

карбоксильной группы МК к атомам азота аминогрупп. Образование внутренней соли типа $-\text{COO}^- - \overset{+}{\text{N}}-$ наиболее эффективно в случае сополимера ДМДА-МК. Это подтверждается тем, что при добавлении в раствор ДМДА-МК в ИЭТ второго полиэлектролитного компонента — поли-*N,N*-диметилдиаллиламмоний хлорида (ПДМДАХ) — конкурента за карбоксильные ионы положение сигналов ионов COO^- МК практически не изменяется. Следовательно, электростатическое взаимодействие между четвертичными атомами азота и карбоксилат-ионами в полiamфолите ДМДА-МК сильнее, чем между ионами COO^- МК сополимера и четвертичными атомами азота ПДМДАХ.

При добавлении в водный раствор сополимера МДА-МК сильного полиэлектролита — ПДМДАХ сигналы карбоксильных групп исходного полiamфолита сдвигаются в сторону высокого поля до $\delta = 181,4$ и $181,8$ м.д. Эти значения расположены между величинами хим. сдвигов ионов COO^- , находящихся в цвиттер-ионном состоянии, в полiamфолитах МДА-МК ($\delta = 180,5$ м.д.) и ДМДА-МК ($\delta = 182,4$ м.д.). Отсюда следует, что между МДА-МК и ПДМДАХ образуется интерполиэлектролитный комплекс вследствие взаимодействия ионов COO^- МК и четвертичными атомами азота ПДМДАХ. Другими словами, четвертичные атомы азота ПДМДАХ успешно конкурируют за ионы COO^- в составе полiamфолита МДА-МК.

Полiamфолиты синтезированы М. Хан (ИПХ АН ГДР).

ЛИТЕРАТУРА

1. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., 1964. С. 772.
2. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М., 1969. С. 312.
3. Bekturov E. A., Bakauova Z. Kh. Synthetic Water-Soluble Polymers in Solutions. Basel; Heidelberg; N. Y., 1986. Р. 228.
4. Киппер А. И., Дмитриенко Л. В., Птицин О. В., Согомонянц Ж. С. // Молекуляр. биология. 1970. Т. 4. № 2. С. 175.
5. Кудайбергенов С. Е., Шаяхметов Ш. Ш., Бектуров Е. А., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 1. С. 141.
6. Molyneux Ph. Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behaviour. Boca Raton, 1984. Р. 266.
7. Топчев Д. А., Нажметдинова Г. Т., Крапивин А. М., Шрейдер В. А., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 473.
8. Лебедев В. С., Логинова Н. Н., Гавурина Р. К. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 7. С. 1174.
9. Лебедев В. С., Гавурина Р. К. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 8. С. 1353.

Институт химических наук АН КазССР
Институт полимерной химии АН ГДР, Тельтов

Поступила в редакцию
16.VI.1988

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА АКТИВАЦИОННЫЕ МАКРОХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗРУШЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА

Зайцев М. Г., Стремяков С. А.

Согласно кинетической теории разрушения [1], долговечность полимера под нагрузкой описывается формулой Журкова

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right) \quad (1)$$

Первоначально предполагалось, что величины U_0 и τ_0 определяются только элементарным актом разрушения (разрывом цепи), а коэффициент

γ является характеристикой структуры. Однако в работах [2, 3] было показано влияние структуры ориентированного полимера на все параметры уравнения (1). В этих работах аморфную прослойку полимера моделировали набором независимых цепей разной длины, жестко закрепленных в кристаллитах. Характеристикой структуры в этой модели является распределение цепей по длинам $\rho(l)$. В области малых значений разброса по длинам δ наблюдалась резкая зависимость $U_0(\delta)$, а при $\delta \geq 10\%$ она выходила на плато. Значение U_0 на плато определяется силовой зависимостью энергии активации разрыва отдельной макромолекулы, а от конкретного вида функции $\rho(l)$ практически не зависело [3].

Процесс разрушения всегда сопровождается пластической деформацией. Одним из возможных механизмов пластической деформации ориентированного полимера является вытягивание цепей из кристаллита [4, 5]. В работе [6] предложена кинетическая модель пластической деформации микрофибриллы, в которой разрыву цепей предшествовало их вытягивание из кристаллита. Предполагали, что вытягивание звена цепи из кристаллита происходит с преодолением потенциального барьера, величина которого с увеличением числа ранее вытянутых звеньев возрастает до тех пор, пока не превысит потенциальный барьер разрыва цепи, после чего цепь разрывается термофлуктуационно.

Цель данной работы — теоретическое исследование вклада активационных параметров, отвечающих за проскальзывание цепи, в «макрохарактеристики» разрушения U_0 и γ , определяющие долговечность аморфной прослойки в модели цепей разной длины.

Расчет долговечности аморфной прослойки проведен на ЭВМ с использованием кинетических уравнений работы [6] для R цепей в режиме постоянного напряжения. Принята линейная зависимость величины потенциального барьера V вытягивания звена цепи из кристаллита от деформации ε .

