

и площади этих зон, что вероятнее всего связано с кристаллизацией растворенных в этой жидкости низкомолекулярных веществ.

Существенно, что полного испарения жидкогообразного вещества не происходит. По-видимому, в состав этого образования входят достаточно высокомолекулярные олигомерные компоненты.

Таким образом, обнаруженные нами морфологические элементы в виде капель и кристалликов, являются вторичными образованиями и никак не связаны с истинной структурой поверхности полимера. Они, однако, реально присутствуют на поверхности полимера, являясь продуктами его разложения под действием электрических разрядов, и оказывают определенное влияние на его поверхностные свойства.

Представленные наблюдения указывают на необходимость особой осторожности при интерпретации морфологических особенностей структуры полимеров и других веществ по электронно-микроскопическим снимкам, полученным с использованием реплик. По-видимому, во всех случаях следует проверять возможность отнесения наблюдавшихся морфологических особенностей на репликах исследуемой поверхности к реально существующей структуре путем промывки реплик в специально подобранных растворителях, что ранее отмечалось также и другими исследователями [5, 6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Журавлева В. Г., Берестнева З. Я. Докл. АН СССР, 1962, т. 144, с. 1089.
2. Калашникова В. Г., Каждан М. В., Берестнева З. Я., Каргин В. А. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 5, с. 906.
3. Богуславский Д. Б., Левит Г. М., Богуславская К. В., Бородушкина Х. Н., Уварова С. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 2560.
4. Семененко Э. И., Иванов А. И., Маркелов М. А., Доброва Н. Б., Смуррова Е. В., Ильина М. Б., Перимов Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т 19, № 6, с. 1336.
5. Чалых А. Е. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М: ИФХ АН СССР, 1975, с. 360.
6. Петрова И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М: ИФХ АН СССР, 1973, с. 146.
7. Одри М. Глоэра. Практические методы в электронной микроскопии. Л.: Машиностроение, 1980, с. 10.
8. Багиров М. А., Малин В. П., Аббасов С. А. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики, Баку: Элм, 1975, с. 60.
9. Ungar G., Grubbt D. T., Keller A. Polymer, 1980, v. 21, N 11, p. 1284.
10. Peterman Y., Gleiter H. Kolloid-Z und Z. für Polymer, 1973, B. 251, N 11, S. 850.
11. Лаврентьев В. В., Садов Б. Д. В кн.: Структура и функция биологических мембран, М.: 1971, с. 282.
12. Яхнин Е. Д., Чадов А. В. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 6, с. 1446.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт комплексных проблем
полиграфии

Поступила в редакцию
25.V.1982

УДК 541.64 : 539.3

ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Казанцева В. В., Кудрявцев Ю. П., Аскадский А. А.,

Сладков А. М., Слонимский Г. Л.

Исследование ползучести полимеров в жидких средах посвящено много работ [1, 2]. Известно, что в жидких средах многие полимеры имеют гораздо большую ползучесть, чем на воздухе.

Особенно актуально исследование ползучести в средах для полимеров медицинского назначения. Полимеры, используемые для имплантации в живом организме, подвергаются одновременному действию как агрессив-

