

**Свойства пленок, полученных из полиуретаномочевин, содержащих фрагменты ДБК в основной цепи**

Дизоцианат	Олигоэфир	$\sigma$ , Н/см <sup>2</sup>	$\epsilon$ , %	$E$ , Н/см <sup>2</sup>	$T^{\circ}$ размягч	Экстракция $\text{Na}^+$ , %	Экстракция $\text{K}^+$ , %
ТДИ	ПОТГ-1000	44,1	500	380	282	42,0	59,9
ТДИ	ПОТГ-2000	45,0	420	470	271	37,4	59,0
4,4'-ДФМДИ	ПОПГ-1000	47,9	550	540	268	54,2	70,0
4,4'-ДФМДИ	ПОПГ-2000	42,2	350	440	247	49,5	63,5
4,4'-ДФМДИ	ПОТГ-1000	55,0	450	490	259	41,4	53,9
4,4'-ДФМДИ	ПОТГ-2000	46,5	575	530	238	39,7	40,6
КДИ	ПОТГ-1000	59,0	550	520	265	60,7	72,8
КДИ	ПОТГ-2000	56,3	530	490	249	46,7	63,6

ными характеристиками и имеют температуру размягчения от 238 до 282°, уступая по этому показателю другим полимерам, содержащим краун-эфирные фрагменты в основной цепи: ПИ, полиэфиридам и ПА [3, 4].

Данные динамического ТГА свидетельствуют о том, что полученные полиуретаномочевины по термостойкости уступают полиамидам [3, 4]; 10%-ная потеря в весе на воздухе для них наблюдается при 300–325°.

В приведенном ряду полиуретаномочевин, наблюдается повышенная температура размягчения при переходе от олигоэфиров с большей ММ к меньшей, а также повышенная прочность на разрыв. Это, по-видимому, связано с увеличением доли жесткоцепных фрагментов в цепи макромолекулы. Обращает на себя внимание повышенная прочность полимеров при переходе от ТДИ к 4,4'-ДФМДИ и КДИ.

Установлено, что полиуретаномочевины на основе ДБК обладают более высокой комплексообразующей и экстракционной способностью по отношению к ионам щелочных металлов, чем исходный ДБК.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Хираока М. Краун-соединения. М., 1986. 363 с.
- Давыдова С. Л. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1985. № 5. С. 556.
- Волкова М. С., Киселева Т. М., Когон М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 10. С. 743.
- Feigenbaum W. M., Michel R. H. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. V. 9. № 3. P. 817.
- Herweh J. E. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 11. P. 3101.
- Kopolow S., Hogen E. T. E., Smid J. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 1. P. 133.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
17.VIII.1987

УДК 541.64 : 539(2+3)

#### О САМООРГАНИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКНАХ ПРИ ДЕЙСТВИИ АКТИВНЫХ СРЕД И НАГРУЗОК

Черейский З. Ю., Добровольская И. П., Вайханский Л. Э.

Изделия из полимеров все шире используют в конструкциях, работающих в агрессивных средах под нагрузкой. В работах [1–3] подчеркивается, что агрессивные среды и механические напряжения в случае их одновременного действия обусловливают протекание взаимосвязанных процессов — химической и механодеструкции. Указывается [4] на ускорение химических реакций в механическом поле. Вместе с тем в работе

[3] отмечается, что для каждой пары полимер — агрессивная среда существуют свои особенности в рамках общих закономерностей диффузии, химических и механических реакций, вида и величины нагрузки.

В данной работе изучали особенности поведения при совместном действии активных сред и нагрузок двух видов волокон из ориентированных полимеров: гибкоцепного — ПВС и жесткоцепного — полиамидобензимидазола (ПАБИ), полученных по стандартным режимам [5].

В качестве активных сред были выбраны вода для ПВС-волокон, вызывающая в отсутствие нагрузок их растворение при  $313^{\circ}$  в течение 10 с без деструкции макромолекул, и ДМАА для ПАБИ-волокон, вызывающий их активное набухание за 90 с в свободном состоянии.

Для измерения долговечности волокна закрепляли в термостатированной трубке, жестко связанной с основанием, и на них через систему блоков подавали нагрузку. Активную среду вводили в трубку сразу после нагружения волокон. Для ПВС-волокон температура опыта составляла 353, а для ПАБИ  $300^{\circ}$ . Подвергнутые воздействию образцы доводили в точке максимума до воздушно-сухого состояния после удаления активной среды без снятия нагрузки. Прочность нитей определяли на испытательной машине «Instron-1195» (база испытаний составляла 50 мм). Релаксацию напряжений измеряли на лабораторной установке в изотермическом режиме. Активную среду вводили в камеру после фиксации длины образца. Рентгеновские измерения проводили на установке ДРОН-1,5. Величину продольного размера кристаллитов определяли по полуширине рефлекса (002) ПВС-волокна, ориентацию кристаллитов — по полуширине азимутального распределения интенсивности рефлекса (002). Модуль упругости определяли акустическим методом [6] на установке УК-13П при частоте 50 кГц (база — 50 мм).

