

повторяющимся звене. Как видно из рис. 2 (обратный ход кривой), прогревание полимера 3 приводит к сужению релаксационного максимума и смещению его в область более высоких температур в результате фиксации межмолекулярных контактов и высокотемпературного структурирования полимера. При этом изменяется форма температурной зависимости модуля упругости (кривая 3): исчезает многоступенчатость, а резкое падение модуля упругости наблюдается в области более высоких температур.

На кривой 4 (рис. 1) ПАИ 4 кроме максимума при 468 К, отвечающего полимеру с одной водородной связью в повторяющемся фрагменте, наблюдаются максимумы при 563 (две водородные связи в звене) и 588 К (релаксация, связанная с подвижностью поперечных связей, образующихся в процессе прогревания полимера, сопровождающегося химическим структурированием в первую очередь за счет легкоокисляющихся метиленовых групп). Этот процесс сопровождается заметным возрастанием модуля упругости с повышением температуры (кривая 4).

Слабо выраженные максимумы на кривых температурной зависимости $\text{tg } \delta$, например при 493 и 513 К (кривая 1') и 527 К (кривая 2') можно отнести, по-видимому, к промежуточным структурам, формирующимся в результате переупаковки макромолекул ПАИ в процессе изготовления пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Котон М. М., Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 172.
2. Замулина Л. И., Демченко С. С., Привалко В. П., Росовицкий В. Ф., Хоменкова К. К. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 584.
3. Замулина Л. И., Росовицкий В. Ф., Бабкина Н. В., Хоменкова К. К., Привалко В. П. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 2. С. 216.
4. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск, 1986. 181 с.
5. Гусинская В. А., Котон М. М., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2681.
6. Росовицкий В. Ф., Шифрин В. В. // Физические методы исследования полимеров. Киев, 1981. С. 85.
7. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
8. Иовлева М. М., Папков С. П. // Высокомолек. соед. 1982. Т. 24. № 2. С. 233.
9. Сазанов Ю. Н., Шибаев Л. А., Даузгаузэр С. А., Степанов Н. Г., Букина М. К., Денисов В. М., Антонов Н. Г., Колыцов А. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2403.
10. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. // Полимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. 238 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию:
27.V 1987

УДК 541.64:535.5

РОЛЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ОПТИЧЕСКОМ ПРОБОЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Калонтаров Л. И., Марупов Р.

К настоящему времени существует несколько точек зрения на механизм разрушения прозрачных полимеров под действием интенсивного оптического излучения [1—3]. В данной работе, не касаясь критики тех или иных концепций, показано, как динамика химических реакций в поле излучения может влиять на оптическую стойкость полимеров.

Исследовали воздействие непрерывного излучения аргонового лазера ($\lambda = 514.5$ нм) ILA 120 на полимерные пленки из ПВС и ПАН. Измеряли зависимость поглощательной способности полимера от продолжительности облучения, следя тем самым за накоплением поглощающих продуктов (П). Для ускорения процесса де-

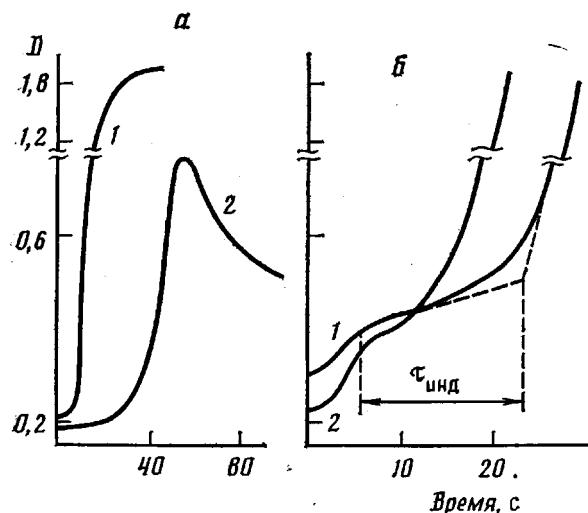


Рис. 1. Зависимость оптической плотности ПВС (а) и ПАН (б) на лазерной частоте от продолжительности облучения.
 а: 1 – $I_A = 2,6 \text{ кВт/м}^2$, $d = 53 \text{ мкм}$; 2 – $I_A = 1,7 \text{ кВт/м}^2$, $d = 46 \text{ мкм}$; б: 1 – $I_A^0 = 6,1$; $I_A^1 = 7,05 \text{ кВт/м}^2$, $d = 60 \text{ мкм}$; 2 – $I_A^0 = 5,1$; $I_A^1 = 7,3 \text{ кВт/м}^2$; $d = 45 \text{ мкм}$

гидратации в 10%-ный водный раствор ПВС, приготовленный для отливки пленок, добавляли 1 н. раствор соляной кислоты из расчета 4 мл кислоты на 20 мл полимера. Пленки ПАН отливали из 5%-ного раствора полимера в ДМФА. Толщина пленок составляла 40–60 мкм.

