

Тетранитрилы тетракарбоновых кислот получали по известной методике [8].  $T_{пл}$  пиромеллитонитрила 264–265° (по лит. данным [8]  $T_{пл}=265^\circ$ );  $T_{пл}$  тетранитрила дифенилтетракарбоновой кислоты 271–272° (по лит. данным [9]  $T_{пл}=272^\circ$ );  $T_{пл}$  тетранитрила дифенилоксидтетракарбоновой кислоты 251° (по лит. данным [9]  $T_{пл}=251,5^\circ$ ); диамин I очищали перекристаллизацией из ДМФА,  $T_{пл}=410–413^\circ$  (по лит. данным [10]  $T_{пл}=413–414^\circ$ ); диамин II и III очищали сублимацией в вакууме,  $T_{пл}$  диамина II 328° (по лит. данным [11]  $T_{пл}=323–325^\circ$ ),  $T_{пл}$  диамина III 265–266° (по лит. данным [12]  $T_{пл}=260^\circ$ ).

**Синтез полигексазоцикланов.** В трехгорлую колбу, снабженную капилляром для подачи аргона и обратным холодильником, помещали 0,01 моля тетранитрила тетракарбоновой кислоты, 0,002 моля диамина, раствор 0,0002 м. хлористого лития в 0,5 мл абсолютного метанола и 7 мл фенола. На выходе аргона ставили поглотительные склянки с водой для поглощения выделяющегося при реакции аммиака.

Поликонденсацию проводили при 175–180° в среде аргона в течение 25–30 ч до резкого замедления выделения аммиака.

По окончании синтеза реакционную массу выливали в этиловый спирт. Выпавший осадок отфильтровывали, очищали пересадением из ДМФА в этиловый спирт, высушивали при 120°. Выход 0,75 г (90%).

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu». Спектры флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре «MPF-44 Perkin-Elmer» концентрация растворов 1–2  $10^{-6}$  моль/л.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Siling S. A., Vinogradova S. V., Korshak V. V., Solovjov V. N. // J. Polymer Sci. A. 1984. V. 22. № 5. P. 1043.
2. Силинг С. А., Пономарев И. И., Васильев В. Г., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 162.
3. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры Л., 1976. 343 с.
4. Барашков Н. Н., Нурмухаметов Р. Н., Силинг С. А., Феофанов Б. Н., Цейтлин Г. М., Пономарев И. И., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Органические люминофоры и их применение в народном хозяйстве». Харьков, 1984. С. 24.
5. Феофанов Б. Н., Силинг С. А., Барашков Н. Н., Пономарев И. И., Некрасова Л. П., Виноградова С. В., Цейтлин Г. М. М., 1986. 15 с.— Деп. в ВИНТИ 17.09.86. № 5209.
6. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция органических соединений. М., 1971. 215 с.
7. Барашков Н. Н. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 7. С. 1175.
8. Разумовская М. Г., Беляева А. П., Карельская Т. И. // Методы получения химических реактивов и препаратов. Т. 12. 1965. С. 111.
9. Posener T., Martin M. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 24. P. 6600.
10. Preston J., Black W. B. // J. Polymer Sci. A. 1969. V. 15. № 8. P. 2429.
11. Preston J. // J. Polymer Sci. A. 1969. V. 17. № 10. P. 3027.
12. Березин А. Б. Синтез и исследование некоторых полибензоксазолов. М., 1975. 140 с.

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

Поступила в редакцию  
15.V.1987

УДК 541.64 : 539.3

### ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭФФЕКТА МНОЖЕСТВЕННОСТИ ЧИСЛА МЕСТ ЛОКАЛИЗОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИАМИДА-6 В ФИЗИЧЕСКИ АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Уколова Е. М., Вольнский А. Л., Ярышева Л. М.,  
Козлов П. В., Бакеев Н. Ф.

Известно [1], что при деформировании в физически агрессивных жидких средах механические характеристики полимера снижаются. В зависимости от природы среды уменьшаются предел вынужденной эластичности, напряжение стационарного развития деформации, прочность, а в некоторых случаях начальный модуль упругости материала [2, 3]. Среди

физически агрессивных жидкостей различают адсорбционно-активные и пластифицирующие среды, вызывающие ограниченное набухание ненапряженных полимеров. Влияние адсорбционно-активных сред связано с такими факторами, как адсорбционное взаимодействие полимера и среды, ее вязкость, геометрические размеры образца, условия деформирования. Важной особенностью действия адсорбционно-активных сред является их способность вызывать интенсивный крейзинг полимера [1]. Как показано в работе [4] на примере ПЭТФ, при крейзинге стеклообразных полимеров в жидкой среде важную роль играет фактор множественности числа мест локализованной деформации полимера.

