

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пармон В. Н., Кокорин А. И., Жидомиров Г. М. Стабильные бирадикалы. М.: Наука, 1980, с. 227.
2. Вассерман А. М., Александрова Т. А., Кирш Ю. Э. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 275.
3. Торопцева А. М., Белогородская Л. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, с. 311.
4. Chow C. D. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 6, p. 1619.
5. Кулаков А. В., Лихтенштейн Г. И., Розанцев Э. Г., Сускина В. И., Шапиро А. Б. Биофизика, 1972, т. 17, № 1, с. 42.
6. Kornblum N., Pinnick H. W. J. Organ. Chem., 1972, v. 37, № 12, p. 2050.
7. Анциферова Л. И., Вассерман А. М., Иванова А. М., Лившиц В. А., Наземец Н. С. Атлас спектров ЭПР-спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977, с. 6.
8. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968, с. 467.
9. Шелехов Н. С., Краковяк М. Г., Кленин С. И., Лашков Г. И., Козел С. П., Скорогодов С. С. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1586.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию

26.1.1986

Институт нефтехимического синтеза  
чм. А. В. Топчиева АН СССР

УДК 541.64:539.3

## ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЗМА РАЗРУШЕНИЯ ПО СТРУКТУРНЫМ НАПРАВЛЕНИЯМ У ОРИЕНТИРОВАННОГО НЕОДНОРОДНОГО ПОЛИМЕРА

Иванов Ю. М.

У ориентированного неоднородного полимера, моделируемого древесиной с ее сильно анизотропной целлюлозной компонентой и аморфной лигноуглеводной матрицей, обнаружено резкое снижение долговечности (наряду с обычным уменьшением прочностного показателя) при длительном растяжении перпендикулярно главной оси анизотропии по сравнению с действием одинакового по относительной величине напряжения параллельно этой оси. Наглядно иллюстрировать это явление можно графиком напряжение  $\sigma$  — логарифм долговечности  $\lg t$ , на котором приведены результаты испытаний древесины под действием различных напряжений, в том числе растягивающих параллельно главной оси анизотропии (вдоль волокон, рисунок, прямая I) и при растяжении перпендикулярно этой оси (поперек волокон, прямая II)<sup>1</sup>. Если при  $\sigma_0$  долговечность для напряжений вдоль волокон  $t_0$  равна, например, 15 годам ( $\lg t_0 = 8,7$ ), то  $t_0$  поперек волокон составляет всего только 34 ч ( $\lg t_0 = 5,1$ ), на ~3,5 порядка короче.

Таким образом, у ориентированного неоднородного полимера могут изменяться по структурным направлениям не только прочностные показатели, но и долговечность. Обнаруженная своеобразная анизотропия долговечности обусловлена, очевидно, изменением кинетических параметров процесса разрушения полимера по структурным направлениям, поскольку величины отрезков  $\lg A$  и  $\lg A'$  (рисунок), отсекаемых прямыми I и II на оси абсцисс, зависят при  $T=\text{const}$  от  $U_0$  и  $\lg \tau_0$  [7]

$$\lg A = \frac{U_0}{2,3 RT} + \lg \tau_0, \quad (1)$$

<sup>1</sup> На рисунке напряжения представлены в процентах к величине  $\sigma_{\max}$ . Прямые I и II проведены здесь с доверительными интервалами ( $\pm 2,0 - \pm 5,6$ ) (I) и  $\pm 6,8\%$  (II).

где  $U_0$  — начальная энергия активации процесса разрушения;  $\tau_0$  — период колебаний атомов;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура, К.

Значение  $\lg A$  для растяжения вдоль волокон (при  $T=293$  К) равно  $\sim 17$ , чему соответствует величина  $U_0=170$  кДж/моль при  $\lg \tau=-13$  [8]. Впервые отрезок оси абсцисс  $\lg A$  на графике  $\sigma-\lg t$  использовали для определения энергии активации  $U_0$  Журков и Абасов [9] и получили  $U_0=168$  кДж/моль при  $\lg \tau_0=-13$ . Практическое совпадение значений  $U_0$  для древесины [8] и гидратцеллюлозы [9] показывает, что разрушение древесины при растяжении вдоль волокон обусловлено разрывами химических связей целлюлозы [8]. Уменьшение отрезка  $\lg A'$  для растяжения поперек волокон до 60% от величины  $\lg A$  при растяжении вдоль

