

85 и 35% от исходного значения  $\eta_{ig}$ . Полиамид, не содержащий люминофорных групп, в этих условиях сохраняет 61% от начальной величины  $\eta_{ig}$ . Одним из возможных объяснений защитного действия люминофорных фрагментов следует признать то, что энергия возбуждения макромолекул переносится на эти фрагменты, обладающие низколежащими  $S_1$ -уровнями, и высвечивается в виде флуоресценции  $S_1 \rightarrow S_0$ . Этот защитный механизм не может реализоваться в дифенилоксациазольном полиамиде, где  $S_1$ -уровни расположены слишком высоко.

В заключение авторы благодарят Е. А. Лукьянца за образцы 2,5-бис-(4-аминофенил)-1,3-оксациазола, предоставленные для исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Uno A., Kondo T. Polymer J., 1974, v. 6, № 4, p. 267.
2. Литвиненко Л. М., Маслош В. З., Гончарова Е. М., Семененко С. В., Белобров А. Г. Укр. хим. ж., 1980, т. 46, № 21, с. 1176.
3. Виноградова С. В., Антонова-Антипова И. П. В кн.: Прогресс полимерной науки. М.: Наука, 1969, с. 375.
4. Быков А. Н., Ермолаева Е. А., Кириллова Т. М., Пайкачев Ю. С. Изв. высш. учебн. заведений. Сер. Хим. и хим. технология, 1967, т. 10, № 8, с. 930.
5. Shiba M., Hiratasu H. Polymer J., 1973, v. 4, № 4, p. 566.
6. Барашков Н. Н., Семенова Л. И. В кн.: Тез. докл. IV Республиканск. конф. молодых ученых-химиков. Таллин, 1981, с. 58.
7. Барашков Н. Н., Телешов Э. Н., Праведников А. Н., Шалыгин Г. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1830.
8. Васильева И. В., Телешов Э. Н., Ярош В. Н., Берендяев В. И., Вознесенская Н. Н., Котов Б. В., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 10, с. 779.
9. Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.-Л.: Изд-во техн.-теорет. лит., 1951, с. 251.

Научно-исследовательский  
физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
17.II.1983

УДК 541.64 : 539(2+3)

#### ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

*Аверкин Б. А., Володин В. П., Костерина Г. Н.,  
Степанов А. Б.*

Известно, что аморфно-кристаллические полимеры ведут себя как нелинейные наследственные среды. Основными причинами этого считают ангармонизм потенциала межмолекулярного взаимодействия, гетерогенность структуры, экспоненциальную зависимость скорости (частоты) молекулярных движений от напряжения. Последняя причина наиболее часто привлекается различными авторами для интерпретации полученных результатов, когда описание деформационного поведения материала не удается провести в рамках линейной теории наследственной упругости.

Однако в противоречии с этим находятся экспериментальные данные, показывающие, что диаграммы релаксации, полученные после растяжения до различных деформаций за один и тот же временной интервал, подобны [1] в отличие от диаграмм предшествующего растяжения [2].

Это означает, что в области одних и тех же деформаций и напряжений изохроны релаксации напряжения подобны, а изохроны предшествующего

растяжения нет. Таким образом, одни и те же напряжения влияют на времена релаксации по-разному при фиксированной и переменной деформации. Последнее не может быть объяснено в рамках одной лишь термофлуктуационной теории. В пользу сказанного свидетельствуют также принципиально различные зависимости форм диаграмм растяжения от температуры и скорости растяжения. Диаграммы растяжения ПЭ при различных скоростях подобны [2], а при различных температурах подобия нет [3].

В литературе мы не встретили описания способов, позволяющих экспериментально разграничить, где и на каком этапе деформирования та или другая причина нелинейности играет определяющую роль. Но это можно сделать, так как «наследственная» нелинейность, связанная с термофлуктуационной природой релаксационных процессов, существенно отличается от «упругой» нелинейности, обусловленной заторможенной линейной внутренней вязкостью. Первая из них проявляется только при больших изменениях напряжения независимо от величины сопутствующих изменений деформации, вторая, наоборот, лишь при больших изменениях деформации независимо от сопутствующих напряжений. Следовательно, в процессе, в котором одна из величин (напряжение  $\sigma$  или деформация  $\epsilon$ ) изменялась бы сильно, а другая незначительно, должна проявиться нелинейность, связанная только с величиной, изменяющейся значительно, так как по отношению к другой процесс должен быть принудительно линеаризован.

Для достижения указанной цели полностью подходит опыт по гармоническому деформированию с малыми амплитудами и высокими скоростями (частотами), следовательно, большими изменениями напряжения. Такой эксперимент обладает большой чувствительностью к нелинейности, которая с высокой точностью оценивается по величине коэффициента нелинейных искажений, измеряемого простыми методами, применяемыми, например, в радиотехнике. Типичный результат подобного эксперимента приведен на рис. 1 и в координатах  $\sigma - \epsilon$  представляет собой правильный эллипс. Значит, несмотря на изменения напряжений в 10–20 раз, а также при напряжениях, достигающих предела текучести, «наследственная» нелинейность отсутствует. Таким образом из указанных в начале причин остаются те, которые связаны с «упругой» нелинейностью: ангармонизмом межмолекулярного взаимодействия или гетерогенностью структуры.

Эти две причины также разделимы экспериментально. Действительно, аморфно-кристаллический полимер можно рассматривать как двухфазный композит. Тогда образец исследуемого материала следует характеризовать «эффективными» значениями таких величин, как поперечное сечение, длина, напряжение, относительная деформация. Для композиционного материала, на деформационное поведение которого ангармонизм межмолекулярного взаимодействия не оказывает существенного влияния, открывается принципиальная возможность скомпенсировать нелинейные эффекты. Это можно сделать так же, как при «геометрической» нелинейности [4], возникающей из-за изменения площади поперечного сечения образца и компенсируемой в процессе одноосной ползучести при постоянном растягивающем напряжении снижением нагрузки пропорционально уменьшению площади поперечного сечения образца. Нужно лишь, чтобы уменьшение растягивающего усилия было рассчитано на «эффективное» значение длины образца  $l_{\phi}$ . То, что заранее неизвестно значение этой «эффективной» длины, также не является принципиальной трудностью, так как она может быть найдена из серии опытов по естественному критерию — линейной изохроне.

Такие эксперименты были поставлены. Для характеристики каждого из опытов при таком экспериментальном поиске  $l_{\phi}$  удобно ввести параметр  $B = l/l_0$  [5], выражющий отношение начальной длины испытуемого образца  $l$  к предполагаемому значению его эффективной длины, задаваемой испытательному устройству  $l_0$ . Образно говоря, мы «обманываем» установ-