При изучении воздействия физически активных сред на механические свойства и структуру деформируемого кристаллического ПА-6 установлены два механизма действия среды — адсорбционный и пластификационный [5]. Цель данной работы — выяснение роли фактора множественности числа мест локализованной деформации ПА-6 в жидких средах различной природы — пластифицирующих и поверхностно-активных.

Использовали промышленную пленку неориентированного кристаллического ПА-6 марки ПК-4 с  $M=2,3 \cdot 10^4$  и толщиной 80–100 мкм. Образцы ПА-6 имели вид двусторонних лопаток с размерами рабочей части  $6 \times 22$  мм. Механические испытания проводили на динамометре модели «Instron». В качестве жидких сред использовали дистиллированную воду и ацетон квалификации ч.д.а. До растяжения образцы выдерживали в воде и ацетоне в течение 1 сут. Предварительную вытяжку осуществляли в соответствующей жидкой среде при  $20^\circ$  со скоростями 1, 10, 100 мм/мин до 15–20% деформации, которая превышает деформацию в пределе вынужденной эластичности на деформационной кривой. После растяжения с различными скоростями образцы полимера оставляли в изометрических условиях для релаксации напряжения на 40 мин. Приготовленные таким способом образцы освобождали из зажимов, а затем подвергали одноосному растяжению со скоростью 1 мм/мин. Подсчет числа микротрещин в образцах полимера осуществляли при 10-кратном увеличении.

В данной работе исследовали зависимость числа возникающих в образце микротрещин от скорости деформирования в адсорбционно-активной среде. Оказалось (рис. 1), что как и в стеклообразном ПЭТФ [4], число возникающих в образце ПА-6 крейзов зависит от скорости его растяжения. Чем больше скорость деформации, тем большее число крейзов зарождается и растет, и наоборот. Причины этого явления подробно рассмотрены в работе [6]. Здесь же важно отметить, что деформирование ПА-6 в адсорбционно-активной жидкости и последующее его выдерживание в изометрических условиях позволяет приготовить образцы, содержащие различное число микротрещин, проросших через все их поперечное сечение. Другими словами, таким образом удастся получить образцы ПА-6, содержащие различное и контролируемое число мест перехода полимера в ориентированное состояние. При деформировании ПА-6 в пластифицирующей среде (воде) обнаружить крейзы каким-либо способом не удастся [5]. Тем не менее и в этом случае образцы вытягивали с теми же скоростями и выдерживали такое же время в жидкой среде, как и в случае использования адсорбционно-активной жидкости.

Подготовленные образцы ПА-6 подвергали повторному растяжению в адсорбционно-активной жидкой среде в одинаковых условиях. На рис. 2 представлены зависимости напряжения стационарного развития деформации  $\sigma$ , соответствующего участку постоянного напряжения на деформационной кривой, от скорости предварительного растяжения в среде. Хорошо видно, что при одних и тех же условиях (скорость растяжения, температура, природа жидкой среды) деформация в поверхностно-активной жидкости протекает при различных значениях  $\sigma$ . Очевидно, что единственное различие в структуре исследованных образцов заключается в количестве микротрещин, проросших при предварительном деформировании полимера в адсорбционно-активной жидкости (рис. 1). Из рис. 2 следует, что чем выше скорость предварительной вытяжки, тем ниже величина

напряжения  $\sigma$ . Сопоставляя полученные данные, следует отметить, что для кристаллического ПА-6, деформированного в жидкой среде, как и в случае аморфного стеклообразного ПЭТФ [4], имеет место влияние числа зон локализованного перехода в ориентированное состояние на напряжение, при котором осуществляется этот переход. Проведение аналогичного эксперимента с образцами ПА-6 в пластифицирующей жидкой среде показало отсутствие эффекта множественности мест локализованной деформации (рис. 2). Полученный результат свидетельствует о том, что в случае деформации ПА-6 в пластифицирующей жидкости число мест локализованной деформации не зависит от величины предварительного нагру-

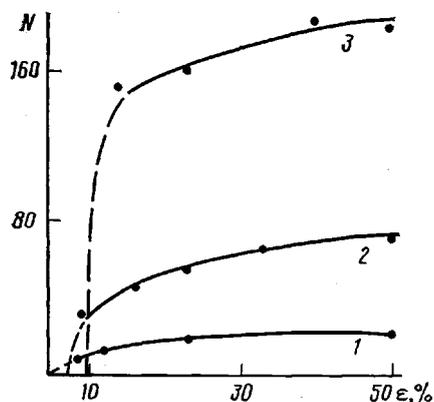


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость числа микротрещин в образце ПА-6 от степени деформации при скоростях предварительной вытяжки в ацетоне 1 (1), 10 (2) и 100 мм/мин (3)