Основной особенностью теплового действия лазерного излучения на химически активные среды является [4] наличие обратной связи между разогревом среды вследствие лазерного воздействия и ее поглощательными характеристиками, которые могут изменяться в ходе химической реакции. При лазерном нагреве полимеров будут инициироваться процессы термодеструкции, в результате которых могут появиться П. Динамика лазерного разложения полимеров будет определяться кинетическими закономерностями для этих поглощающих компонентов реакции. Так, при лазерной дегидратации ПВС (рис. 1, а) спустя некоторое время после начала облучения (период индукции) происходит лавинообразное ускорение реакции (так называемая термохимическая неустойчивость (ТХН) [4]), обусловленное возникновением положительной обратной связи между названными параметрами. Далее П дегидратации разрушаются и их концентрация начинает падать, стремясь к некоторому равновесному состоянию (рис. 1, а, кривая 2), которому соответствует определенное значение температуры. Анализ системы уравнений, описывающих процесс лазерной дегидратации ПВС [5], показывает, что равновесная температура существенно увеличивается с ростом интенсивности излучения. Поэтому при достаточно больших интенсивностях после ТХН наряду с разрушением П дегидратации происходит обугливание полимера (рис. 1, а, кривая 1). В зоне обугливания полимерная пленка начинает гореть, в ней появляются трещины, свидетельствующие об оптическом пробое.

Лазерное разложение ПАН характеризуется двумя ТХН (рис. 1, б). Этот факт отражает сложность процессов термодеструкции полимера, в ходе которых появляются два типа П, причем их образование идет параллельно, но с существенно различными скоростями. После первой ТХН реагенты, на которых она возникла, разрушаются (в противном случае второй неустойчивости не было бы) и дальнейшее накопление П и в целом процесс лазерного разрушения ПАН определяется вторым поглощающим компонентом, на котором развивается следующая ТХН, ведущая к

обугливанию и оптическому пробою полимера. В соответствии с экспериментом динамика термохимических превращений ПАН без учета теплопроводности и выгорания реагентов будет описываться системой уравнений

$$\begin{aligned} dc_1/dt &= c_0 v_1 \exp(-E_1/RT) - c_1 v_1' \exp(-E_1'/RT) \\ dc_2/dt &= c_0 v_2 \exp(-E_2/RT) \\ dT/dt &= I(k_1 c_1 + k_2 c_2)/\rho c_p - (h/\rho c_p d)(T - T_n), \end{aligned} \quad (1)$$

где c_0 , c_1 , c_2 — концентрации полимера, первого и второго П соответственно, v_1 , v_1' , E_1 , E_1' — предэкспоненциальные множители и энергии активации процессов накопления и расхода П первого типа, v_2 , E_2 — второго типа, $E_2 > E_1$; T — температура, I — интенсивность падающего излучения; k_1 , k_2 — коэффициенты поглощения П; ρ , c_p — плотность и удельная теплоемкость полимера; h — константа теплообмена, d — толщина пленки, T_n — температура окружающей среды.

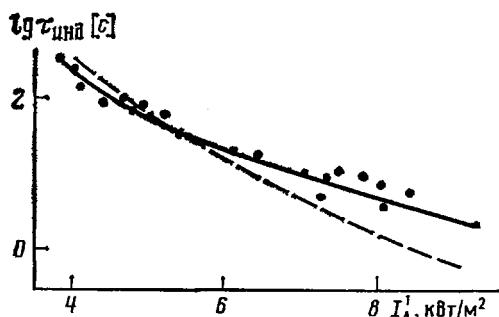


Рис. 2. Зависимость периода индукции второй ТХН в ПАН от интенсивности поглощенного излучения. Точки и сплошная линия — эксперимент, штриховая линия — расчетная кривая при $\rho = 1150 \text{ кг}/\text{м}^3$, $c_p = 1,51 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$, $\mu = 0,034 \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$, $T_n = 300 \text{ К}$

Период индукции $\tau_{\text{инд}}$ ТХН [4] экспоненциально зависит от энергии активации процесса накопления П, поэтому при лазерном воздействии на ПАН сначала развивается неустойчивость на П, образование которых идет с меньшей энергией активации. В использованном интервале интенсивностей ее

$\tau_{\text{инд}}$ мал и слабо зависит от последних. При этом концентрацию c_2 можно считать постоянной и второе уравнение исключить из рассмотрения. Полученные уравнения совпадают с исследованными в работе [5] для лазерной дегидратации ПВС, следовательно, кинетика накопления П первого типа должна качественно совпадать с кривой 2 на рис. 1, а. Развитие первой ТХН приводит к увеличению поглощенной интенсивности излучения и соответственно к росту температуры, что вызывает ускорение образования второго П и сокращение периода индукции следующей ТХН. Необходимо отметить, что глубина развития первой ТХН, определяемая равновесной концентрацией, уменьшается с увеличением толщины пленки [5]. Поэтому, хотя начальная поглощенная интенсивность I_A^0 для более тонкой пленки была меньше (рис. 1, б), тем не менее поглощенная интенсивность после первой ТХН I_A^1 для нее оказалась больше, чем у толстого образца. Следовательно, и период индукции второй ТХН, и сама лазерная стойкость тонких пленок ПАН оказывается ниже при прочих равных условиях, чем толстых.

