли по смещению частот межатомных колебаний сегментов полимерных молекул под действием механических напряжений. Измерения выполнены на пленках ПЭТФ толщиной 22 мкм. ИК-спектры пропускания ПЭТФ записывали на спектрофотометре UR-20 до и после воздействия γ -радиации. Интенсивность облучения $I = 0,77 \cdot 10^6$ рад/час.

На рисунке показано, как изменяется полоса поглощения 976 см^{-1} в спектре ПЭТФ после γ -облучения дозами $1,38 \cdot 10^8$ и $1,6 \cdot 10^7$ рад. Согласно [4], эта полоса соответствует колебаниям атомов в сегментах молекул ПЭТФ в виде *транс*-изомера. Видно, что в результате действия γ -облучения максимум полосы сместился в сторону низких частот, интенсивность поглощения в максимуме уменьшилась и со стороны длинноволнового крыла возросла. Такие же изменения формы и положения максимума полосы 976 см^{-1} наблюдались ранее в спектрах ПЭТФ под действием растягивающих напряжений в работах [5, 6]. Смещение максимума полосы объяснялось изменением частот межатомных колебаний *транс*-изомеров из-за искажения валентных углов и длии межатомных связей под влиянием напряжения. В то же время изменение формы полосы было связано с неравномерным распределением напряжений по сегментам и, как следствие, различным смещением ИК-линий, образующих полосу поглощения, в сторону низких частот. Как было показано [6], величина смещения $\Delta\nu$ растет прямо пропорционально напряжению, действующему на сегмент Σ : $\Delta\nu = \alpha\Sigma$, где α — коэффициент



Значение оптической плотности полосы 976 см^{-1} до (a) и после разделения симметричной части максимума (б) для исходного (1) и облученных образцов ПЭТФ при $I = 1,67 \cdot 10^7$ (2) и $1,38 \cdot 10^8$ рад (3)

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 v_z несимметричной части и значение напряжений Σ , действующих на сегменты, которые вызвали ее появление в спектре

$$\Sigma = \Delta v_z / \alpha$$

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_z . Согласно [7], имеем

$$\frac{n}{n_0} = \frac{k_0}{k_z} \cdot \frac{S_z}{S_0}$$

где n_0 – концентрация сегментов в образце, S_0 – площадь под полосой, k_0/k_z – отношение мольных коэффициентов поглощения для ненапряженного и напряженного сегментов соответственно. Для полосы 976 см^{-1} ПЭТФ $k_0/k_z = 1/3$. 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 ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, Изд-во иностр. лит., 1959.
2. А. Чарльзи, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
3. В. И. Архаров, Физ.-хим. мех. материалов, 3, 17, 1976.
4. C. Y. Liang, S. I. Krimm, J. Molec. Spectr., 3, 534, 1959.
5. С. Н. Журков, В. И. Веттерген, И. И. Новак, К. Н. Кащинцева, Докл. АН ССР, 176, 623, 1967.
6. В. И. Веттерген, 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., Прокопчук 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.