

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.

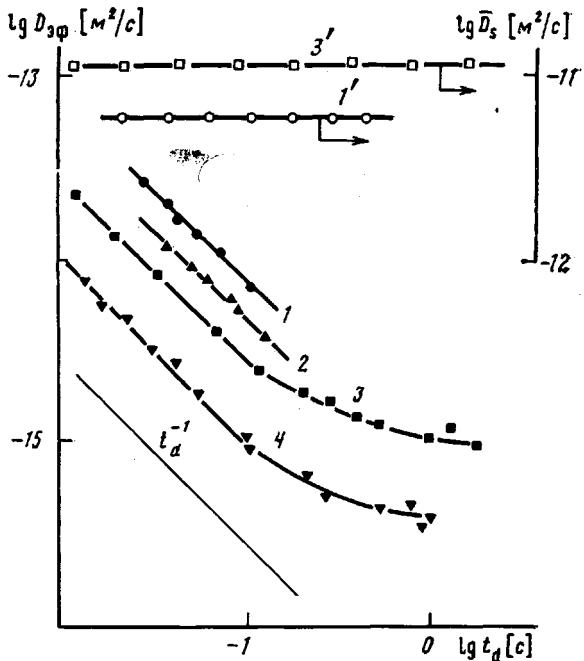
На примере радиационно спищих ПБ в условиях равновесного набухания в бензоле и гелей водных растворов желатина фирмы «Rousselot» впервые исследована трансляционная динамика полимерных цепей в трехмерных сетках методом ЯМР [1].

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



Зависимости $D_{\phi}(t_d)$ (1–4) макромолекул гель-фракции и $\bar{D}_s(t_d)$ (1', 3') золь-фракции в водных растворах желатина (1, 2, 1') и радиационно сшитых ПБ (3, 4, 3') в состоянии равновесного набухания в бензole при концентрациях полимера 0,1 (1', 1); 0,3 (2); 0,073 (3', 3) и 0,18 (4) вес. долей. Температура 299 (1', 1, 2) и 303 К (3', 3, 4). Кривые 1', 1 и 2 получены через 2 ч после начала гелеобразования при 299 К. Значения $M_c \cdot 10^{-3} = 19,5$ (3) и 6,8 (4)

t_d , что свидетельствует о свободной диффузии этих макромолекул. Для D_{ϕ} в широком диапазоне t_d наблюдается $D_{\phi} \sim t_d^{-1}$, т. е. $\langle r^2 \rangle \sim t_d^0$. Этот результат характерен для режима полностью ограниченной диффузии элементов полимерных цепей и связан, видимо, с густотой образованной сетки. Действительно, значения $\langle r^2 \rangle$ для ПБ, вычисленные из D_{ϕ} оказались пропорциональны ММ цепей между узлами сетки M_c , определенной из равновесной концентрации набухания (рисунок). Такая корреляция дает возможность однозначной интерпретации данных относительно D_{ϕ} в гелях желатина и более сложных системах.

При увеличении t_d наблюдаются отклонения зависимости $D_{\phi}(t_d)$ в ПБ от вида $D_{\phi} \sim t_d^{-1}$. Предположительно они обусловлены существованием крупномасштабных динамических флуктуаций в топологических ограничениях, вызванных физической сеткой зацеплений. Следует отметить и то, что среднеквадратичное расстояние между узлами химической сетки, соответствующее радиусу Флори для макромолекул ПБ с M_c , оказалось в несколько раз (~ 3) меньше измеренных значений $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ во всем диапазоне t_d . Указанные факты свидетельствуют о существенной трансляционной подвижности самих узлов сетки. В целом приведенные результаты показывают принципиальную возможность неразрушающих исследований процесса образования трехмерных полимерных сеток.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань, 1987. 225 с.
2. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Маклаков А. И. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 269. № 3. С. 638.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина
Лейпцигский университет им. Карла Маркса

Поступила в редакцию
8.VI 1987