

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ  
РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРАХ**

*Савинов Е.Н., Анисимов В.М., Карпухин О.Н.*

Ранее [1, 2] было показано, что примесные молекулы углеводородов с конденсированными ядрами (антрацен, нафтацен, рубрен) в твердых полимерных матрицах неэквивалентны по своей реакционной способности в реакции с синглетным кислородом. В дальнейшем [3] было проведено изучение кинетики восстановления равновесного распределения молекул по их реакционной способности, нарушенное в ходе предварительно проведенной химической реакции. Вид полученных кинетических кривых позволил предположить, что процесс восстановления реакционной способности молекул соответствует медленной перестройке окружения каждой молекулы и может быть описан как медленная диффузия по параметру, определяющему реакционную способность. В настоящей работе была исследована температурная зависимость процесса восстановления равновесного распределения реагирующих молекул по их реакционной способности.

Исследование проводили на пленках ПММА и поликарбоната (ПК) толщиной  $\sim 20 \mu\text{m}$ , содержащих добавки рубрена в концентрации  $9,2 \cdot 10^{-5} M$ . Методика приготовления образцов подробно описана в [4]. Облучение проводили фильтрованным светом ртутной лампы «ДРШ-1000». Выделяли ртутную линию с  $\lambda = 365 \text{ нм}$ . Оптическая плотность образцов на этой длине волны менее 0,1, т. е. интенсивность света по толщине образца можно считать постоянной. Облучение проводили на воздухе при комнатной температуре. За концентрацией рубрена следили спектрофотометрически и по изменению интенсивности флуоресценции.

Первоначально прогретые при температуре  $90^\circ$  в течение 30 мин. образцы облучали при комнатной температуре и достигали таким образом определенной степени превращения окисляемого вещества. Затем образец вновь прогревали в темноте при различных температурах  $T_0$  в течение различных промежутков времени  $\tau$ . После такой термообработки регистрировали кинетику фотоокисления добавки в образце при комнатной температуре. Зависимость начальной скорости  $w$  фотоокисления термообработанного образца от  $T_0$ ,  $\tau$  характеризует релаксационные процессы, приводящие к восстановлению равновесного распределения молекул окисляемого вещества по их реакционной способности.

Чтобы обработать такие зависимости, предположили, что изменение скорости процесса после термообработки можно записать в виде

$$w/w_0 = \Phi(k(T) \cdot \tau),$$

где  $k(T)$  — величина, характеризующая температурную зависимость скорости изменения локального окружения молекулы. Предположим также что  $k(T)$  изменяется с температурой по закону Аррениуса

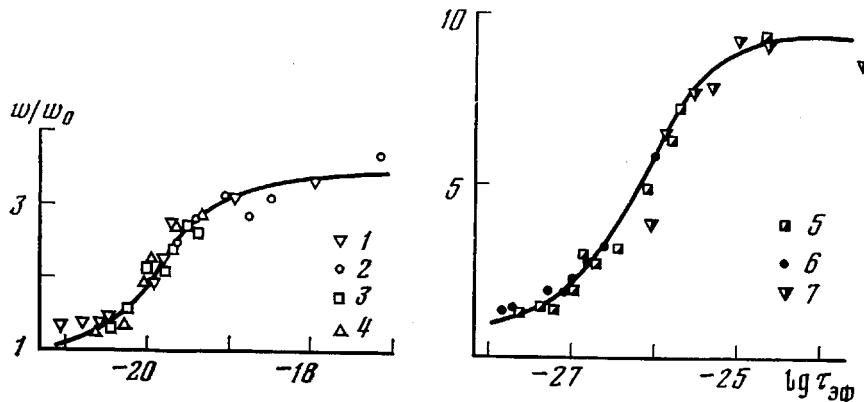
$$k(T) = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

В этом случае аноморфозы зависимостей  $w/w_0 - \tau$ , полученные при разных температурах, в координатах  $w/w_0 - \tau \cdot e^{-E_a/RT}$  должны сливаться в одну кривую при некотором значении  $E_a$ .

На рисунке (точки 1–4) приведен пример подобной обработки экспериментальных данных по фотоокислению рубрена в ПММА (степень превращения рубрена перед термообработкой 70%). Как видно из рисунка, при  $E_a = 32 \text{ ккал/моль}$  данные, полученные для четырех температур термообработки, удовлетворительно укладываются на одну зависимость. С учетом разброса экспериментальных точек величина  $E_a$  оценена как

$32 \pm 3$  ккал/моль. Это свидетельствует о формальной применимости предложенного способа обработки и о возможности характеризовать температурную зависимость изучаемых релаксационных процессов в полимере величиной  $E_a$ .

При изменении степени превращения окисляемого вещества перед термообработкой значения  $E_a$  меняются. Так, увеличение степени превращения (в этом случае в системе остаются наименее реакционноспособные молекулы) приводит к значительному увеличению параметра  $E_a$ . На рисунке (точки 5–7) приведена обработка экспериментальных данных по фотоокислению рубрена в ПММА (при степени превращения 90%).