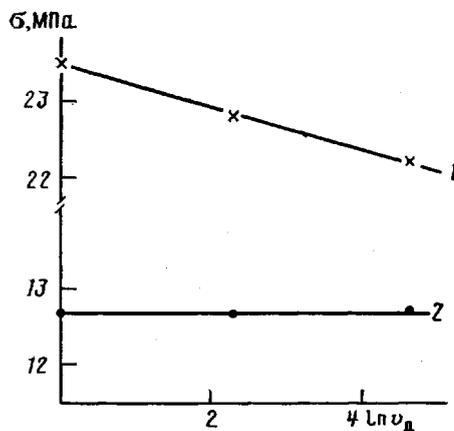


Рис. 2

Рис. 2. Напряжение стационарного развития деформации ПА-6 при растяжении в ацетоне (1) и воде (2) со скоростью 1 мм/мин в зависимости от скорости предварительной вытяжки ПА-6 в тех же средах

жения полимеров. Это подтверждает принципиальное различие механизмов деформации, более подробно рассмотренных ранее [5].

Следуя экспериментальным данным, попытаемся оценить вклад эффекта множественности в снижение  $\sigma$  при растяжении ПА-6 в адсорбционно-активной среде.

Известно, что при вынужденной эластической деформации полимера на воздухе напряжение стационарного деформирования прямо пропорционально логарифму скорости растяжения, что описывается уравнением Лазуркина

$$v = ke^{\alpha\sigma/RT}, \quad (1)$$

где  $v$  — локализованная скорость перехода в ориентированное состояние через границу между шейкой и ориентированной частью образца;  $k$  — предэкспоненциальный множитель, не зависящий от напряжения;  $\alpha$  — активационный объем процесса ориентации;  $\sigma$  — напряжение стационарного деформирования;  $R$  — универсальная газовая константа;  $T$  — абсолютная температура.

Деформация полимера в адсорбционно-активной жидкости сопровождается увеличением числа зон перехода полимера в ориентированное состояние в  $N$  раз ( $N$  — число крейзов), в результате снижается скорость локализованной деформации в  $N$  раз (при той же макроскопической скорости деформации образца  $v$ )

$$v_{\pi} = \frac{v}{N} = ke^{\alpha\sigma_c/RT}, \quad (2)$$

где  $v_{\text{л}}$  — локализованная скорость перехода в каждой из множества зон деформации;  $\sigma_c$  — макроскопическое напряжение стационарного деформирования при вытяжке в жидкой среде.

Таким образом, используя уравнения (1) и (2) и экспериментальные данные, можно количественно оценить вклад в  $\sigma_c$ , вносимый эффектом множественности локализованных мест деформации. Из соотношения

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{\alpha}{RT}(\sigma_1 - \sigma_2)}$$

( $N_1, N_2$  — число микротрещин в образцах, деформированных с соответствующими скоростями;  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — напряжения стационарного развития деформации со скоростью 1 мм/мин для скорости их предварительного растяжения 10 и 100 мм/мин) можно найти неизвестное значение  $\alpha/RT$ . Подставляя величины  $N_1=70$  и  $N_2=180$ ,  $\sigma_1=22,8$  и  $\sigma_2=22,2$  МПа, получим  $\alpha/RT$ , равное 1,6. Тогда, зная экспериментальные значения  $N$ , из уравнения  $v/v_{\text{л}}=N=e^{1,6\Delta\sigma}$  легко найти  $\Delta\sigma=\sigma-\sigma_c$  — снижение напряжения при увеличении числа мест локализованной деформации от одного (на воздухе) до  $N$  (при крейзинге в адсорбционно-активной среде). Заметим, что чем выше скорость предварительного деформирования, тем больше вклад от эффекта множественности. Вычисленные значения  $\Delta\sigma$  составили 1,9; 2,6; 3,2 МПа для скоростей 1, 10 и 100 мм/мин. Снижение напряжения связано только с увеличением числа мест локализованной деформации, что подтверждается сложением полученных  $\Delta\sigma$  с соответствующими экспериментальными значениями  $\sigma_c$ .

$v_{\text{д}}$ , мм/мин	1	10	100
$\sigma_c + \Delta\sigma$ , МПа	23,5+1,9	22,8+2,6	22,2+3,2

Как и следовало ожидать, при сложении получается постоянная величина.