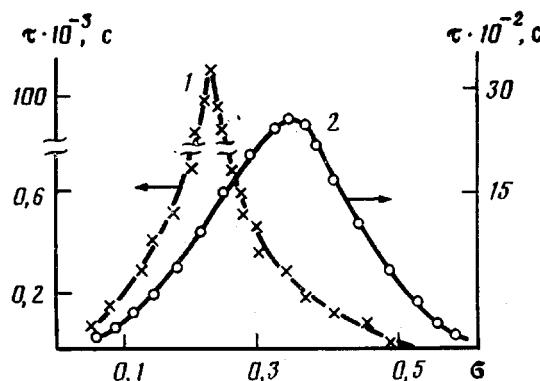


Рис. 1. Изменение долговечности  $\tau$  ПВС-волокон в воде при  $353^{\circ}$  (1) и ПАБИ-волокон в ДМАА при  $300^{\circ}$  (2) от относительной нагрузки  $\sigma$

На рис. 1 представлены зависимости долговечности  $\tau$  волокон от относительной величины прилагаемой нагрузки  $\sigma$  (по отношению к разрывной нагрузке исходного волокна, испытанного при нормальных условиях  $\sigma_0$ ). Видно, что существует область, в которой  $\tau$  возрастает с увеличением  $\sigma$ , причем эта зависимость носит ярко выраженный экстремальный характер. Это особенно заметно для ПВС-волокон, когда наблюдали значения  $\tau$ , превышающие несколько десятков часов. После достижения максимума зависимость  $\tau(\sigma)$  носит традиционный монотонно убывающий характер.

Одновременно с измерением времени жизни в тех же условиях определяли продольную деформацию волокон. В областях малых, экстремальной и больших  $\sigma$  (зоны I, II и III соответственно) эти зависимости оказываются резко различными, причем в зоне II в течение 10 с деформация достигает  $\sim 160\%$  для ПВС и практически не изменяется в дальнейшем. Для ПАБИ деформация волокна в зоне II составляла десятые доли процента.

**Свойства волокон после их выдержки в активных средах под нагрузкой**

Волокно	$\sigma/L$ , сН/текс	$E$ , ГПа	$h$ , нм	$\alpha^\circ$
ПВС *	20,7	25,1	5,0	9,0
ПВС **	61,0	38,2/37,4 ****	6,0	6,0
ПВС ***	60,3	39,2/36,8	—	—
ПАБИ *	275,0	81,6/47,3	—	—
ПАБИ **	280,0	115,0/92,0	—	—

\* Исходные, взятые для опыта волокна.

\*\* Волокна, полученные в точках экстремума.

\*\*\* Готовое термовытянутое волокно.

\*\*\*\* В знаменателе значение  $E$  после обработки в растворителе: в воде для ПВС и ДМАА для ПАБИ.

В связи с тем что величины максимальной долговечности и деформации для обоих типов волокон сильно различаются, представлялось важным изучение релаксационных особенностей этих волокон в активных средах. На рис. 2 представлены зависимости релаксации напряжений  $\sigma/\sigma_0$  от времени  $t$ . Видно, что характер релаксации различный: ПВС-волокна релаксируют существенно интенсивнее, чем ПАБИ. Наблюдаемые различия поведения волокон связаны как с разной степенью совершенства их исходной структуры (брали нетермообработанные ПВС-волокна и готовые ПАБИ-волокна), так и с различной жесткостью макромолекул.

Структурные характеристики и свойства исходных волокон и находившихся в зоне II представлены в таблице. Как видно, после совместного воздействия активной среды и нагрузки возросли предел прочности  $\sigma_p$  и модуль упругости  $E$  ПВС-волокон, и по этим свойствам они практически не отличаются от термовытянутых. Резко падает их растворимость



Рис. 2. Релаксация напряжений  $\sigma/\sigma_0$  ПВС-волокон в воде при  $353^\circ$  (1) и ПАБИ-волокон в ДМАА при  $300^\circ$  (2)

в воде (образцы не растворялись при  $353^\circ$  в течение 3 ч). Для ПАБИ-волокон также улучшились физико-механические свойства и уменьшилось набухание в ДМАА (о чем свидетельствует незначительное уменьшение модуля упругости после выдержки волокна в ДМАА в течение 30 с).

