

Таким образом, обработкой натриевой соли 2-меркаптобензотиазола сополимеров ВБХ с ДВБ или ДИПБ и дальнейшим аминированием получены стабилизированные аниониты, обладающие повышенной термостойкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гребенюк В. Д., Мазо А. А. Обессоливание воды ионитами. М.: Химия, 1980. 256 с.
2. Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. М.: Наука, 1969. 336 с.
3. Полянский Н. Г. Успехи химии, 1962, т. 31, вып. 9, с. 1046.
4. Аскаров М. А., Джалилов А. Т., Бабаханов Г., Набиев М. Узб. хим. ж., 1971, № 4, с. 61.
5. Лейкин Ю. А., Даванков А. Б., Кривова Т. И. Труды Московского химико-технологического института. М., 1963, вып. 42, с. 39.
6. Петрова Н. И., Погалова М. А. В кн.: Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука, 1968, с. 120.
7. Тулупов П. Е., Гребень В. П. В кн.: Ионный обмен и иониты. Л.: Наука, 1970, с. 83.
8. Джалилов А. Т., Хашимова С. М., Аскаров М. А. А.с. 675056 (СССР).—Опубл. в Б.И., 1979, № 26.

Ташкентский политехнический институт
им. Абу Райхана Беруни

Поступила в редакцию
6.III.1981

УДК 541.64:539.199

ПОВЕДЕНИЕ ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ДЕФОРМИРОВАННОМ КРИСТАЛЛИТЕ

Полианичик Е. В.

Поведение линейной полимерной цепи в периодическом потенциале взаимодействия с соседними цепями кристаллита описывается гамильтонианом

$$H = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\kappa}{2} (u_i - u_{i-1})^2 + \sum_{i=1}^N \left[m \frac{\dot{u}_i^2}{2} + V(ia + u_i) \right], \quad (1)$$

здесь m — масса сегмента цепи; κ — жесткость межатомной связи; u_i — смещение i -го сегмента из положения равновесия; a — равновесная длина связи; $V(u_i)$ — потенциал межмолекулярного взаимодействия. При малых деформациях кристаллита период межмолекулярного взаимодействия b близок к собственному периоду цепи $a = (1+\delta)b$; $\delta \ll 1$, и для описания стационарных решений уравнения (1) применима теория почти соизмеримых структур [1, 2]. Для уравнения (1) можно использовать непрерывное приближение [1]

$$H = \text{const} \int_0^L \left(\frac{1}{2} \dot{\phi}^2 + \frac{1}{2} (\varphi_x' - h)^2 + f(\phi) \right) dx \quad (2)$$

В уравнении (2) приняты следующие обозначения:

$$L = 2\pi N \sqrt{\frac{V_0}{\kappa b^2}}; \quad h = \sqrt{\frac{\kappa b^2}{V_0}} \delta; \quad V_0 = V_{\max} - V_{\min}$$

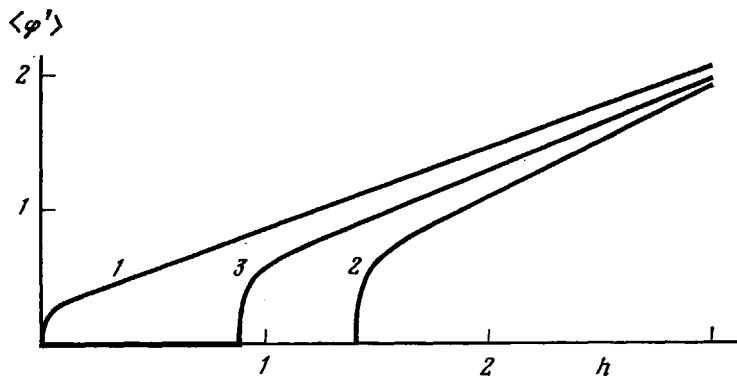


Рис. 1. Область допустимых деформаций цепи лежит между кривыми 1 и 2. Кривая 3 отвечает состояниям деформации, реализующим абсолютный минимум энергии [1]; $f(\varphi) = \sin^2 \frac{\varphi}{2}$