Оценим вклад адсорбционно-активной жидкости в снижение напряжения стационарного деформирования, не связанный с эффектом множественности зон локализованной деформации. Зная значение  $\sigma$  на воздухе и в ацетоне при соответствующих скоростях деформирования, получим  $\sigma_{\text{в}} - \sigma_{\text{а}} - \Delta\sigma \approx 10$  МПа. Эта величина постоянна и не зависит от скорости деформирования. Таким образом, при растяжении ПА-6 в ацетоне происходит снижение напряжения стационарного деформирования как за счет взаимодействия ПА-6 — ацетон (10 МПа), так и вследствие влияния множественности мест локализованной деформации при различных скоростях растяжения ПА-6.

Важным выводом данной работы является установление резкого различия между деформацией ПА-6 в адсорбционно-активной и пластифицирующей жидких средах. Необходимо отметить, что поскольку ПА-6 является полукристаллическим полимером, т. е. полимером, имеющим ярко выраженную неоднородность структуры, то и деформация его должна быть неоднородной. Отсутствие эффекта множественности числа мест локализованной деформации при растяжении ПА-6 в пластифицирующей жидкости свидетельствует не о неоднородности деформации по объему, а о независимости числа мест локализованной деформации от внешних воздействий. При нагружении полимера в адсорбционно-активной среде происходит зарождение крейзов на поверхностных дефектах его структуры. Поскольку наблюдается распределение этих дефектов по «опасности», то приложение более высокого напряжения инициирует большее число крейзов и наоборот. В случае пластифицирующей жидкости она еще до начала деформации достаточно однородно распределена по всему объему аморфных областей полимера, который в ней набухает. В этих условиях материал имеет очень низкий модуль и обладает высокой молекулярной подвижностью, что определяет высокую скорость релаксационных процес-

сов, сопровождающих его нагружение. Независимо от скорости нагружения полимер будет деформироваться в первую очередь по всем набухшим аморфным областям, т. е. число мест локализованной деформации остается одним и тем же, а величина снижения механических характеристик будет определяться только межмолекулярным взаимодействием.

Таким образом, показано, что при деформировании полимера в адсорбционно-активных и пластифицирующих жидких средах имеется фундаментальное различие в механическом отклике полимера. В случае деформации ПА-6 в адсорбционно-активной среде наблюдается вклад в понижение механических характеристик полимера, связанный с изменением числа мест локализованной пластической деформации. В случае использования пластифицирующей жидкости такой вклад не наблюдается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Вольнский А. Л., Бакеев Н. Ф.* Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
2. *Манин В. Н., Громов А. Н.* Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л., 1980. 248 с.
3. *Козлов П. В., Папков С. П.* Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.
4. *Вольнский А. Л., Луковкин Г. М., Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2357.
5. *Вольнский А. Л., Ярышева Л. М., Уколова Е. М., Козлова О. В., Вагина Т. М., Кечекьян А. С., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2614.
6. *Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Луковкин Г. М., Вольнский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2149.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
15.V. 1987

УДК 541.64 : 543.422.23 : 547.458.82

### СПЕКТР ЯМР $^{15}\text{N}$ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Марченко Г. Н., Сопин В. Ф., Коваленко В. И.,  
Азанчеев Н. М., Сергеев Е. Н., Белова Е. М.

Для выяснения характера распределения заместителей и микроструктуры цепей НЦ в последнее время интенсивно применяется метод ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения в растворе [1, 2] и в твердой фазе [3]. В то же время совершенно отсутствуют данные по спектроскопии на ядрах азота, что обусловлено, по-видимому, квадрупольным характером ядер изотопа  $^{14}\text{N}$  и малым природным содержанием изотопа  $^{15}\text{N}$ . Последний, очевидно, предпочтительнее для наблюдения спектров высокого разрешения и получения дополнительной информации о локализации нитратных групп как в элементарном звене, так и по цепи макромолекул НЦ. С этой целью был синтезирован продукт, обогащенный изотопом  $^{15}\text{N}$ .

Нитрование проводили смесь концентрированной азотной кислоты и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 293 К. Концентрированную кислоту получали перегонкой обогащенной  $^{15}\text{N}$  40%  $\text{HNO}_3$ . Полученный продукт (степень замещения 2,35) растворяли в  $\text{DMSO}-d_6$  и при комнатной температуре регистрировали спектр на приборе WP-200 (частота резонанса для  $^{15}\text{N}$  20,3 МГц)<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> При любезном содействии Э. И. Федина (ИНЭОС АН СССР).