

должна быть выпуклой кривой, аппроксимируемой в области больших значений x прямой. Экспериментальные данные для ПС [7] во всей изученной области ($x \geq 1930$) и для ПБД [6] при $x > 317$ согласуются с этим выводом (рис. 3). Для ПДМС в указанной области «критических» значений x получено лишь два значения D , что не позволяет судить о виде зависимости $\lg(Dx) = f(1/x)$.

Таким образом, соотношение (2) качественно согласуется с экспериментальными данными о диффузии в расплавах полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чистов С. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2053.
2. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 286.
3. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, с. 39.
4. Gruver J. T., Kraus G. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 2, p. 797.
5. Tanner J. E. Macromolecules, 1971, v. 4, № 6, p. 748.
6. Пестряев Е. М., Скирда В. Д., Маклаков А. И. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 3.
7. Kitagai Y., Watanabe H., Miyasaka K. J. Chem. Engng Japan, 1979, v. 12, № 1, p. 1.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 185.
9. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 209, 213.
10. Klein J., Briscoe B. J. Proc. Roy. Soc. London A, 1979, v. 365, № 1720, p. 53.
11. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
12. Cohen M. H., Turnbull D. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, № 5, p. 1164.
13. Fox T. G., Allen V. R. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, № 2, p. 344.

Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии
элементоорганических соединений

Поступила в редакцию
10.I.1983

УДК 541(64+15):539.3

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА УГЛОВОЙ КОРРЕЛЯЦИИ γ -КВАНТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛЫХ ВОЛОКОН

Зеленев Ю. В., Заславский Б. И., Будницкий Г. А.,
Костров Ю. А., Андреев В. Г.

В настоящее время все больший интерес приобретают исследования процессов проницаемости полимерных материалов, особое место среди которых занимает ПП. Что касается его структуры и свойств в различных термодинамических условиях, то в литературе имеется обширный материал, который не всегда вписывается в рамки существующих моделей и представлений [1–5], в частности, это касается явления образования системы сообщающихся пустот (пор) при одноосном растяжении пленок или волокон.

За исключением традиционных методов исследования проницаемости в литературе отсутствуют сведения по другим независимым методам измерений, позволяющим скоррелировать результаты наблюдаемых изменений со структурой материала. Это в значительной мере обделяет имеющиеся результаты исследований и затрудняет получение наиболее полной информации о происходящих в полимере структурных перестройках.

В связи с этим представляло интерес проведение параллельных исследований деформированных образцов полипропилена методом угловой кор-

реляции γ -квантов [6], впервые применяемым для такого рода исследований, и акустическим методом с целью оценки возможностей позитронного метода и сравнения полученных результатов с газопроницаемостью исследованных образцов.

Исследовали полые волокна из изотактического ПП (завод «Пластмассы», г. Гурьев), полученные на установках для формования термопластических полимеров ВНИИПроекта (НПО «Химволокно», г. Мытищи). Сформованные волокна прогревали при 140° в течение 5 ч. Термообработанные волокна имели степень кристалличности 75%, определенную рентгенографическим методом и обладали эластическим восстановлением $\approx 95\%$ при растяжении на 50% при 20° и относительной влажности 65%.

Проницаемость волокон при их растяжении определяли объемным методом [7], коэффициент газопроницаемости рассчитывали по формуле, приведенной в работе [8].

Исследование волокон методом угловой корреляции γ -квантов проводили на установке с параллельно-щелевой геометрией в интервале углов $\theta = -15^\circ - +15^\circ$ мрад с шагом 0,5 мрад. Регистрацию импульсов осуществляли по схеме быстро-медленных совпадений. Угловое разрешение установки составляло ~ 1 мрад, точность фиксации положения подвижного детектирующего устройства была не хуже 0,02 мрад. Измерения проводили со статистикой, имевшей в пике отсчета корреляционной кривой величину $I_{\max} \geq 10000$. Фон случайных совпадений составлял 0,05% I_{\max} . Волокна наматывали на специальную рамку, позволяющую изменять и фиксировать необходимую степень деформации. Спектры угловой корреляции были получены для исходных волокон и образцов, растянутых на 10, 30, 60 и 100%. Были проведены две серии независимых измерений, показавших полную воспроизводимость спектров.

