

**ВОЗНИКОВЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ
НА МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЯХ В ПОЛИКАПРОАМИДЕ
ПРИ ФОТООБЛУЧЕНИИ**

*Мелкумов А. Н., Пруткин В. П., Тавищунская Л. И.,
Тетенева С. С.*

В решении задач по исследованию кинетических закономерностей реакций, идущих в полимерах при фотооблучении, необходимо знание влияния внешних воздействий на механизм процесса [1].

Ранее было показано, что под действием фото- и γ -облучения в полимерах возникают механические напряжения на межатомных связях, оценка которых была проведена методом ИК-спектроскопии [2, 3].

Мы предполагаем, что причиной возникновения напряжений на межатомных связях при фотооблучении является взаимодействие полярного фрагмента полимерной молекулы с электрическим вектором электромаг-

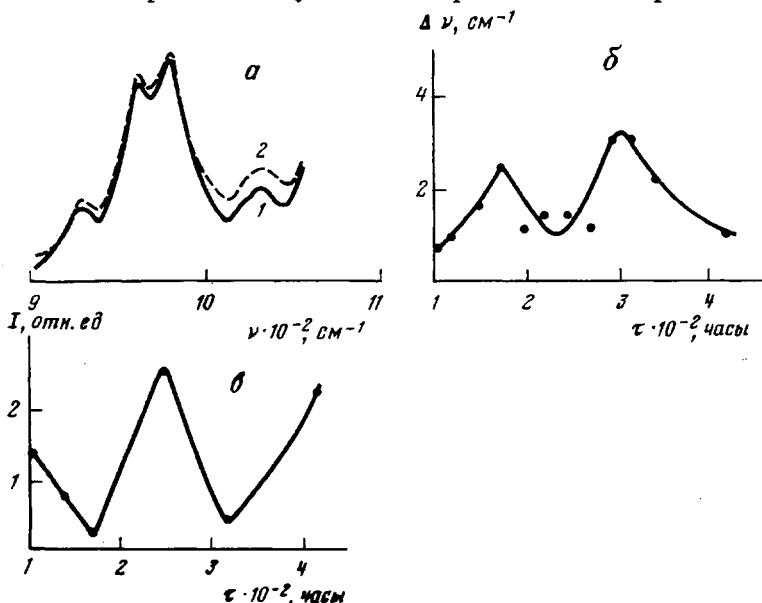


Рис. 1. *a* – Изменение ИК-спектров ПКА в процессе фотоокисления в «Ксенотесте-450» при времени экспонирования 0 (1) и 317 час. (2); *б* – смещение частоты максимума полосы поглощения 930 см^{-1} в зависимости от времени фотооблучения t ; *в* – изменение интегральной интенсивности полосы поглощения 930 см^{-1} в процессе фотооблучения

нитного поля излучения. Близким по аналогии явлением, известным в кристаллических диэлектриках, является взаимодействие возбужденного электрона с колебаниями решетки, которое может привести к существенной ее деформации [4].

В полиэтилене полярным фрагментом служит карбонильная группа, но положение карбонильных групп в ПЭ носит произвольный характер [5]. Поэтому представляло интерес исследовать влияние фотооблучения на линейный полимер, имеющий полярную группу в основной цепи. В этом плане удобным объектом исследования являются полиамиды.

В настоящей работе исследовали влияние фильтрованного излучения ксеноновой лампы с коротковолновой границей излучения $\sim 300 \text{ нм}$ на поликаапропиамид (ПКА). Использовали промышленный ПКА (ТУ 6-05-1775-76) толщиной 70 мкм. Усло-

вия проведения эксперимента описаны ранее [2]. Анализировали изменения в ИК-спектрах ПКА в области 900–1030 см^{-1} , соответствующие плоскостным скелетным колебаниям фрагмента CONH [6].

Как видно из рис. 1, а, в процессе фотооблучения ПКА наблюдается изменение формы и интенсивности полос поглощения в ИК-спектре, а также смещение максимума ряда полос поглощения в коротковолновую область, что, очевидно, свидетельствует о возникновении напряжения на связях в цепи полимера [7].

На рис. 1, б, в соответственно приведено изменение величины частотного смещения в максимуме полосы 930 см^{-1} , а также изменение интенсивности этой полосы в зависимости от времени фотооблучения. Для сравнения с результатами фотоокисления ПКА были получены ИК-спектры при его механическом нагружении.

На рис. 2 приведены ИК-спектры ПКА при его одноосном растяжении до образования шейки в образце и в момент образования шейки. При нагрузке до 2 $\text{kг}/\text{мм}^2$ в ПКА происходит качественный скачок-переход в шейку (т. е. переход из неориентированного в ориентированное состояние [8]), при этом интенсивность полосы 930 см^{-1} резко возрастает. Так как поглощение в области 930 см^{-1} соответствует колебаниям группы CONH

