

ровать увеличение полярности реакционных центров, рассмотренных в [1], из-за введения дополнительного электроноакцепторного тетрафторфениленового ядра, что способствует течению гидролиза полимеров. Для фторированного фенильного ядра $\sigma_p=0,4$ [12], а резонансное взаимодействие во фторированном дифениле по рассмотренным выше причинам значительно ослаблено.

Следует отметить, что в тех случаях, когда фторированные и нефторированные фенильные ядра в молекулах дикарбоновых кислот связаны непосредственно, и «мостиковые» сульфонильные группы отсутствуют, гидролитическая устойчивость полиамидов возрастает с увеличением числа тетрафторфениленовых групп в макроцепях полимера [6], т. е. повышение гидрофобности макроцепей полиамидов повышает гидролитическую устойчивость последних.

Введение атомов фтора понижает горючесть полиамидов. Нефторированные полиамиды II, IV и VI горят в пламени горелки, тогда как фторсодержащие полимеры I, III и V горения не поддерживают.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
28 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Маличенко, Л. П. Робота, Высокомолек. соед., A18, 96, 1976.
2. J. B. Johns, E. A. McElhill, J. O. Saith, J. Chem. Engng Data, 7, 27, 1962.
3. Б. Ф. Маличенко, Л. П. Робота, Н. Н. Калибабчук, Ж. органич. химии, 11, 796, 1975.
4. Г. Г. Якобсон, В. Д. Штейнгарц, А. И. Мирошников, Н. Н. Ворожцов мл., Докл. АН СССР, 159, 1109, 1964.
5. А. М. Торопцева, К. В. Белогорская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1972, стр. 105.
6. Б. Ф. Маличенко, Л. М. Гончаренко, Высокомолек. соед., A18, 687, 1976.
7. H. Benjamins, W. D. Chandler, Canad. J. Chem., 52, 597, 1974.
8. N. Boden, J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe, Molek. Phys., 8, 467, 1964.
9. Л. Деннис, М. Никольс, Газовый анализ, ОНТИ, 1934, стр. 197.
10. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, С. Н. Харьков, Высокомолек. соед., A11, 1930, 1969.
11. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 6, 710, 1964.
12. R. J. De Pasquale, C. Tamborski, J. Organ. Chem., 32, 3163, 1967.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛАСТОМЕРАХ

Бартенев Г. М., Кучерский А. М., Радаева Г. И.

Структура каучукоподобных полимеров в блоке формируется в основном за счет упорядоченных микрообластей флуктуационной природы [1–5], а в случае полярных каучуков — диполь-дипольных межмолекулярных связей (вторичные поперечные связи нехимического происхождения). Исследование деформационных свойств эластомеров позволяет составить более точное представление об их структуре.

При малых деформациях в области высокоэластичности при низких температурах было обнаружено [6, 7] резкое уменьшение модуля упругости эластомеров, связанное с разрушением упорядоченных микроблоков, играющих роль физических узлов молекулярной сетки. Этот процесс происходит при достижении определенного напряжения, названного критическим. При меньшем напряжении структура практически не разру-

шается, и деформация происходит при сохранении всех физических узлов сетки.

Характерная температурная зависимость критического напряжения при малых деформациях объяснялась релаксационными процессами, связанными с существованием микроблоков. Если это действительно так, критическое напряжение должно зависеть и от скорости деформации. Цель настоящей работы — исследование этого явления при разных скоростях и расширение круга изучаемых полимеров. Одновременно была предпринята попытка более точно количественно описать наблюдаемый релаксационный процесс.

Испытания проводили на разрывной машине «Инстрон» при растяжении в диапазоне скоростей от 0,002 до 2,0 %/сек. Исследовали бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30АРКМ-15 и бутадиен-нитрильные каучуки СКН-18, СКН-26 и СКН-40. Образцы каучука вырезали из отформованной пластины (без вулканизации).

На рис. 1 показана типичная диаграмма растяжения с постоянной скоростью, а также приведена модель, описывающая наблюдаемый релаксационный процесс.