Измерение скорости упругих волн проводили на установке, описанной в работе [9]. Частота ультразвука составляла 200 кГц. Расчеты скорости проводили по формуле

$$v = \frac{x}{\tau_1 - \tau_0},$$

где x — длина образца, τ_1 — время пробега импульса через образец и линию задержки, τ_0 — время пробега импульса в буферных стержнях.

Погрешность при измерении скорости не превышала 0,5%.

Результаты изменений проницаемости гелия в процессе вытяжки исследуемых образцов приведены на рис. 1. Как следует из приведенных данных, при вытяжке волокон на 5–10% от первоначальной длины их проницаемость возрастает почти на четыре десятичных порядка, что свидетельствует об образовании в стенках волокон системы сообщающихся пустот (пор). Аналогичный факт был обнаружен авторами работы [1] на пленках изотактического ПП.

Многочисленные исследования полимеров методами аннигиляции позитронов выдвинули несколько моделей, описывающих механизмы образования и гибели позитрония [10]. Согласно представлениям, развиваемым в работе [11], а также на основе модели «свободного объема», предложенной Брандтом [12], следовало ожидать изменения интенсивности узкой компоненты корреляционной кривой I_N . Возрастание числа полостей «свободного объема», в которых локализуется позитроний, в рамках моделей, обсуждаемых в работах [11, 12], должно привести к увеличению параметра I_N . На рис. 2 приведены нормированные на одинаковую площадь спектры угловой корреляции γ -квантов вытянутых ПП-волокон. Среднеквадратичная погрешность измерения каждой точки экспериментальной кривой не превышает ее размеры. Видно, что чувствительной к воздействию односторонней вытяжки является область малых углов (узкая часть), в то время как в области больших углов $\theta > 2$ мрад спектры практически совпадают. Этого и следовало ожидать, так как широкая компонента углового распределения отвечает импульсному распределению валентных электронов, изменение которого в исследуемом диапазоне деформаций маловероятно, поэтому ее полуширину $\Gamma_b = (9,7 \pm 0,1)$ мрад при разделении спектров фиксировали. На рис. 3 приведены графики зависимости интенсивности и полуширины Γ_N узкого компонента. Параметры I_N и Γ_N

были получены разделением экспериментальных спектров на две кривые гауссова распределения. Разделение проводили методом наименьших квадратов по программе PAACFIT [13]. Среднее значение параметра, характеризующего степень подгонки описанного двумя гауссовыми кривыми экспериментального спектра, составляло величину ≈ 5 при ожидаемом значении с учетом среднеквадратичной погрешности порядка 1. Это может свидетельствовать о том, что форма экспериментальных кривых не совпадает с кривой Гаусса, а также о наличии дополнительных механизмов