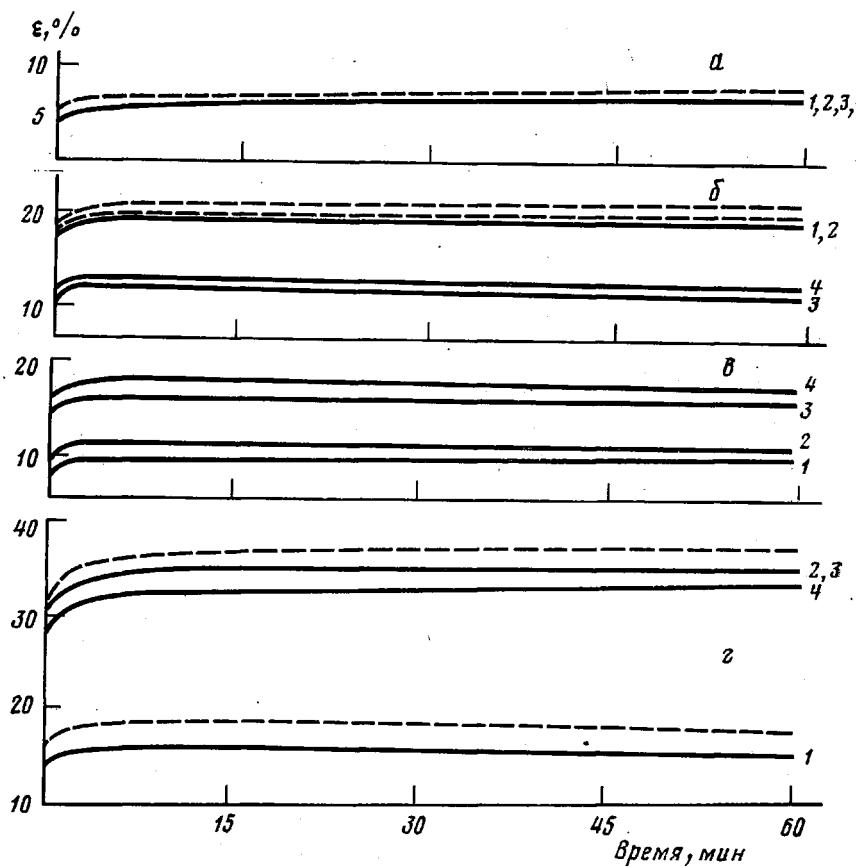


Рис. 1. Кривые ползучести: ПП и ПП+ПВДХ при $P=136$ г на воздухе и в воде при 20° (сплошные линии) и 40° (штриховые линии) (а); ПЭТФ при $P=408$ г (1, 2), 20 (сплошные линии) и 40° (штриховые линии), при $P=136$ г и 20° (3, 4) на воздухе (1, 4) или в воде (2, 3) (б); ПЭТФ+ПВДХ при 20° и $P=136$ (1, 2) и 340 г (3, 4) на воздухе (1, 3) или в воде (2, 4) (в); ПКА при $P=136$ г на воздухе (1), в воде (2), в плазме (3), в 0,9%-ном растворе NaCl в воде (4) при 20° (сплошные линии) и 40° (штриховые линии) (г).

ной среды, так и механического напряжения. В связи с этим представляет интерес исследование ползучести полимеров медицинского назначения в различных средах, имитирующих физиологически активную среду, при действии различных механических напряжений. Среди полимерных материалов медицинского назначения наибольшее применение находят волокна из ПЭТФ и поликарбоамида (ПКА).

В предыдущей работе [3] был исследован процесс ускорения ползучести в жидких средах. В цитируемой работе высказано предположение об определяющем влиянии свободного объема системы полимер — среда на величину предельной деформации ползучести, развивающейся до выхода на участок установившейся ползучести. Эти данные были получены на полимерных пленках. Интересно было проверить, соблюдаются ли полученные закономерности и в случае полимерных волокон.

Для проведения эксперимента были выбраны различные полимерные волокна: ПЭТФ, ПКА, ПП и волокна ПЭТФ и ПП, модифицированные ПВДХ. Поскольку было выдвинуто предположение [3] об определяющем влиянии свободного объема системы на предельную деформацию ползучести полимера, выбранные волокна представляют интерес и с этой точки зрения, так как обладают различной растворимостью в них воды.

Испытания на ползучесть проводили на приборе, обеспечивающем поддержание постоянного напряжения $P=\text{const}$ во время эксперимента [4]. Эксперименты прово-

дили при различных напряжениях и температурах 20 и 40°, поскольку полимеры медицинского назначения применяются в пределах этих температур.

На рис. 1 представлены кривые ползучести различных волокон на воздухе и в жидкких средах. Как видно, различие в величинах предельной деформации ползучести волокон на воздухе и в воде наблюдается лишь для волокон ПКА, растворимость воды в котором наибольшая. Для остальных волокон кривые ползучести в воде и на воздухе практически не различаются. Незначительные различия в величинах предельной деформации ползучести на воздухе и в воде, вероятно, связаны с неоднородностью структуры волокон.

