

О ВЛИЯНИИ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ОГРАНИЧЕНИЙ НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Ремеев И. С., Ельяшевич А. М.

Между классической теорией высокозластичности и опытом наблюдаются расхождения при описании зависимостей напряжения от деформации [1, 2]. В последнее время в качестве вероятной причины этих расхождений выдвигаются не учитываемые в классической теории топологические ограничения, обусловленные взаимной непроницаемостью цепей сетки [1, 3–6]. Однако до сих пор не было проведено расчета для реалистичной модели сетки, который позволил бы проверить это предположение.

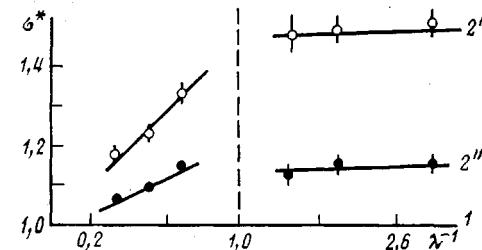
Нами разработан вариант метода Монте-Карло [7, 8], позволяющий моделировать на ЭВМ деформационные свойства полимерных сеток с учетом топологических ограничений. Сохранение заданного топологического состояния обеспечивается запретом пересечений контуров субцепей при построении статистического *NVT*-ансамбля конформаций узлов сетки путем случайного изменения их координат.

На рисунке показаны результаты расчетов напряжения σ для полимерной сетки, моделируемой двумя вложенными друг в друга регулярными сетками тетраэдрической структуры с периодическими граничными условиями (общее число узлов в основной ячейке равно 432).

В области растяжения ($\lambda^{-1} < 1$) результаты хорошо описываются уравнением Муни – Ривлина $\sigma^* = C_1^* + C_2^* \cdot \lambda^{-1}$, где $C_1^* = 1$, $C_2^* = 0,5$ для ненабухших сеток. При сжатии ($\lambda^{-1} > 1$) σ^* остается практически постоянной. При набухании сетки расхождения между значениями σ , полученными согласно проделанному расчету и по фантомной модели, постепенно уменьшаются.

Таким образом, введение в фантомную модель сетки представления о взаимной непересекаемости цепей оказывается достаточным для того, чтобы получить отклонения зависимостей напряжения от предсказаний классической теории фантомных сеток, по порядку величины и характеру зависимостей от различных типов деформаций совпадающие с наблюдаемыми на опыте [2].

При исследовании свойств сеток с различными топологическими состояниями получился неожиданный результат — указанные отклонения практически одинаковы как для сеток без захваченных зацеплений, так и с ними. Возможно, что такое совпадение характерно только для сеток исследованного типа.



Зависимости σ^* от λ^{-1} при одноосной изотермической деформации, происходящей с сохранением объема, для классической теории в фантомном приближении (1) и модели сухой (2') и набухшей сетки (2'') с топологическими ограничениями, прочитанной на ЭВМ

ЛИТЕРАТУРА

1. Присс Л. С. Теория высокозластичности. Состояние и тенденции ее дальнейшего развития. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1981. 43 с.
2. Mark J. E. Rubb. Chem. Technol., 1975, v. 48, № 3, p. 495.
3. Ronca G., Allegra G. J. Chem. Phys., 1975, v. 63, № 11, p. 4990.
4. Flory P. J. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, № 12, p. 5720.
5. Marrucci G. Macromolecules, 1981, v. 14, № 2, p. 434.
6. Iwata K. J. Chem. Phys., 1982, v. 76, № 12, p. 6375.
7. Ладыжинский Б. Я., Ремеев И. С., Ельяшевич А. М. В кн.: Матер. II Всесоюз. со-

- вещ. «Математические методы для исследования полимеров». Пущино: НЦБИ АН СССР, 1982, с. 99.
8. Ремеев И. С., Ельяшевич А. М. В кн.: Тез. докл. Математические методы для исследования полимеров. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1983, с. 23.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.II.1984

УДК 541.64:542.913.546.221

МЕХАНИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛИХЛОРНАФТАЛИНОВ С СУЛЬФИДОМ НАТРИЯ

Анненкова В. З., Антоник Л. М., Халиуллин А. К.,
Горбань Н. А., Воронков М. Г.

Поликонденсация галогенаренов с сульфидами щелочных металлов — наиболее важное направление синтеза полиариленсульфидов, обладающих комплексом практически полезных свойств. Промышленный способ получения полифениленсульфида (полимера этого класса) основан на поликонденсации 1,4-дихлорбензола (ДХБ) с Na_2S [1, 2]. Однако механизм поликонденсации галогенаренов с сульфидами щелочных металлов до настоящего времени исследован недостаточно, а литературные данные, относящиеся к этому вопросу, носят отрывочный и противоречивый характер [3, 4].

Цель настоящей работы — изучение механизма поликонденсации полихлорнафталинов с сульфидом натрия.

В исследованиях использованы хроматографически чистый октахлорнафталин (ОХН) и промышленный продукт галовакс (ХН) с содержанием Cl 56,3% (эмпирическая формула $\text{C}_{10}\text{H}_{3,5}\text{Cl}_{4,5}$), представляющий собой смесь изомерных хлорированных нафталинов [5]. $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ очищали перекристаллизацией, N-метил-2-пирролидон (МП) — многократной вакуумной перегонкой. Электронные спектры получены на спектрометре «Spekord UV-VIS», $[\text{OХН}] = 4,06 \cdot 10^{-4}$, $[\text{XН}] = 4,14 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Спектры ЭПР смеси ОХН — Na_2S снимали непосредственно в ячейке спектрометра РЭ-1307 (вакуум 1,33 Па) в растворе МП, $[\text{OХН}] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; в качестве спиновой ловушки использовали 2,3,5,6-тетраметилнитрозобензол. Спектры наведенного поглощения системы ОХН — диэтиланилин получены на установке наносекундного лазерного фотовозбуждения [6]. Группировки — S—S — в продуктах поликонденсации определяли по методике [7]. Масс-спектры продуктов поликонденсации получены на приборе МХ-1303.

Ранее мы допускали возможность протекания поликонденсации полихлорнафталинов (ПХН) с Na_2S по ионному механизму [8]. Однако полученные впоследствии результаты привели к необходимости более критического отношения к этому положению. При исследовании поликонденсации отмечалось, что в первые минуты процесса достигается практически максимальное для данных условий превращение мономера, причем в состав продуктов входило до 90% всей серы, взятой в реакцию [9]. В олигомерных продуктах были обнаружены связи —S—S— (от 6 до 1,5%), образование которых как в нашем случае, так и в работе [4] обусловлено односторонним окислением сернистых анионов нуклеофилы и рекомбинацией образующихся радикалов. Отмеченная способность реализуется и в процессе растворения Na_2S в МП, где в присутствии кислорода воздуха анионы сульфида превращаются в полисульфидные анион-радикалы [10].

Для исследования процесса электронного переноса использовали метод УФ-спектроскопии на примере поликонденсации ОХН, при добавлении которого к раствору Na_2S в МП мгновенно наблюдалось развитие оранжево-красного окрашивания. В УФ-спектрах отмечалось появление двух новых полос поглощения $\lambda_{\max} = 408$ и 515 нм, интенсивность которых изменялась экстремально (рис. 1). Полученные результаты свидетельствуют об образовании комплекса с переносом заряда (КПЗ). При этом полоса с $\lambda_{\max} = 408$ нм была отнесена к полосе переноса заряда (ППЗ), а полоса $\lambda_{\max} = 515$ нм, согласно данным флем-фотолиза, к анион-радикалам ОХН. При-