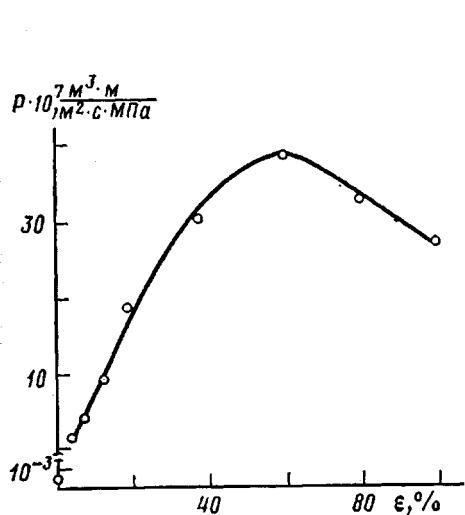


Рис. 1

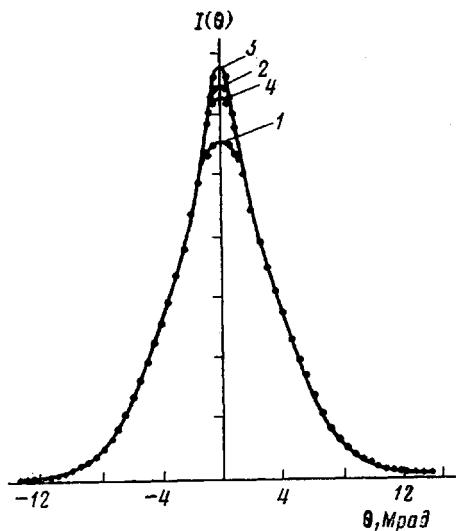


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента проницаемости P от деформации полых волокон
 Рис. 2. Спектры угловой корреляции исходных (1) и растянутых на 30 (2), 60 (3) и 100% (4) волокон

взаимодействия позитрона и позитрония, требующих описания спектров более чем двумя гауссианами.

Из рис. 3 видно, что характер изменения интенсивности I_N аналогичен характеру изменения коэффициента проницаемости P (рис. 1), а уменьшение I_N может свидетельствовать об увеличении размеров полостей «свободного объема». Согласно данным Самуэлса [4], проводившего исследования волокон ПП в условиях, аналогичных нашим, процесс образования и развития пор достигает максимума при $\epsilon \approx 60\%$ и заканчивается, когда количество последних составляет 30% объема образца при 100%-ном растяжении. Образование пор в работе [4] связывается с раздвижением кристаллических ламелей друг относительно друга. Наряду с этим в области деформации $\epsilon = 0-60\%$ отмечается возрастание функции ориентации c -осей кристаллов f_c и молекулярных цепей в аморфных областях полимера f_a .

Увеличение функции ориентации f_c и f_a должно привести к возрастанию скорости распространения упругих волн в области деформаций $\epsilon = 0-60\%$. Однако наблюдаемое уменьшение величины v (рис. 4) с минимумом в области $\epsilon = 40-60\%$ может свидетельствовать о том, что процессы образования микро- и макрополостей являются преобладающими, а в области $\epsilon = 60\%$ они практически завершаются. Об этом свидетельствуют также данные работы [14], где при $\epsilon = 60\%$ реализовалась максимальная величина удельной поверхности, которая при дальнейшем увеличении ϵ оставалась практически постоянной.

Характер изменения величин P , I_N , Γ_N и v становится объяснимым, если предположить, что оси цепей макромолекул аморфной области в исходном недеформированном образце расположены преимущественно перпендикулярно оси волокон.

Деформация волокон ПП сопровождается раздвижением ламелей и соответствующим увеличением размеров аморфной части.

Последнюю можно представить в виде модели упругой пружины, деформация которой сопровождается увеличением расстояния между витками в результате чего происходит образование системы проходных каналов

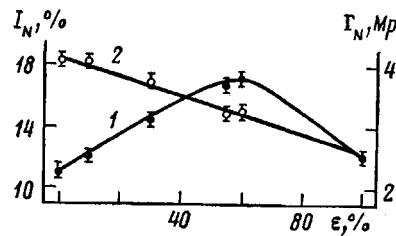


Рис. 3

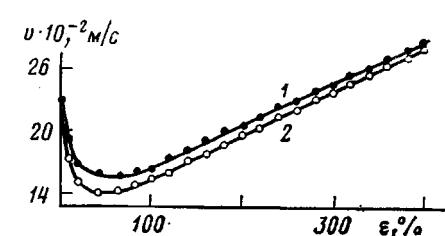


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости интенсивности (1) и полуширины (2) узкой компоненты от ϵ

Рис. 4. Зависимости скорости распространения ультразвука от ϵ при скорости деформации 3 (1) и 40 %/мин (2)

(пор). Одновременно происходят вращение кристаллических ламелей и поворот осей цепей макромолекул в аморфной области, которые при $\epsilon = -40\text{--}60\%$ практически полностью оказываются ориентированными вдоль оси волокна.

При дальнейшем увеличении деформации ($\epsilon > 60\%$) происходит возрастание функции ориентации цепей макромолекул аморфной области и их уплотнение вплоть до момента разрыва, когда напряжение цепей молекул высокоориентированного каркаса оказывается критическим. Такой характер перестройки должен сопровождаться возрастанием скорости v и частичным уменьшением параметров P и I_N , что следует из данных рис. 1, 3, 4.

