

группами с участием свободных *d*-орбиталей увеличивается. Поскольку для амина III такого эффекта не наблюдается, аналогичное влияние *p*-орбиталей гетероатома отсутствует.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жорин В. А., Жаров А. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 647.
2. Соловьев А. Б., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 3, с. 717.
3. Жорин В. А., Шаулов А. Ю., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 841.
4. Жорин В. А., Нефедьев А. В., Линский В. А., Новиков Ю. Н., Стукан Р. А., Вольпин М. Е., Гольданский В. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 3, с. 598.
5. Dobaš I. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1976, v. 41, p. 1765.
6. Арутюнян Х. А., Джавтян Э. А., Танаян А. О., Даутян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, № 8, с. 2016.
7. Жорин В. А., Максимычев А. В., Кушнерев М. Я., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. Ж. физ. химии, 1979, т. 111, № 11, с. 2772.
8. Жорин В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1816.
9. Жорин В. А., Трофимова Г. М., Новиков Д. Д. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 22, № 6, с. 424.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17.IX.1981

УДК 541.64:532.77

## ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ СЕГМЕНТА КУНА ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПО ВЯЗКОСТНЫМ СВОЙСТВАМ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Папков С. П.

Обычно зависимость приведенной вязкости от концентрации для разбавленных растворов полимеров описывают уравнением Хаггинса

$$\eta_{ud}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c + k_1[\eta]^3 c^2 + \dots,$$

которое получено разложением в ряд по концентрации произведения  $[\eta]c$ , принимаемого за меру объема, занимаемого макромолекулами в растворе.

При исследовании вязкостных свойств разбавленных растворов жесткоцепных полимеров был отмечен относительно резкий перегиб кривой  $(\eta_{ud}/c) - c$  уже в областях очень низких концентраций [1], что отличает поведение этих растворов от растворов гибкоцепных полимеров, где даже при высоких ММ полимера отклонение от начальной линейной зависимости наступает при сравнительно высоких концентрациях и носит менее резко выраженный характер.

На рис. 1 показана зависимость приведенной вязкости от концентрации для ряда образцов жесткоцепных ароматических полиамидов в концентрированной серной кислоте. Как видно, на начальном участке (до концентрации  $\sim 0,15-0,25$  г/100 мл) эта зависимость — прямая линия, что свидетельствует о малой роли членов уравнения с более высокими степенями концентрации. Далее в относительно узкой области концентраций происходит отчетливый переход к новой зависимости  $(\eta_{ud}/c)$  от  $c$ , причем на значительном участке эта новая ветвь может быть приближенно изображена также прямой линией. Не лишено основания предположение, что в этом случае мы имеем дело не с постепенным включением членов с более высокими степенями  $c$  в уравнении Хаггинса, а с переходом к иному механизму течения раствора.

Действительно, при очень больших разбавлениях раствора потеря энергии обусловлена трением отдельных макромолекул о растворитель (при  $c \rightarrow 0$  это отвечает характеристической вязкости  $[\eta]$ ). По мере повышения концентрации необходимо учитывать еще два фактора, определяющие потерю энергии. Оба они связаны со взаимодействием макромолекул между собой.

Если представить объемы, занимаемые макромолекулами, в виде сфер вращения, диаметры которых отвечают наибольшим осям асимметричных частиц, то при относительно больших разбавлениях эти взаимодействия макромолекул между собой осуществляются через растворитель. Однако при более высоких концентрациях, когда сферы вращения высокоасимметричных частиц (жесткоцепных макромолекул) взаимно перекрывают-  
ся и расстояния между центрами этих сфер достигают размера их радиуса,

непосредственный контакт частиц начинает превалировать над гидродинамическим взаимодействием их через молекулы растворителя.

Можно предположить, что потеря энергии вследствие прямого взаимодействия асимметричных частиц вызывает более резкое изменение зависимости приведенной вязкости от концентрации, результатом чего и является излом кривой этой зависимости, как это следует из примеров, приведенных на рис. 1.

Такое предположение позволяет по критическим концентрациям  $c^*$  указанного перехода к новой закономерности течения ориентировочно оценить геометрические размеры диаметра сфер вращения макромолекул и соответственно получить представление о жесткости молекул полимера.

При сближении сфер вращения макромолекул на расстояние ра-

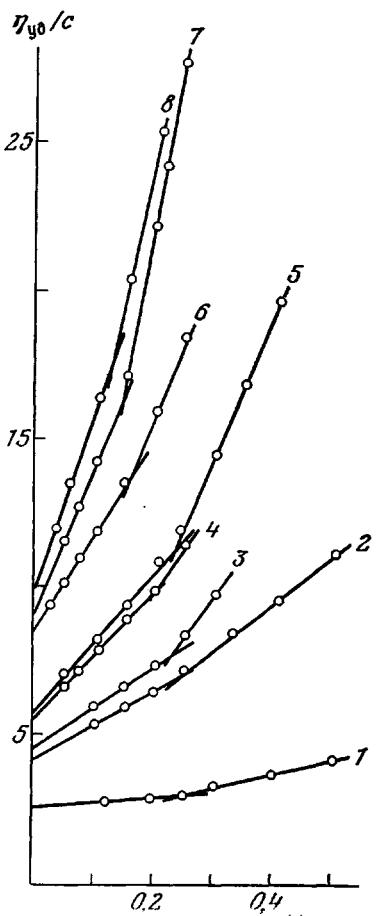


Рис. 1

Рис. 1. Изменение приведенной вязкости при изменении концентрации ароматических полиамидов ПБА (1), ПА (2–4), ПФТА (5–8)