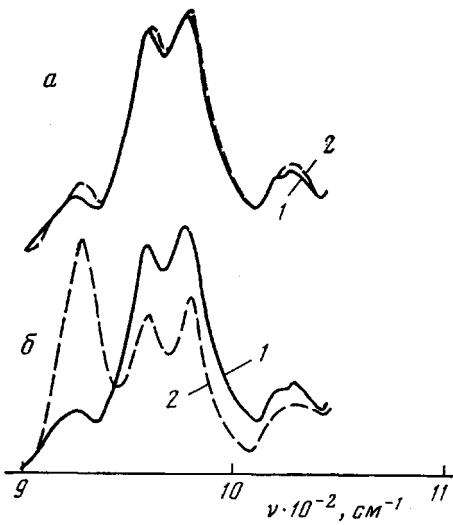


Рис. 2

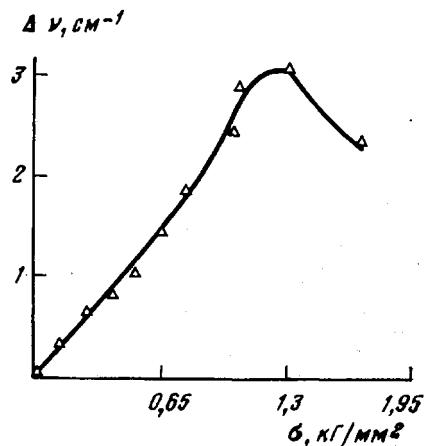


Рис. 3

Рис. 2. Изменение ИК-спектров ПКА; а – однооснорастянутого в области до образования шейки при величине нагрузки 0 (1) и 2 $\text{kG}/\text{мм}^2$ (2); б – однооснорастянутого с образованием шейки при величине нагрузки 0 (1) и 2 $\text{kG}/\text{мм}^2$ (2)

Рис. 3. Смещение частоты максимума полосы поглощения 930 см^{-1} при механическом нагружении

в транс-положении [6], то, очевидно, ориентация связана с увеличением количества транс-изомеров при сохранении общего количества конформеров [9]. Незначительное изменение интенсивности полосы 930 см^{-1} вплоть до перехода в шейку (рис. 2, а), по-видимому, связано с тем, что деформация в этой области развивается в основном за счет перераспределения поворотных изомеров звеньев макромолекулы без существенного изменения их полного набора [10].

Можно предполагать, что при фотооблучении увеличение интенсивности полосы 930 см^{-1} носит качественно аналогичный характер, т. е. под действием излучения происходит частичная ориентация звеньев цепи в результате поворотной изомеризации. При сравнении кривых рис. 1, б и в

видно, что их изменение носит циклический характер. По-видимому, это связано с изменением ориентации [6] поглощающих осцилляторов в поле излучения.

Сравнение спектров, приведенных на рис. 1, а и 2, показывает, что смещение полос в рассматриваемой области спектра при фотооблучении подобно смещению, возникающему при механическом нагружении и связываемому с искажением валентных углов и длии межатомных связей в поле механических сил. Следовательно, действие излучения на полимер приводит также к перенапряжению связей.

Для оценки величины возникающего при фотооблучении напряжения были использованы ИК-спектры ПКА при ступенчатом одноосном растяжении. Изменение величины смещения максимума полосы 930 см⁻¹ приведено на рис. 3. В области линейного роста величины Δv с увеличением нагрузки справедливо уравнение $\Delta v = \alpha \sigma$, где α — коэффициент пропорциональности, σ — внешняя нагрузка. Коэффициент α для полосы 930 см⁻¹, определенный по данным рис. 3, составил 3,0 см⁻¹ · мм² / кГ. Тогда напряжение, возникающее при фотооблучении ПКА, на связях фрагмента CONH можно оценить по уравнению $\sigma_{\phi,0} = \frac{1}{\alpha} \Delta v$. Полученное значение

составляет величину порядка 1 кГ/мм².

Таким образом, из приведенных результатов следует, что взаимодействие фотоизлучения с твердым полимером проявляется в активации поворотной изомеризации, в процессе которой происходит перенапряжение ряда межатомных связей.

Научно-исследовательская часть
производственного объединения «Узбыхимпласт»

Поступила в редакцию
10 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Г. И. Заиков, Высокомолек. соед., А17, 2122, 1975.
2. А. Н. Мелкумов, В. П. Пруткин, Л. И. Тавшунская, С. С. Тетенева, Высокомолек. соед., Б20, 169, 1978.
3. Д. Сайдов, Х. Хабибулаев, В. И. Веттегрень, Высокомолек. соед., Б20, 135, 1978.
4. Л. Д. Ландау, Е. М. Лицшиц. Статистическая физика, «Наука», 1964.
5. J. H. Adams, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1279, 1970.
6. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976.
7. В. Р. Регель, А. Н. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
8. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976.
9. И. И. Новак, Е. С. Цобкалло, П. М. Пахомов, В. Е. Корсуков, Высокомолек. соед., А20, 17, 1978.
10. М. В. Болькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.

УДК 541.64:539.2

ГЕТЕРОГЕННАЯ СТРУКТУРА СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОМ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П.

К настоящему времени установлено, что характеристики полимерных смесей определяются свойствами компонентов, степенью совместимости и характером их распределения в объеме смеси [1, 2].

Поскольку число термодинамических совместимых пар полимеров очень невелико [3], полимерные смеси чаще всего представляют коллоидно-химические системы с развитыми межкомпонентными границами. Поэтому характер контакта двух компонентов смеси играет важную роль в реализации ее физико-химических и эксплуатационных свойств.