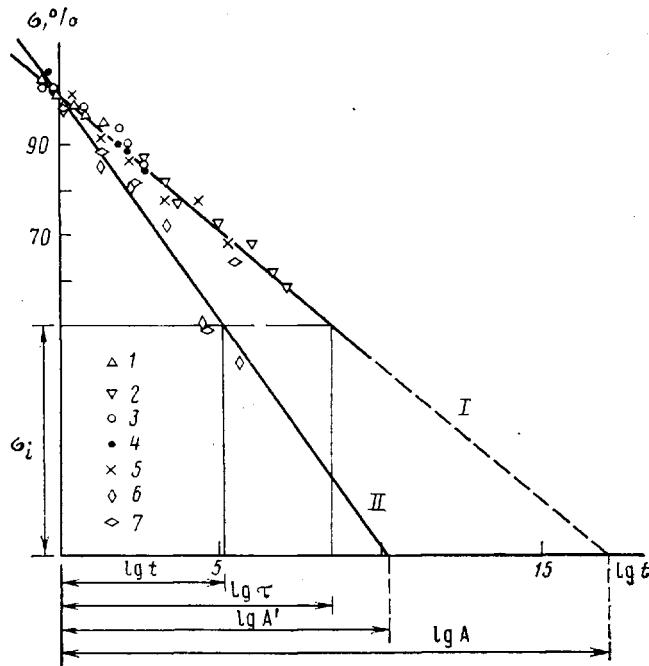


График долговечности древесины. I — средняя прямая  $\lg t(\sigma)$  при действии различных напряжений вдоль волокон: 1 — растяжение лиственницы (влажность  $w=14,7\%$ ) [1]; 2 — изгиб дугласовой пихты ( $w=12\%$ ) [2]; 3, 4 — сжатие сосны ( $w=15$  и  $30\%$ ) [3]; 5 — сдвиг при кручении трубчатых образцов дугласовой пихты ( $w=10-12\%$ ) [4]; II — средняя прямая при растяжении поперек волокон дугласовой пихты ( $w=10-12\%$ ); 6 — чистая и 7 — с пороками [5, 6]. Прямая II должна быть штриховой

свидетельствует о качественных изменениях процесса разрушения данного полимера при переходе от направления максимальной прочности к направлению минимальной.

В приведенных данных испытаний на растяжение поперек волокон (рисунок, прямая II) содержание в древесине пластификатора (связанной влаги) составляло  $w \approx 10-12\%$  [5]. Не проявляется ли здесь гидролитический механизм разрушения [10]? Как было показано ранее [8], при растяжении древесины вдоль волокон этот механизм не наблюдается. С целью выяснения механизма разрушения при растяжении древесины поперек волокон следует взять данные опытов с абсолютно сухой ( $w=0$ ) древесиной. Результаты испытания образцов (в форме лопаток) древесины сосны в тангенциальном направлении при 323 и 373 К (по 12 образцов на точку) с содержанием связанной влаги  $w=0$  приведены в работе [11]. Поскольку у ориентированных полимеров в случае их молекулярной пластификации [12], структурно чувствительный коэффициент  $\gamma$  не постоянный [8, 13], в то время как у непластифицированных ( $w=0$ )

наблюдается линейная зависимость  $\sigma_{\text{вр}}(T)$  и, следовательно,  $\gamma=\text{const}$ , то можем при  $w=0$ , выразив  $\gamma$  в виде [7]

$$\gamma_i = \frac{U_0 - 2,3 RT_i (\lg t' - \lg \tau_0)}{\sigma_i}, \quad (2)$$

приравнять  $\gamma_1=\gamma_2$  для двух пар значений  $T_1, \sigma_1$  и  $T_2, \sigma_2$  [11] и найти энергию активации

$$U_0 = 2,3R(\lg t' - \lg \tau_0) \frac{T_1\sigma_2 - T_2\sigma_1}{\sigma_2 - \sigma_1} \quad (3)$$

В уравнении (3)  $\lg t'=2,04$  – логарифм средней долговечности при кратковременных испытаниях величины  $\sigma_1=3,7$  и  $\sigma_2=1,9$  МПа, соответствующие значениям  $T_1=323$  и  $T_2=373$  К, являются ординатами проведенной по двум точкам средней прямой  $\sigma_{\text{вр}}(T)$  при среднеквадратичном отклонении  $\pm 9,3\%$ . В уравнении (1)  $\lg A' = -10,2 \pm 0,7$ ;  $T=300$  К, число образцов на точку 11–15.

Для сравнения значений  $U'_0$  при растяжении древесины поперек волокон в рассматриваемых случаях  $w \neq 0$  и  $w=0$  можем подставить в выражения (1) и (3) одну и ту же (пока неизвестную) величину  $\lg \tau_0$ , например,  $-13$  (как при растяжении вдоль волокон). В таком случае получим условные величины из уравнения (1)  $U'_0=132,6 \pm 4,0$  и из уравнения (3)  $U'_0=126,9 \pm 6,2$  кДж/моль. Во втором случае при  $w=0$  средняя величина  $U'_0$  получилась даже ниже на  $(5,7/132,6) \cdot 100 \approx 4,3\%$  при разнице в пределах точности. Таким образом, гидролитический механизм разрушения древесины и при растяжении поперек волокон не реализуется.