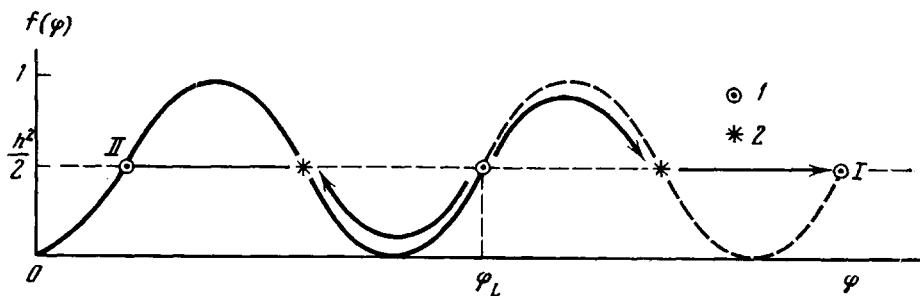


Рис. 2. Проскальзывание конца цепи в положения с большими (I) и меньшими (II) значениями $\langle\varphi'\rangle$. I – положение устойчивого и 2 – неустойчивого равновесия конца.

$$\varphi_i = \varphi \left(2\pi \sqrt{\frac{V_0}{\kappa b^2}} i \right) = 2\pi \delta i - 2\pi \frac{u_i}{b}$$

Потенциал межмолекулярного взаимодействия записан в виде $V(i a + u_i) = V_0 f(\varphi_i)$, где $f(\varphi)$ – 2π -периодическая функция; $0 \leq f(\varphi) \leq 1$.

Решения, отвечающие стационарным состояниям гамильтониана (2), даются соотношением [2]

$$x = \int_{\varphi_0}^{\varphi(x)} \frac{d\varphi}{\sqrt{2(A + f(\varphi))}}, \quad (3)$$

где φ_0, A – постоянные интегрирования; $A \geq 0$.

Качественный характер решения (3) при больших L (описан в работе [2]) – это длинные участки, где φ практически постоянно и равно $0,2\pi, 4\pi \dots$ (т. е. все сегменты цепи лежат в минимумах потенциала), чередующиеся с участками, где φ меняется на 2π на длине порядка единицы (статическими солитонами).

Потенциальная энергия¹ решения (3) выражается в виде

$$U = \int_{\varphi_0}^{\varphi_L} \sqrt{2(A + f(\varphi))} d\varphi - h(\varphi_L - \varphi_0) + \left(\frac{h^2}{2} - A \right) L \quad (4)$$

¹ Энергия всюду приводится в безразмерных единицах нормированной на $\frac{1}{2\pi} \sqrt{V_0 \kappa b^2}$.

(φ_0 , φ_L , введенные в уравнение (5), — «смещения» концов цепи), A может быть выражена через φ_0 и φ_L , согласно уравнению (3)

$$L = \int_{\varphi_0}^{\varphi_L} \frac{d\varphi}{\sqrt{2(A+f(\varphi))}}, \quad (5)$$

и равновесное состояние цепи полностью описывается положением ее концов.

Если концы цепи не закреплены, то условия равновесия концов могут быть получены варьированием уравнения (4) по φ_0 и φ_L

$$A + f(\varphi_0) = A + f(\varphi_L) = \frac{h^2}{2} \quad (6)$$

Система уравнений (5), (6) в принципе полностью описывает возможные равновесные состояния цепи.

Рассмотрим подробнее случай длинной цепи ($L \gg 1$) ². Введем следующие обозначения:

$$K(A) = \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\sqrt{2(A+f(\varphi))}} \quad E(A) = \int_0^{2\pi} \sqrt{2(A+f(\varphi))} d\varphi \quad (7)$$

$$\langle \varphi' \rangle = \frac{\varphi_L - \varphi_0}{L}$$

Для длинной цепи условия равновесия концов цепи (6) совместно с системой (7) приводят к следующим ограничениям на среднюю деформацию цепи в зависимости от h (рис. 1)

$$\frac{2\pi}{K\left(\frac{h^2}{2}-1\right)} \leq \langle \varphi' \rangle \leq \frac{2\pi}{K\left(\frac{h^2}{2}\right)} \quad (8)$$

Отметим, что при $h^2 < 2$ левое неравенство в выражении (8) не накладывает на $\langle \varphi' \rangle$ ограничений снизу; в частности, существует состояние с $\langle \varphi' \rangle = 0$ и $A = 0$, в котором каждый сегмент лежит в минимуме потенциала окружения. Отклонения от минимумов будут наблюдаться лишь вблизи концов цепи («соизмеримая фаза» в терминах [1, 2]).

Как показано в работах [1, 2], состояние с $\langle \varphi' \rangle = 0$ осуществляет абсолютный минимум энергии при $h < h_c = 1/2\pi E(0)$. Метастабильность соизмеримой фазы при $h_c < h < \sqrt{2}$ установлена в работе [5]. При деформациях, больших критической ($h > \sqrt{2}$), теряется устойчивость по отношению к проскальзыванию цепей друг относительно друга и кристаллит начинает «течь».