Рентгеноструктурные исследования показали улучшение структуры волокон. Так, для ПВС возрос продольный размер кристаллитов  $h$  и увеличилась их ориентация  $\alpha$ .

Таким образом, можно утверждать, что после указанных воздействий возникает новая структура волокон с более высокими механическими свойствами, устойчивая к действию активной среды.

Представляется, что приведенный на рис. 1 рост долговечности волокон при оптимальном сочетании нагрузки и активности среды неслучайен и неспецифичен только для исследованных конкретных полимеров. В работе [3] на примере автоокисления напряженных полиолефинов и каучуков показано неоднозначное влияние нагрузок на кинетику и механизм реакций. Наблюдаются случаи улучшения механических свойств, упорядоченности структуры, повышения химической стойкости или замедления деструкционных процессов при сочетании активных сред и нагрузок для целого ряда полимеров, таких, как 1,3,4-оксалиазолы [7], ПП [8], ПА [9], ПММА [10], ПС [11], ряд эластомеров [12]. В работе [13] обнаружена аномальная зависимость долговечности при 500° для ПВС.

В перечисленных случаях, так же как в данной работе, следует отметить следующие особенности: 1) система является открытой, т. е. возможен постоянный обмен энергией и веществом с окружающей средой; 2) система нелинейна, поскольку нарушен принцип суперпозиции, а именно нагрузка и среда, действующие по отдельности, приводят к деструкционным процессам, а их оптимальное сочетание повышает порядок в полимере; 3) возникновение порядка (рис. 1) отличается критичностью и возможно лишь при определенном сочетании структуры исходного образца, температуры, нагрузки и активности среды; стоит изменить хотя бы один из параметров, и эффект не наблюдается, приводя к традиционной монотонно убывающей зависимости; 4) улучшение структуры и свойств в точке максимума свидетельствует о согласованном, когерентном действии микроэлементов системы, приводящим к наблюдаемым макроэффектам.

Таким образом, выполняются четыре необходимых и достаточных условия для возникновения диссипативных структур [14] в состоянии, удаленном от равновесия. Повышение порядка в полимере (восходящая ветвь кривой на рис. 1) связано, по нашему мнению, с самоорганизацией, рассматриваемой в неравновесной термодинамике [15] и синергетике [16].

Авторы благодарят С. Я. Френкеля за обсуждение и полезные советы в работе и А. П. Верховца за произведение акустических измерений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М., 1972. С. 229.
2. Тынны А. П. Прочность и разрушение полимеров под действием агрессивных сред. Киев, 1975.
3. Рудакова Т. Е., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 3.
4. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 560.
5. Перепелик К. Е., Кудрявцев Г. И. // Хим. волокна. 1981. № 5. С. 5.
6. Верховец А. П., Арефьев Н. М., Черейский З. Ю., Добровольская И. П., Ленинков О. С. // Хим. волокна. 1986. № 2. С. 23.
7. Федорова Р. Г., Кудрявцев Г. И., Козлова Н. В., Макарова Р. А., Никитина О. А., Троицкая О. В., Худошев И. Ф. // Хим. волокна. 1985. № 3. С. 27.
8. Рапонорт Н. Я., Ливанова Н. М., Григорьев А. Г., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2188.
9. Кабальнова Л. Ю., Кузовлева О. Е., Ярышева Л. М., Волынский А. А., Педь А. А., Козлов П. В. // Тез. докл. конф. «Проблемы физики прочности и пластичности полимеров». Душанбе, 1986. С. 147.
10. Ярцев В. П., Ратнер С. Б. // Тез. докл. конф. «Проблемы физики прочности и пластичности полимеров». Душанбе, 1986. С. 44.
11. Хукматов А., Ситамов С. // Тез. докл. конф. «Проблемы физики прочности и пластичности полимеров». Душанбе, 1986. С. 129.

12. Сайдов Д., Нарзуллаев Н., Хабибуллоев Х., Нельсон К. В. // Тез. докл. конф. «Проблемы физики прочности и пластичности полимеров». Душанбе, 1986. С. 120.
13. Керч Г. М., Карлсоне Г. А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252, № 5. С. 1115.
14. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М., 1979. С. 240.
15. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М., 1979. С. 569.
16. Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивости в самоорганизующихся системах и устройствах. М., 1985. С. 187.

Ленинградский научно-исследовательский  
институт химических волокон  
и композиционных материалов

Поступила в редакцию  
17.VIII.1987