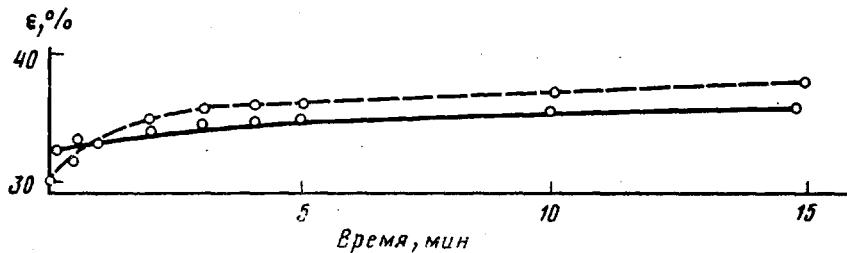


Рис. 2. Сопоставление расчетных кривых ползучести с экспериментальными данными (точки) для ПКА в воде при 20 (сплошные линии) и 40° (штриховые линии)

Кривые ползучести всех исследованных волокон в воде и водном растворе NaCl на участке до выхода на установившуюся ползучесть удовлетворительно описываются суммой двух экспонент

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1}^2 \varepsilon_{\infty,i} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta_i}\right) \right] + \varepsilon_0,$$

где $\varepsilon_{\infty,i}$ — равновесные деформации, ε_0 — начальная деформация, θ_i — времена запаздывания, t — время.

Для доказательства этого был проведен расчет величин деформации ползучести по определенным значениям θ_i и $\varepsilon_{\infty,i}$. Оказалось, что рассчитанные значения $\varepsilon(t)$ хорошо укладываются на экспериментальные кривые в области значений $t > 3$ мин (рис. 2). Расхождения на начальных участках кривых ползучести могут быть связаны с более сложным характером процесса, отличным от простого процесса, описываемого суммой двух экспонент, а также с экспериментальными ошибками, наиболее вероятными в начале процесса.

Проведено сравнение деформационных свойств различных волокон на воздухе и в жидкких средах. Для волокон ПП и ПЭТФ практически не наблюдается различий при испытаниях на воздухе и в жидкких средах. В описанных выше условиях как скорость ползучести, так и величина предельной деформации практически одинаковы. Напротив, для ПКА наблюдается заметное ускорение ползучести в жидкких средах по сравнению с ползучестью на воздухе. Ранее нами была исследована ползучесть в жидкких средах анизотропных пленок на основе ПКА в направлении предварительной ориентации. Для пленок также наблюдается заметное ускорение ползучести в жидкой среде [5]. В этом отношении поведение пленок и волокна ПКА аналогично. Однако участок кривой ползучести пленки до выхода на установившийся процесс описывается одним временем запаздывания, а для волокна из того же полимера — двумя временами. Наличие только одного времени запаздывания в случае пленок свидетельствует об одном простом механизме ползучести.

Различие механического поведения ориентированных волокон и изотропных пленок вызвано различием в физической структуре и в механиз-

мах релаксации, как отмечено в работах [6, 7]. В случае ориентированных систем при достаточной гибкости макромолекул смещение их относительно друг друга крайне затруднено, в то время как движение отдельных частей макромолекулы вполне вероятно. Отсюда при деформации и переходе в новое состояние равновесия спектр времен запаздывания распадается на две резко различные группы (в упрощенном варианте — на два различающихся времени запаздывания). Такой механизм, естественно, сохраняется и при деформации в жидких средах, так как наличие такой среды не приводит к заметной разориентации макромолекул. Сами значения времен запаздывания при этом могут меняться (как это наблюдается в нашем случае), но сохраняются два времени запаздывания. Этим поведение ориентированных волокон в условиях ползучести в жидкой среде отличается от поведения анизотропных пленок в аналогичных условиях.

Влияние воды на скорость релаксационных процессов наблюдается только лишь в случае ее истинного растворения в полимере, которое происходит при определенном для данного полимера так называемом критическом напряжении [3]. Для полимеров, сорбирующих относительно большое количество воды (как, например, ПКА), это критическое напряжение очень низкое, а для полимеров, сорбирующих мало воды (ПП, ПП+ПВДХ, ПЭТФ, ПЭТФ+ПВДХ), такое критическое напряжение не достигается вплоть до разрыва волокна. Естественно, что в анизотропной пленке процесс растворения происходит легче, чем в ориентированном волокне. Поэтому в пленке механизм ползучести, связанный с растворением воды, преобладает, а сам процесс ползучести описывается экспоненциальной функцией с одним временем запаздывания. В волокнах ПКА процесс растворения затруднен и здесь ползучесть описывается суммой двух экспонент. Однако наилучшая растворимость воды в ПКА по сравнению с другими изученными полимерами приводит к увеличению скорости ползучести в жидких средах. В волокнах на основе полимеров, в которых вода не растворяется, она может локализоваться в микропорах, существование которых было показано в работе [6], и не оказывать влияния на процесс ползучести. Кривые ползучести этих волокон в воде описываются суммой двух экспоненциальных функций, что указывает на существование двух механизмов, за счет которых реализуется ползучесть.