После того как первый поглощающий компонент начинает разрушаться, процесс лазерного разложения ПАН определяется кинетикой второго П, и первое уравнение в системе (1) можно опустить. Полученная система описывает ТХН в термически тонких полимерных пленках, подробный анализ которой выходит за рамки данной статьи. Отметим только, что при пренебрежении теплообменом ее можно решить аналитически и подобно задачам теплового самовоспламенения [6] получить формулу периода индукции ТХН

$$\tau_{\text{инд}} = \left(\frac{2T_0}{\alpha\gamma} \right)^{1/2} \exp(z/2), \quad (2)$$

где $\alpha = E_2/RT_0$, $\gamma = \frac{Ik_2v_2}{\rho C_p}$, $T_0 = \mu I A_0 + T_n$ — температура образца в поле

излучения до развития ТХН, A_0 — поглощательная способность, T_a — температура окружающей среды. Предположив, что образование второго П связано с раскрытием нитрильной группы, параметры v_2 и E_2 которого известны [7], нетрудно получить расчетную зависимость $\tau_{\text{инд}}$ от интенсивности поглощенного излучения I_A (рис. 2). С учетом грубости сделанных предположений наблюдается удовлетворительное согласие расчетных данных с экспериментом.

Из изложенного выше следует, что динамика термохимических процессов в полимерах под действием лазерного излучения может существенно влиять на оптическую стойкость полимерных материалов, в одних случаях ускоряя, в других замедляя процесс разрушения. Рассмотренные явления происходят под действием непрерывного излучения. При импульсном облучении влияние химических реакций на лучевой пробой полимеров будет наблюдаться при выполнении следующего условия: $\tau_{\text{имп}} + \tau_{\text{тепп}} > \tau_{\text{инд}} + \tau_{\text{хим}}$, где $\tau_{\text{имп}}$ — длительность импульса, $\tau_{\text{тепп}}$ — время температурной релаксации за счет тепло проводности и теплообмена, $\tau_{\text{хим}}$ — продолжительность химической релаксации, определяемая константой скорости накопления П при температуре T_0 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутенин А. В., Коган Б. Я. // Квантовая электроника. 1986. Т. 13. № 10. С. 2149.
2. Дюмаев К. М., Маненков А. А., Маслюков А. П., Матюшин Г. А., Нечитайло В. С., Прохоров А. М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 6. С. 1084.
3. Журков С. Н., Петров В. А., Чмель А. Е. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1985. Т. 49. № 4. С. 745.
4. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. // Успехи физ. наук. 1982. Т. 138. № 3. С. 466.
5. Калонтаров Л. И., Марупов Р. // Докл. АН ТаджССР. 1987. Т. 30. № 8. С. 498.
6. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. М., 1967. С. 299.
7. Касаточкин В. И., Яреско Т. Д., Смуткина З. С., Казаков М. Е., Егорова О. И. // Высок. молек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 187.

Физико-технический институт
им. С. У. Умарова АН ТаджССР

Поступила в редакцию
4.VI 1987

УДК 541.64:539.199

ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ В СЕТКАХ

Скирда В. Д., Гафуров И. Р., Маклаков А. И.,
Дорогиницкий М. М., Фляйшер Г.

На примере радиационно спищих ПБ в условиях равновесного набухания в бензоле и гелей водных растворов желатина фирмы «Rousselot» впервые исследована трансляционная динамика полимерных цепей в трехмерных сетках методом ЯМР [1].

Диффузионное затухание [1] для макромолекул в этих системах имеет вид

$$A(g^2) \approx P_s \int_0^\infty \rho(D_s) \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_s) dD_s + P_g \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_{\phi}),$$

где P_s и P_g — доли полимера в золь- и гель-фракциях соответственно; D_{ϕ} — эффективный коэффициент, связанный со среднеквадратичным смещением $\langle r^2 \rangle$ элементов цепи сетки геля за время диффузии t_d соотношением $D_{\phi} = \langle r^2(t_d) \rangle / 6t_d$. Остальные обозначения, как в работах [1, 2].

Из рисунка видна независимость среднего коэффициента самодиффузии $\bar{D}_s = \int_0^\infty \rho(D_s) D_s dD_s$ [1] для макромолекул золь-фракции от времени