Исследуемые волокна сохраняют упругость при $\epsilon = 50\%$, это свидетельствует о том, что аморфные области обладают свойствами упругой пружины. Отсутствие необратимых изменений в структуре ПП при циклических деформациях, отмеченное в работе [15], также свидетельствует в пользу высказываемых предположений.

Согласно данным работы [16], образование пор происходит вследствие разрыва связывающих макромолекул у концов микрофибрилл, ибо идеально упакованная микрофибрilla прочнее, чем отдельные кристаллические блоки, из которых она состоит. Однако разрывы проходных цепей не должны приводить к высокому упругому восстановлению волокон и объяснять этим характер изменения величин P , I_N , v в области $\epsilon > 60\%$.

Авторы благодарят В. П. Шантаровича, Л. Г. Аравина и И. П. Сапрыкина за содействие в выполнении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schimizu J., Akabane H., Tanioka A., Migasaka K., Ischikawa K. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 9, p. 1945.
2. Марухин В. А., Мясникова А. П. Надмолекулярная структура полимеров. М.: Химия, 1977, с. 138.
3. Peterlin A. Internat. J. Polymer Mater., 1980, v. 8, № 4, p. 285.
4. Samuels R. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 4, p. 535.
5. Cannon S. L., McKenna G. B., Statton W. O. J. Polymer Sci. Macromol. Rev., 1976, v. 11, № 2, p. 209.

6. Зеленев Ю. В., Филиппев А. И. Приборы и техника эксперимента, 1976, № 1, с. 51; Физика твердого тела, 1976, т. 18, № 5, с. 1368.
7. Андреев В. Г., Матросович М. Н., Костров Ю. А. В кн.: Тез. докл. III Всес. конф. по мембранным методам разделения смесей. Владимир: ВНИИСС, 1981, ч. 2, с. 12.
8. Капанин В. В., Прилипов В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 718.
9. Зеленев Ю. В., Глухов В. А. Заводск. лаб., 1981, № 9, с. 71.
10. Гольданский В. И. Физическая химия позитрона и позитрония. М.: Наука, 1968, с. 287.
11. Бартенев Г. М., Бучихин А. Н., Гольданский В. И., Цыганов А. Д. Докл. АН ССР, 1974, т. 217, № 3, с. 536.
12. Brandt W., Berko S., Walker W. Phys. Rev., 1960, v. 120, № 4, p. 1289.
13. Kirkegaard P., Eldrup M., Mogensen O. E., Pedersen N. J. J. Computer Phys. Commun., 1981, v. 23, № 3, p. 307.
14. Quynn R. G., Brody H. J. Macromol. Sci. Phys., 1971, B5, № 4, S. 721.
15. Shinosaki D. M., Sargent C. M. J Mater Sci., 1980, v. 15, № 4, p. 1054.
16. Peterlin A. Internat. J. Facture, 1975, v. 11, № 5, p. 761.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
5.II.1983

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

УДК 541.64 : 543.422.4

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Барашков Н. Н., Рыжакова Н. В., Нурмухаметов Р. Н.

Ароматические полиамиды благодаря таким свойствам, как высокая прочность, пленко- и волокнообразующая способность, термостойкость, устойчивость к органическим растворителям, находят широкое применение в различных областях техники. В последнее время возрос интерес к окрашенным полиамидам. В литературе описаны окрашенные и флуоресцирующие ароматические полиамиды, полученные из мономерных диаминов, представляющих собой флуоресцентные красители [1]. Перспективное направление получения окрашенных и флуоресцирующих полимеров — метод структурной модификации. Этот метод достаточно широко применяют при синтезе окрашенных полиэфиров [2, 3] и алифатических полиамидов [4, 5]. В то же время для ароматических полиамидов его возможности мало изучены [6].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию спектрально-люминесцентных свойств ароматических полиамидов ряда полиизофталамидов, структурно-модифицированных введением в цепь люминофорных акридиновых, стильбеновых и дифенилоксадиазольных групп