Рис. 2. Взаимное перекрытие сфер вращения макромолекул

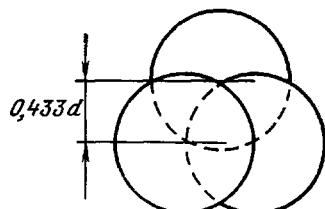


Рис. 2

диуса этих сфер и при условии наиболее плотной гексагональной упаковки их (рис. 2) истинный объем, занимаемый одной макромолекулой (рассматривается монодисперсный по ММ полимер), составит  $(0,433d)^3$ , где  $d$  – диаметр сферы вращения. Если выразить концентрацию полимера в растворе в граммах на 100 мл, то при молекулярной массе  $M$  в объеме

одного мл раствора при достижении критической концентрации  $c^*$  (точка перегиба) будет находиться количество частиц, равное  $\frac{N_A}{M} \cdot \frac{c^*}{100}$ , где  $N_A$  — число Авогадро, составляющее  $6,02 \cdot 10^{23}$ . Отсюда диаметр одной сферы вращения определится как

$$d \simeq \left( \frac{M \cdot 100}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot c^* \cdot (0,433)^3} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ (см)}$$

или

$$d \simeq \left( \frac{2,05 \cdot M}{c^*} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 10 \text{ \AA}$$

Для гибкоцепных полимеров с очень высокой ММ расстояние между крайними звеньями клубка лишь в 1,4 раза превышает расстояние между концами цепей в этом клубке. Поэтому для ориентировочных расчетов можно принять, что в случае жесткоцепных полимеров с большими величинами сегмента Куна и умеренной ММ это отношение приближается к единице, т. е.

$$d \simeq \langle h^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$$

Это позволяет использовать величины диаметра сфер вращения для оценки персистентной длины  $a$  (соответственно сегмента Куна  $A=2a$ ) по уравнению

$$d^2 \simeq \langle h^2 \rangle = 2a^2 (L/a - 1 + e^{-L/a}),$$

где  $L$  — контурная длина макромолекулы с ММ элементарного звена  $M_0$  и длиной звена  $l_0$ , определяемая как

$$L = \frac{M}{M_0} \cdot l_0$$

В качестве объектов для расчетов были использованы полученные в наших лабораториях сведения о характеристических вязкостях и критических концентрациях для растворов в концентрированной серной кислоте трех представителей жесткоцепных ароматических полиамидов — поли-*n*-бензамида (ПБА), поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) и ароматического полиамида с бензимидазольной группой в цепи (ПА). Выбор этих объектов обусловлен тем, что для них в литературе приведены данные о величинах сегмента Куна, полученные другими независимыми методами, что позволяет провести сопоставление с расчетами по указанным выше уравнениям. Результаты расчетов представлены в табл. 1, причем для определения ММ полимеров использованы приведенные в литературе соотношения между  $M$  и  $[\eta]$ , указанные в примечаниях к табл. 1.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, рассчитанные величины сегмента Куна действительно характеризуют исследуемые полимеры как обладающие высокой жесткостью цепей. Естественно, ряд допущений, сделанных при проведении этих расчетов, позволяет рассматривать полученные результаты лишь как ориентировочные.

В связи с этим представляет интерес сопоставить эти результаты с данными, полученными различными авторами с использованием других (независимых) методов оценки сегмента Куна для тех же полимеров. Такое сопоставление приводится в табл. 2.

Как видно из таблицы, рассчитанные нами значения сегмента Куна хотя и несколько отличаются от результатов, полученных другими авторами с помощью прямых методов, по порядку величин эти различия не очень велики. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что по мере уточнения методов исследования те значения, которые приводились в работах Цветкова и которые по сравнению с другими данными представ-

Таблица 1

Расчет величин сегмента Куна для ароматических полiamидов по критическим концентрациям  $c^*$

Полимер	$[\eta]$	$M \cdot 10^{-3}$	$c^*$	$L, \text{ \AA}$	$d, \text{ \AA}$	$A, \text{ \AA}$
ПБА	2,5	12,3	0,25	670	462	480
	2,5	17,1	0,25	932	519	360
ПФТА	5,7	28,3	0,23	1546	632	300
	8,2	39,5	0,15	2158	815	340
	8,4	40,4	0,16	2207	803	320
	9,0	43,1	0,15	2352	838	320
	9,5	45,3	0,14	2473	872	320
	10,0	46,8	0,12	2554	928	360
ПА	4,0	36,5	0,25	1886	669	260
	4,4	39,5	0,23	2043	706	260
	5,4	46,9	0,20	2425	783	270

Примечание. Значение  $M=12,3$  и  $17,1$  для ПБА рассчитано по уравнениям  $[\eta]=2,8 \cdot 10^{-7} \cdot M^{1,7}$  [2] и  $[\eta]=1,6 \cdot 10^{-7} \cdot M^{1,7}$  [3] соответственно, все значения  $M$  для ПФТА — по уравнению  $[\eta]=8,0 \cdot 10^{-5} \cdot M^{1,09}$  [4,6], а для ПА —  $[\eta]=1,34 \cdot 10^{-5} \cdot M^{1,2}$  [5].