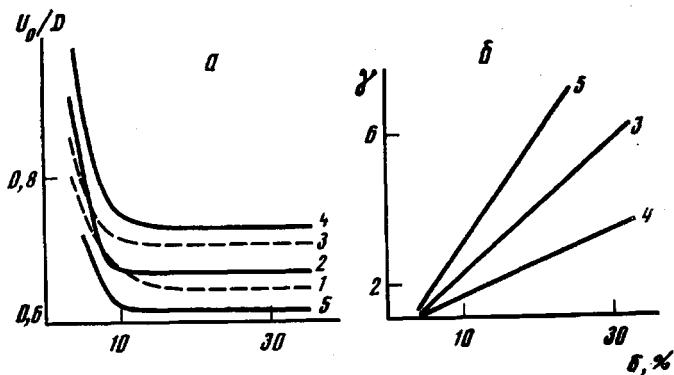
$$V(\varepsilon) = V_i(1 - \varepsilon/\varepsilon_i), \quad (2)$$

где $V_i = V_{i-1} + \frac{D - V_0}{n+1}$ ($i = 1, 2, \dots, n$); $\varepsilon_i = \varepsilon_p \frac{V_i}{D}$; V_i — максимальный по-

тенциональный барьер вытягивания звена для цепи, которая уже вытянула i звеньев из кристаллита (V_0 — то же для цепи, не вытянувшей еще ни одного звена); D — энергия активации разрыва цепи; n — максимальное количество вытянутых звеньев до разрыва цепи; ε_i — предельная деформация, выше которой i -е звено вытягивается безактивационно; ε_p — деформации безактивационного разрыва цепи.

На рисунке показаны зависимости $U_0(\delta)$ при различных значениях V_0 и n . Общий вид зависимостей $U_0(\delta)$ тот же, что и в работах [2, 3]. Однако потенциональный барьер проскальзывания цепи V_0 и число звеньев, вытянутых до разрыва, вносят вклад в $U_0(\delta)$. В области малых δ U_0 в большей степени зависит от количества звеньев n , которые цепь может вытянуть до разрыва. В области плато ($\delta \geq 10\%$) значение U_0 сильнее зависит от величины V_0 . Заметим, что этот вклад отнюдь не аддитивен. Даже если V_0 близок к D (случаи 3, 4), увеличение энергии активации макроразрушения U_0 по сравнению с моделью жестко закрепленных цепей в области плато составляет всего $0,1D$ (15%).

Выбор других соотношений (2) не изменял качественной картины, но немногого влиял на значения U_0 . Коэффициенты τ_0 и γ в области малых δ для всех случаев практически совпадали, а при $\delta > 10\%$ большим значениям n и V_0 отвечали меньшие значения τ_0 и γ . На рисунке показана также зависимость γ от δ при двух значениях n . Вытягивание цепей из кристаллита приводит к сужению функции распределения $\rho(l)$ [6], что упрочняет полимер и снижает γ . Полученные значения τ_0 оказались для больших δ в $\sim 10-100$ раз меньше, чем полученные в работе [3]. По-види-



Зависимости U_0 (а) и γ (б) от разброса цепей по длинам δ при $V_0/D = 0,5$ (1, 2); 0,9 (3, 4) и $n=1$ (1, 3); 4 (2, 4).
5 – модель жестко закрепленных цепей

мому, это связано с тем, что интенсивное разрушение цепей начинается после значительного сужения $\rho(l)$, а как показано в работе [3], более узким функциям распределения отвечают меньшие значения τ_0 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 560.
2. Зайцев М. Г. // Механика композит. материалов. 1981. № 6. С. 2495.
3. Зайцев М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2495.
4. Kausch H. H., Becht J. Deformation and Fracture of High Polymers. N. Y., 1973. P. 317.
5. Кособукин В. А., Чевычелов А. Д. // Механика полимеров. 1973. № 5. С. 771.
6. Зайцев М. Г., Стремяков С. А., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 30. № 7. С. 1391.

Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
28.VI.1988

УДК 541.64:542.943

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ «ИНЕРТНЫХ» ДОБАВОК НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНТИОКСИДАНТОВ

Марьин А. П., Маметов Е. С., Джалилов А. Т.,
Шляпников Ю. А.

Полимер, как среда для протекания реакций, отличается от низкомолекулярных растворителей. Молекулы растворенного вещества в жидкости могут с равной вероятностью сформировать сольватную оболочку в любой части объема, в то время как в полимере из-за малой подвижности сегментов макромолекул молекулы растворенного вещества используют уже готовые заготовки, т. е. зоны, в которых уже нарушен ближний порядок в расположении макромолекул [1–4]. Основная часть вещества, растворенного в полимере, находится в таких зонах, центрах сорбции Z ; процесс растворения в них сопровождается выигрышем энергии по сравнению с растворением вне этих центров, где требуется дополнительная энергия для разрушения существующей структуры и создания сольватной оболочки из фрагментов длинных макромолекул. Молекулы низкомолекуляр-