При $h = 0$, согласно выражению (8), $\langle \varphi' \rangle = 0$ и в недеформированном кристаллите невозможно, смешая один конец цепи, создать хотя бы один солитон на сколь угодно длинной цепи. Физически это означает, что если сдвинуть на период один из концов, то это вызовет передвижку на период всей цепи. Следует отметить, что противоречие с физически очевидным

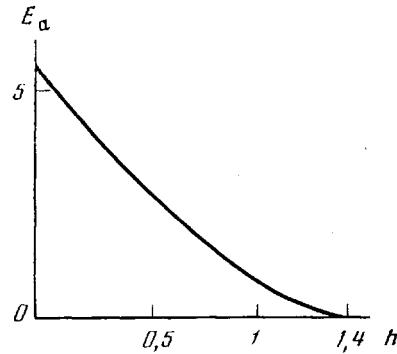


Рис. 3. Зависимость энергии активации проскальзывания конца цепи от деформации кристаллита

² Величина $V_0/\chi a^2$, определяющая характерную длину цепи, равна для ПЭ 3,6 · 10⁻⁴, для ПП 10⁻² [3], характерная длина для ПЭ ≈ 50, для ПП ≈ 10 сегментов.

предположением о том, что с ростом длины цепи ослабляется влияние концов цепи друг на друга, является следствием приближенного характера условий равновесия (6). Учет дискретного характера цепочки показывает, что выражение (6) применимо лишь при $\hbar^2 \gg V_0/\kappa b^2$.

Соотношения (4) – (6) позволяют вычислить энергию активации процесса, ответственного за пластическую деформацию кристаллитов — проскальзывание свободных концов молекул относительно соседей. Энергия активации проскальзывания конца цепи есть разность между значением энергии цепи в положении устойчивого равновесия и двух соседних положений неустойчивого равновесия (для переходов с увеличением и уменьшением $\langle\varphi'\rangle$) (рис. 2).

Значения энергии активации проскальзывания цепи

$$E_a^- = \int_{-\varphi_*}^{\varphi_*} \sqrt{2(A + f(\varphi))} d\varphi + 2h\varphi_* \text{ (уменьшение } \langle\varphi'\rangle)$$

$$E_a^+ = \int_{\varphi_*}^{2\pi - \varphi_*} \sqrt{2(A + f(\varphi))} d\varphi - h(2\pi - 2\varphi_*) \text{ (увеличение } \langle\varphi'\rangle)$$

(φ_* — наименьший положительный корень уравнения)

$$f(\varphi_*) = \frac{\hbar^2}{2} - A$$

В частности, при $f(\varphi) = \sin \frac{\varphi}{2}$ зависимость энергии активации пластического течения от h имеет вид (рис. 3)

$$E_a^+ = 4\sqrt{2-h^2} - |h| \left(2\pi - 4 \arcsin \left(\sqrt{\frac{h^2}{2}} \right) \right)$$

Оценим влияние периодического потенциала окружения на энергию активации разрыва одной из связей в предположении, что эффекты, связанные с дискретностью цепочки и ангармонизмом потенциала межатомного взаимодействия в цепи, можно не учитывать для всех связей, кроме разрываемой. В этом приближении потенциальная энергия цепи, у которой два соседних сегмента смешены относительно окружения на φ_1 и φ_2 соответственно, равна

$$U = L \frac{\hbar^2}{2} + h(\varphi_2 - \varphi_1) + \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \sqrt{2f(\varphi)} d\varphi + U_0(\varphi_2 - \varphi_1 - 2\pi\delta) \quad (9)$$

В уравнении (9) учтено, что растяжению цепи отвечает $h < 0$; $\langle\varphi'\rangle$ считается малой. $U_0(\varphi_2 - \varphi_1)$ — энергия связи, разрыв которой рассматривается. Стационарные состояния находятся, согласно уравнению (9), из уравнений

$$\varphi_2 = -\varphi_1 \quad \sqrt{2f(\varphi_2)} + h + U'_0(2\varphi_2 - 2\pi\delta) = 0 \quad (10)$$

Решение $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ отвечает равновесно деформированному состоянию цепи. Энергия активации разрыва связи равна

$$E_R = 2h\varphi_2 + 2 \int_0^{\varphi_2} \sqrt{2f(\varphi)} d\varphi + U_0(2\varphi_2 - 2\pi\delta),$$

где φ_2 — наименьший положительный корень выражения (10).