Изменение процесса разрушения при переходе от растяжения древесины вдоль волокон к растяжению поперек, проявляющееся в существенном уменьшении величины отрезка  $\lg A$ , является результатом разрыва связей с меньшей энергией. Если предположить, что при этом разрываются те же физические связи, которые определяют развитие в древесине вынужденных эластических деформаций [14], то при подстановке в выражение (1) значений  $U'_0 \approx E_0 \approx 117$  кДж/моль и  $\lg \tau_0 \approx \frac{1}{\lg \epsilon_0} \approx -9$  получим

(при 300 К) для отрезка  $\lg A'$  грубо приближенное значение 11,4, близкое к опытному 10,2 (рисунок, прямая II).

Результаты проведенного анализа показывают, что в основе обнаруженного значительного сокращения долговечности при переходе от растяжения древесины вдоль к растяжению поперек главной оси анизотропии лежит происходящее при этом изменение самого механизма разрушения в виде смены разрывов химических связей разрывами связей меньшей энергии, по-видимому, физических. Значительное укорочение времени до разрушения в направлении минимальной прочности, являющееся признаком указанных изменений процесса разрушения, заслуживает серьезного внимания, поскольку может существенно ограничить ресурс работоспособности ориентированного неоднородного полимера. В связи с этим исходные для практических применений экспериментальные данные об анизотропии таких материалов должны кроме прочности включать опытную проверку долговечности. Хотя и прежде в отдельных работах неоднократно получали уменьшенные величины  $\lg A$ , но этому не придавалось принципиального значения: в поле зрения были только соотношения напряжений по структурным направлениям, в результате недоподчтывалось соответствующее этому весьма сильное сокращение долговечности. Но в условиях длительного действия нагрузки именно долговечность, а не пониженная величина прочностного показателя, как обычно полагают, является главным фактором, решающим на практике вопрос об использовании материала.

Исходя из изложенного, можно применять кинетическую концепцию прочности как метод объективной оценки практической пригодности ориентированных неоднородных полимеров, поскольку данные об их ани-

зотропии прочности для этой цели не достаточны. Для обнаружения указанного изменения долговечности при разных видах напряженного состояния следует определить соответствующие кинетические параметры процесса разрушения (или величины  $\lg A$ ) и при различиях в их значениях по структурным направлениям установить продолжительность работы материала до его разрушения, прежде всего в направлении наименьшей прочности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Перелыгин Л. М. Завод. лаб., 1938, т. 7, № 1, с. 78.
2. Wood L. W. Report Forest Prod. Lab. Dept. Agr. US, № 1916, Madison, 1951. 10 р.
3. Любашук М. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Минск: Белорус. политех. ин-т, 1950. 316 с.
4. Madsen B. Forest Prod. J., 1975, v. 25, № 10, p. 49.
5. Madsen B. Forest Prod. J. 1975, v. 25, № 8, p. 48.
6. Иванов Ю. М. Изв. вузов. Лесн. журн., 1978, № 1, с. 77.
7. Журков С. Н. Вестн. АН СССР, 1957, № 11, с. 78.
8. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 189.
9. Журков С. Н., Абасов С. А. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 450.
10. Берштейн В. А., Егорова Л. М. Механика полимеров, 1977, № 5, с. 854.
11. Бычих М. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: Ленинград. лесотех. академия, 1963. 219 с.
12. Козлов П. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 5, с. 660.
13. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 119.
14. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 6, с. 425.

Центральный научно-исследовательский  
институт строительных конструкций  
им. В. А. Кучеренко

Поступила в редакцию  
27.I.1986

УДК 541.64:539.199

#### ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ

Ашиткова Н. С., Черняковский Ф. П., Щапов А. Н.

Поглощение света растворами ароматических молекул в определенных условиях приводит к так называемому локальному нагреву — повышению температуры поглащающего центра [1]. Поглащающий центр включает в себя саму молекулу, поглотившую свет, и ближайшее ее окружение. В результате локального нагревания интенсивность вращательной подвижности растворенных молекул существенно увеличивается. Для исследования этого эффекта в полимерах [2, 3] было предложено использовать метод линейного электрохромизма, позволяющий измерять времена релаксации медленных и сверхмедленных молекулярных движений (от  $10^1$  до  $10^6$  с и более). В частности, установлено, что в стеклообразном полистироле при температурах ниже температуры стеклования  $T_g$  скорость ориентационной поляризации и деполяризации полярных ароматических молекул увеличивается при засветке на несколько порядков.

Представляет интерес исследование механизма возникновения локального нагревания, путей передачи энергии возбужденных молекул в полимерный растворитель. Энергия, полученная растворенными молекулами при освещении, передается в растворитель уже в ходе электронно-колебательной конверсии, причем эффективность такой передачи зависит от наличия в поглащающем центре набора подходящих осцилляторов,