В общем случае увеличение ползучести полимеров при контакте с жидкими средами обусловлено действием трех эффектов: адсорбционного, приводящего к снижению поверхностной энергии на границе раздела полимер — среда, абсорбционного, вызывающего уменьшение межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами, и разрыва химических связей в основной полимерной цепи в результате деструкции, вызываемой либо агрессивным действием среды, либо изменением энергии активации разрыва химических связей вследствие изменения окружающей среды. Для исследованных волокон в выбранных условиях экспериментов, как было показано, деструкция не происходит.

Абсорбционный эффект проявляется в случае ползучести ПКА, которая увеличивается в результате проникновения молекул воды в полимер. Добавление NaCl к воде приводит к некоторому снижению деформации ползучести, что связано с уменьшением активности воды. Роль адсорбционного эффекта в данной серии экспериментов невелика, так как ни вода, ни NaCl не снижают величину поверхностной энергии полимера.

Таким образом, проведенное нами исследование показало, что волокна медицинского назначения по способности их противостоять одновременному действию механической нагрузки и агрессивной среды делятся на две группы. К первой группе относятся волокна на основе карбина и ПЭТФ, которые не обнаруживают заметных различий при испытаниях в условиях ползучести на воздухе и в средах. Представителем второй группы волокон является волокно на основе ПКА. Оно обнаруживает заметное различие в деформациях при испытаниях на воздухе и в жидких средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972, с. 93.
2. Синевич Е. А., Рыжков А. А., Бакеев Н. Ф. Пласт. массы, 1978, № 2, с. 23.
3. Рудакова Т. Е., Моисеев Ю. В., Порчхидзе А. Д., Казанцева В. В., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 449.
4. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978.
5. Порчхидзе А. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982.
6. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. В кн.: Вязкость жидкостей и коллоидных систем. М.: Изд-во АН СССР, 1941, т. 1, с. 117.
7. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
2.VIII.1982

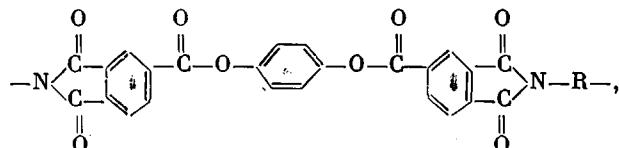
УДК 541.64 : 542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ ПИРИМИДИНОВЫЕ ЦИКЛЫ

*Мамаев В. П., Котон М. М., Боровик В. П.,
Некрасова Е. М., Маричева Т. А., Дергачева Е. Н.,
Сазанов Ю. Н.*

Среди известных в настоящее время термостойких гетероциклических полимеров значительный интерес представляют полиэфиримиды, обладающие ценным комплексом физико-механических свойств. Как было показано ранее [1–3], эти свойства определяются как химическим строением полиэфиримидов, так и особенностями молекулярной и надмолекулярной структуры этих полимеров, подвижностью макропепей, а также внутримолекулярными взаимодействиями функциональных групп. При изучении влияния химического строения ароматических диаминов на строение и свойства полиэфиримидов на примере 2-фенил-4,6-бис-(*n*-аминофенил)пиримидина было замечено, что введение пиримидинового звена в основную цепь полиэфиримидов оказывает существенное влияние на деформационно-прочностные и термические свойства получаемых полимеров [4].

С целью более детального исследования этого явления в настоящей работе изучено влияние различных диаминов пиримидинового ряда на свойства полиэфиримидов, полученных на основе одного и того же диангидрида, а именно диангидрида *n*-фенилен-бис- trimellитата. Общая формула фрагмента цепи



где R — радикал с пиримидиновым циклом. Для синтеза полиэфиримидов использовали диамины