Таблица 2

Сопоставление значений сегмента Куна, полученных различными методами

Полимер	Значение сегмента Куна ( $\text{\AA}$ ), взятое из					
	данной работы	[2]	[4]	[7]	[8]	[9—11]
ПБА	360—480	—	800	600—1300	500±100	2100 [9] 1960 [10] 1000 [11]
ПФТА	300—360	480	370—400	400±100	300±50	1300 [9] 600 [11]
ПА	260—270	—	—	250±100	250±50	1200 [9] 930 [10] 530 [11]

ляются несколько завышенными, постепенно приближаются к более низким величинам.

Во всяком случае предлагаемый в данной работе прием ориентировочной оценки сегмента Куна для жесткоцепных полимеров заслуживает внимания как один из наиболее простых методов такой оценки. Естественно, для строгой разработки этого приема требуется проведение более подробного анализа концентрационной зависимости изменения энергии вязкого течения растворов асимметричных макромолекул по мере сближения их сфер вращения с ростом концентрации вплоть до образования псевдосетчатой структуры со взаимными лабильными зацеплениями. К сожалению, эта область еще недостаточно исследована, о чем можно судить, например, по неопределенности толкования даже первого члена концентрационного ряда в уравнении Хаггинса, на что справедливо обращает внимание Френкель [12].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Иовлева М. М., Ефимова С. Г., Прозорова Г. Е. В кн.: Теория формования химических волокон/Под ред. Кудрявцева Г. И., Папкова С. П. Мытищи: ВНИИВ, 1975, с. 27.
- Scheijgen J. R., Foldt V. S., Loguello F. M., Good V. H., Culrich L. W., Killian F. L. Polymer Preprints, 1976, v. 17, № 1, p. 69.
- Цветков В. Н., Кудрявцев Г. И., Штеникова И. Н., Пекер Т. В., Захарова Э. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2312.
- Arpin M., Strazielle C. С. r. Acad. Sci., 1975, v. 280, № 1, p. 1293.

5. Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Смирнова В. Н., Повлева М. М., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 49.
6. Arpin M., Strazille C. Makromolek. Chem., 1976, v. 177, p. 581, 585.
7. Окагава О. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1980.
8. Иовлева М. М., Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25.
9. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2171.
10. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2066.
11. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2606.
12. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964, с. 161.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
28.IX.1981

УДК 541(64+15)

## ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ НА РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

*Серников В. И., Бялыницкая О. И., Тихомиров В. С.*

Исследование влияния интенсивности излучения на процессы, происходящие в полимерных материалах, представляют теоретический (для выяснения механизмов процессов) и практический интерес. Известно, что полимерные изделия могут эксплуатироваться в радиационных полях весьма высокой и очень низкой интенсивности. Большинство типов лабораторных источников излучения позволяет варьировать мощность дозы только в пределах 1,5–2 порядков. Поэтому испытания материалов часто проводятся при интенсивностях облучения, существенно отличающихся от имеющихся в натурных условиях. В случае длительной (несколько лет) эксплуатации полимерного изделия в радиационных полях очевидна необходимость проведения ускоренных испытаний при больших интенсивностях.

В настоящее время широко распространено мнение, что радиационно-химические выходы процессов, протекающих при облучении полимеров, не зависят от мощности дозы [1–3]. Авторы ряда монографий убеждены, что влияние мощности дозы может заключаться только в изменении выходов процессов, лимитируемых диффузией (выделение газообразных продуктов, радиационное окисление), за счет изменения продолжительности облучения [1, 2], либо за счет повышения температуры [3] вследствие радиационного разогревания, который тем выше, чем выше интенсивность облучения [4]. Вероятно, это мнение возникло под влиянием классических работ в области ядерной физики, установивших, что количество ионов, образующихся в инертных газах при облучении, зависит только от поглощенной энергии.

В ранее опубликованной работе [5] показано, что при изменении мощности дозы существенно изменяются свойства облученного ПЭ. В связи с этим представлялось целесообразным провести аналогичные исследования на ПП (полимере, в котором ярко выражены процессы деструкции). ПП был выбран еще и потому, что в литературе имеются сведения о чувствительности пострадиационных процессов в этом материале к интенсивности излучения [6].

Исследовали изотактический ПП с  $M=263\,000$ . Источниками ионизирующего излучения служили: линейный ускоритель электронов «на бегущей волне» с энергией 5 МэВ, генерирующий импульсное излучение с частотой 400 Гц и длительностью импульса 2 мкс, и кобальтовая установка типа К-60 000. Для предотвращения радиационного разогревания при облучении на ускорителе ампулы с образцами