Анаморфозы зависимостей относительной скорости фотоокисления рубрена ( $9,2 \cdot 10^{-5} M$ ) от времени прогрева в координатах  $w/w_0 - \lg \tau_{\text{eff}}$ , где  $\tau_{\text{eff}} = \tau \cdot e^{-E_a/RT}$ .  $E_a = 32$  (1–4), 46 ккал/моль (5–7); при степени превращения 70 (1–4) и 90% (5–7) и температурах прогрева: 47 (1), 75 (2), 60 (3), 54 (4), 40 (5), 50 (6), 70° (7).

В этом случае для того, чтобы получить удовлетворительное наложение кривых, пришлось принять значение  $E_a = 46$  ккал/моль (с учетом разброса  $E_a = 46 \pm 3$  ккал/моль).

Изменение реакционной способности, как уже отмечалось в [3], естественно связать с изменением локального окружения реагирующей молекулы. Отсюда величина  $E_a$  должна быть непосредственно связана с величинами потенциальных барьеров, преодолеваемых сегментами полимерных цепей в их тепловом движении. Действительно, измеренные другими методами энергии активации сегментальных движений в полимерах имеют значения, близкие к полученным в этой работе [5, 6].

Рассмотрим изменение величины  $E_a$  при изменении степени превращения окисляемого вещества, предшествующего термообработке. Поскольку значение  $E_a$  следует рассматривать как усредненную величину, характеризующую окружение молекул окисляемого вещества, то можно говорить об увеличении средней величины потенциального барьера, препятствующего сегментальной подвижности, с увеличением относительного содержания малореакционноспособных молекул в системе.

Отсюда следует, что локальное окружение наименее реакционноспособных молекул наиболее устойчиво, т. е. для его изменения требуется преодоление более высоких потенциальных барьеров, чем в среднем по матрице. Естественно предположить, что это должно наблюдаться в областях наиболее плотной упаковки полимерной матрицы.

Сделаем некоторые предположения о физической природе влияния полимерной матрицы на вероятность присоединения синглетного кислорода. В момент присоединения  $O_2$  происходит перегибридизация орбиталей атомов углерода, образующих химическую связь с кислородом ( $sp^2 \rightarrow sp^3$ ), и соответственно меняется конфигурация молекулы. В то же время, так как в конденсированной фазе примесные молекулы постоянно взаимо-

действуют со своим окружением, одновременно должно произойти и изменение конфигурации клетки, в которой эта молекула находится. Таким образом, химическую реакцию в этом случае можно рассматривать как комплексное движение реагирующих частиц и окружающей среды. Отсюда следует наличие корреляции между энергией перестройки окружения реагирующих молекул и активационным барьером самой химической реакции.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить В. Я. Шляпинтоха за постоянное внимание к работе и плодотворные обсуждения.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
23 XI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, № 8, 1914.
2. В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, А. М. Маттучи, Докл. АН СССР, 214, 828, 1974.
3. Е. Н. Савинов, В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, Докл. АН СССР, 233, 164, 1977.
4. В. М. Анисимов, О. Н. Карпухин, Д. Филлипс, В. Я. Шляпинтох, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, № 7, 1529.
5. В. Г. Людсканов, Т. А. Васильев, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., A14, 161, 1972.
6. Г. А. Лущекин, Л. И. Войтешонок, Высокомолек. соед., A16, 1364, 1974.

УДК 541.64:543.422.4

### ИНВЕРСИЯ ИНФРАКРАСНОГО ДИХРОИЗМА В УЛЬТРАТОНКИХ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОВЫХ ВОЛОКНАХ

*Цебренко М. В.*

Цель данной работы — исследование особенностей микроструктуры ультратонких синтетических волокон (микроволокон), образующихся при течении расплавов смесей полимеров [1]. Такие волокна характеризуются рядом отличительных свойств (повышенные плотность, прочность, модуль, эластичность, исключительная мягкость и шерстеподобность) [2] по сравнению с волокнами из тех же полимеров, но формуемых по обычной технологии. В силу отмеченного микроволокна должны обладать и особенностями микроструктуры, закладывающейся главным образом при течении под влиянием растяжения областей одного компонента в матрице другого на входе в капилляр.

Объектами исследования служили ультратонкие полиоксиметиленовые волокна, которые получали продавливанием расплава смеси полиоксиметилена (ПОМ) с сополиамидом (СПА) через капилляр с последующим экстрагированием СПА из экструдата растворителем, инертным к ПОМ (этиловый спирт, хлоральгидрат). Экструдаты из смеси формировали при свободном истечении расплава через капилляр (образец 1), с фильерным вытягиванием 4700% (образец 2), с фильерным вытягиванием 1000%

#### Дихроичные отношения полос для образцов ультратонких полиоксиметиленовых волокон

Частота, $\text{см}^{-1}$	Дихроичное отношение		
	образец 1	образец 2	образец 3
1388	0,63 $\perp$	2,22 $\parallel$	$\infty \parallel$
1438	0,85 $\perp$	0,71 $\perp$	0 $\perp$
1475	1,1 $\parallel$	0,76 $\perp$	0,18 $\perp$
2795	0,91 $\perp$	0,91 $\perp$	0,26 $\perp$
2930	1,0 недихроична	0,76 $\perp$	0,38 $\perp$

П р и м е ч а н и е. Знаки  $\perp$ ,  $\parallel$  указывают соответственно на перпендикулярность и параллельность полосы.