Поведение полимера под действием напряжения может быть описано обобщенной моделью Максвелла, включающей широкий набор элементов, имитирующих физические узлы различной природы. Каждый элемент модели описывает определенный релаксационный процесс с одним временем релаксации. В нашем случае при температуре выше T_c упругой составляющей деформации можно пренебречь, и потому из обобщенной модели исключаем соответствующий элемент. Отсутствуют также элементы, отражающие процессы химической релаксации, поскольку мы исследуем процессы при низких температурах и малых напряжениях.

Модель должна содержать элементы, отражающие поведение под действием напряжения пространственной молекулярной сетки, узлами которой являются как локальные поперечные связи, так и микроблоки с разной степенью прочности. Последние в зависимости от их природы характеризуются, согласно работам [2, 3], тремя характерными временами релаксации: 10^2 , 10^3 и 10^4 сек. (при 20°) — так называемые λ -процессы. λ -Процессы релаксации, существующие в полярных каучуках, характеризуются временами релаксации порядка 10^6 сек. В наших опытах время испытания составляет от 1 до 10^3 сек., поэтому следует ожидать, что в течение этого времени разрушаются менее прочные микроблоки (10^2 сек.), что приводит к уменьшению жесткости.

Учитывая все это, нами была использована модель, предложенная для высокоэластического состояния [8] и примененная для анализа ползучести каучуков в работе [4]. При этом вязкий элемент, характеризующий необратимое течение, был исключен.

Правая часть модели (рис. 1, б) — последовательно соединенные пружина E_1 и демпфер, отражает поведение кинетических единиц с временем релаксации 10^2 сек. Левая часть модели, имитирующая пространственную сетку, образованную микроблоками с большим временем релаксации, характеризуется некоторым модулем высокоэластичности E_2 .

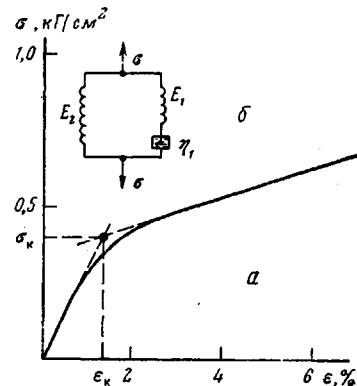


Рис. 1. Типичная диаграмма растяжения эластомера при низких температурах в высокоэластическом состоянии (а) и модель, описывающая наблюдаемый релаксационный процесс (б)

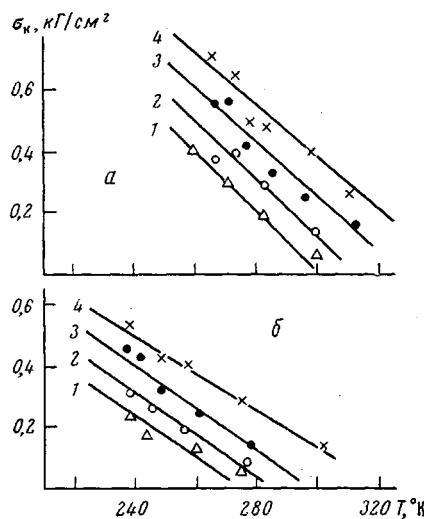


Рис. 2. Зависимость критического напряжения от температуры для каучука СКН-40 (а) и каучука СКМС-30 (б) при скоростях растяжения 0,002 (1); 0,02 (2); 0,2 (3) и 2%/сек (4)

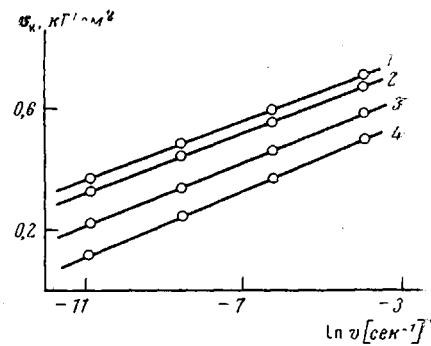


Рис. 3. Зависимость критического напряжения от логарифма скорости растяжения для каучука СКН-40 при температурах 260 (1); 265 (2); 275 (3) и 285°К (4)

При анализе поведения модели под действием напряжения время релаксации считали зависящим от напряжения по уравнению, аналогичному уравнению Александрова – Гуревича – Лазуркина [9–11] для вынужденно-эластической деформации

$$\tau = B \cdot e^{\frac{U - b\sigma}{kT}} \quad (1)$$

Это обусловлено тем, что критическое напряжение аналогично пределу вынужденной эластичности.