При малых h φ_2 слабо зависит от h , и E_R зависят от деформации кристаллита линейно. Если сила взаимодействия между сегментами спадает до 0 на расстояниях порядка межатомного, то энергия активации разрыва цепи $E_R \approx E_R^0 + 2E_a$ (E_R^0 — энергия связи).

В аморфно-кристаллических полимерах описанные в работе эффекты будут маскироваться другими (продергиванием цепей сквозь кристаллиты [4] либо разрушением цепей в аморфных областях). Однако можно указать объект, к которому настоящее рассмотрение применимо непосредственно — это сверхвысокомодульные полимерные волокна [6]. В частности, условие (8) определяет предельную деформацию волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Покровский В. Л., Талапов А. Л. Ж. эксперим. и теор. физ., 1978, т. 75, вып. 3, с. 269.
2. Покровский В. Л., Талапов А. Л. Ж. эксперим. и теор. физ., 1980, т. 78, вып. 1, с. 269.
3. Кособукин В. А., Чевычелов А. Д. Механика полимеров, 1973, № 5, с. 771.
4. Гущина Н. А., Кособукин В. А., Чевычелов А. Д. Физика твердого тела, 1974, т. 16, № 10, с. 3000.
5. Бурков С. Е., Покровский В. Л. Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 32, вып. 4, с. 285.
6. Ultra-High Modulus Polymers / Ed. Ciferri A., Ward I. M. London: Applied Science, 1979.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
16.III.1981

УДК 541.64:547.538.141

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕАКЦИИ МЕЖДУ СОСЕДНИМИ ЗВЕНЬЯМИ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С α -МЕТИЛБЕНЗИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Зайцев Б. А., Цыганкова Т. С., Храмова Г. И.

Известны каталитические реакции циклизации арилалифатических карбоновых кислот [1], ацилирования по Фриделю — Крафтсу стирольных звеньев соседними звеньями метакролеилхлорида или метакриловой кислоты (МАК) в цепях соответствующих сополимеров [2, 3], а также термические реакции элиминирования полиакрилатов [3, 4] и ангидридизации полиметакриловой кислоты (ПМАК) [3—6].

Нами исследованы превращения сополимеров стирола с α -метилбензилметакрилатом (МБМ), поли- α -метилбензилметакрилата (ПМБМ) и модельных соединений (ПМАК, сополимеры стирола и МАК) при $170 < T < 350^\circ$ на воздухе, в инертной среде и в вакууме.

МБМ получен ацилированием α -метилбензилового спирта метакролеилхлоридом [7], n_D^{20} 1,5065. Сополимеры получены радикальной сополимеризацией стирола (M_1) и МБМ (M_2) при 60° в присутствии N,N' -динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК); очищены осаждением толуольных растворов гексаном и высушены лиофильно. Результаты сополимеризации приведены в таблице. Константы сополимеризации, определенные методом «пересекающихся линий» [8], составляют: $r_1 = 0,55 \pm 0,10$; $r_2 = 0,70 \pm 0,10$. ПМБМ получен радикальной полимеризацией МБМ в блоке в присутствии 0,30% перекиси бензоила и 0,35% перекиси дикумила при нагревании по ступенчатому режиму (град/ч): 60/5, 90/5, 140/2, 180/4. ПМАК, сополимеры стирола и МАК и полиметакриловый ангидрид получены радикальной полимеризацией соответствующих мономеров при 60° в присутствии перекиси бензоила. α -Тетрагидронаптан получен окислением тетралина.

ИК-спектры полимеров снимали на спектрофотометре UR-20 в пленках, полученных из растворов в CHCl_3 , и таблетках с КBr¹. Масс-спектры² продуктов пиролиза полимеров снимали на масс-спектрометре марки MX-1320 при динамическом нагревании образцов со скоростью 3–5 град/мин в пиролизной ячейке (ампуле), откаченной до $\sim 10^{-5}$ Па и присоединенной к прямому вводу в масс-спектрометр. Сополимер стирола и МАК содержал 60,7 моль.% звеньев МАК; его состав определен по данным элементного анализа (найдено, %: С 71,35; Н 7,50; вычислено, %: С 71,80; Н 7,35) и потенциометрического титрования групп COOH в сополимере (28,7%).

¹ ИК-спектры снимала Г. В. Любимова.

² Авторы выражают глубокую благодарность Л. А. Шибаеву, Т. М. Булиной и Ю. Н. Сазанову за масс-спектрометрическое исследование полимерных образцов.