Решая уравнение модели, получим выражение

$$\sigma_k = \frac{U}{b} - \frac{kT}{b} \ln \frac{\sigma_k - E_2 \varepsilon_k}{v E_1 B}, \quad (2)$$

где σ_k – критическое напряжение, U – энергия активации, b – объем кинетической единицы, B – предэкспоненциальный член, ε_k – критическая

Значение релаксационных констант исследуемых полимеров

Эластомер	$b \cdot 10^{10}$, см ³	U , ккал/моль	B , сек.
СКМС-30	4,1	11,3	$6,3 \cdot 10^{-8}$
СКН-18	4,0	13,0	$4,0 \cdot 10^{-9}$
СКН-26	3,9	13,7	$6,3 \cdot 10^{-9}$
СКН-40	3,6	15,5	$2,0 \cdot 10^{-10}$

деформация, T – абсолютная температура, v – скорость деформации, k – постоянная Больцмана, E_1 , E_2 – модули упругости.

Из уравнения следует, что σ_k практически линейно зависит от абсолютной температуры и логарифма скорости деформации. Экспериментальные данные (рис. 2, 3) подтверждают это.

Используя уравнение (2), были вычислены значения U , b и B (таблица).

Значения энергии активации приводят к выводу, что первичными кинетическими единицами остаются сегменты, что согласуется с данными [1, 2]. Наблюдаемый релаксационный процесс характеризуется практически той же энергией активации, что и λ -процессы релаксации, вязкое течение эластомера и т. д. Величина предэкспоненциального члена хорошо согласуется с данными, полученными по λ -механизмам релаксации [2], и свидетельствует об участии в релаксационных процессах крупных структурных элементов (микроблоков). (Для времени релаксации сегментального движения $B=10^{-12}$ сек.)

Поскольку объем сегмента макромолекул каучуков по порядку величины равен 10^{-21} см^3 [10], а константа b по нашим данным равна 10^{-19} см^3 , можно заключить, что в процессе деформации участвуют крупные кинетические единицы — микроблоки. Участие в релаксационном процессе различных по природе кинетических единиц объясняется определенным механизмом теплового движения [6, 7].

Время релаксации при 20° , оцененное по формуле (1) и равное по порядку величины $10-10^2$ сек., близко к времени релаксации одного из λ -процессов в эластомерах [2, 3], что дополнительно подтверждает участие в релаксационном процессе кинетических единиц в виде микроблоков.

Научно-исследовательский
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
4 I 1977

Институт физической химии АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976, гл. 1.
2. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., A12, 368, 1970.
3. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, В. М. Стороженко, Высокомолек. соед., A15, 1450, 1973.
4. Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Механика полимеров, 1969, 970.
5. Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Высокомолек. соед., A10, 400, 1968.
6. Г. М. Бартенев, А. М. Кучерский, Высокомолек. соед., A12, 794, 1970.
7. G. M. Bartenev, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1371, 1971.
8. Г. М. Бартенев, Коллоидн. ж., 12, 408, 1950.
9. А. П. Александров, Труды первой и второй конференции по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 57.
10. Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
11. Г. И. Гуревич, Ж. техн. физики, 17, 1491, 1947.

УДК 541.64:547.321:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

Будтов В. П., Мадорская Л. Я.,
Отрадина Г. А., Беляев В. М.

Несмотря на уникальные свойства многих гомо- и гетероцепочных фторполимеров, физико-химические характеристики данных полимеров, такие, как молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, структура и статистическая жесткость отдельных макромолекулярных цепей фторполимеров изучены сравнительно мало [1-4]. В работах [3, 5-7] имеются указания на повышенную жесткость цепей фторполимеров, но следует указать на тот факт, что в исследованных фторполимерах атомы фтора находятся в основном в боковых радикалах. В данной