

ческих испытаний лежит в области 120–200°. Термическое поведение ССУ показывает, что при нагревании на воздухе потеря в весе при 350° составляет до 10% (рис. 3, б), причем с увеличением длины силоксанового фрагмента в полимерной цепи термостойкость практически не изменяется.

Следует отметить, что с увеличением содержания кремния в ССУ (>5%), т. е. с увеличением содержания хорошо растворимого блока,

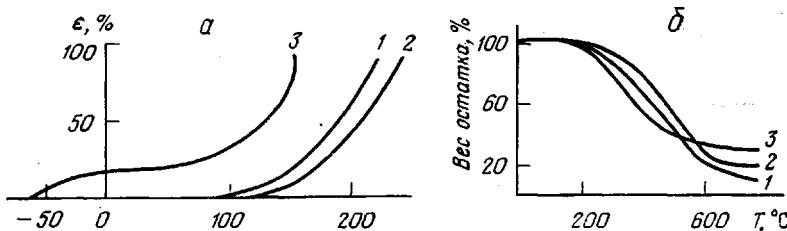


Рис. 3. Термомеханические (а) и термогравиметрические (б) кривые для ССУ на основе БХФС (20 мол.%) с  $n=12$  (1), 20 (2), 45 (3)

$-[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]_n$  – в блок-сополимере, резко увеличивается их растворимость в хлорированных углеводородах. В ряде случаев нами наблюдалась так называемая «потеря растворимости», когда полимер, полученный высаджением из реакционной смеси, повторно не давал раствора этой же концентрации. Вероятно, это можно объяснить образованием при синтезе сополимеров методом межфазной поликонденсации стабильных пересыщенных растворов [6].

Для оценки гидролитической устойчивости ССУ пленки на их основе были подвергнуты выдержке в различных средах (вода, 37°, 10 суток; вода, 80°, 1 сутки; этанол, 37°, 10 суток; 1%-ный водный раствор NaCl, 37°, 10 суток; 10%-ный раствор NaOH, 20°, 1 сутки; 10%-ный раствор HCl, 20°, 1 сутки). Сравнение ИК-спектров и физико-механических характеристик исследуемых образцов с исходным не обнаруживает существенных изменений их свойств.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию  
13 I 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Гольдин, Л. С. Батурина, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1974, вып. 13, стр. 33.
- Т. Танака, Х. Рёке, Т. Нонака, Котё кагаку дзасси, 71, 2088, 1968.
- И. М. Райгородский, Г. П. Бахаева, Л. И. Макарова, В. А. Савин, К. А. Андрианов., Высокомолек. соед., A17, 84, 1975.
- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Высокомолек. соед., 7, 634, 1965.
- R. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., 40, 299, 1959.
- R. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., 62, 33, 1962.

УДК 541.64:539.3

#### ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ СТЕПЕННОГО ЗАКОНА ДОЛГОВЕЧНОСТИ

Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А.

Зависимость долговечности полимеров в высокоэластическом состоянии от напряжения растяжения подчиняется степенному закону [1]

$$\tau = C \sigma^{-b} e^{U/kT}, \quad (1)$$

где  $\tau$  – долговечность,  $\sigma$  – истинное напряжение растяжения,  $U$  – энергия

активации процесса разрушения,  $T$  – абсолютная температура,  $C$  – константа. Степенной закон долговечности наблюдается в некотором температурном интервале, границы которого точно не определены.

Уравнение долговечности (1) соответствует режимам испытания  $\dot{\epsilon} = \text{const}$ . Одним из распространенных режимов испытания является режим с заданной скоростью деформации растяжения  $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt = \text{const}$ . Исходя из принципа суммирования элементарных актов разрушения (критерий Бейли), по уравнению долговечности (1) можно рассчитать разрывное напряжение для режима  $\dot{\epsilon} = \text{const}$

$$\sigma = A(\dot{\epsilon})^{1/m} \cdot e^{U/kT}, \quad (2)$$

где  $m = 1 + b$ ,  $b$  – константа, входящая в уравнение долговечности, постоянная  $A = (mCE)^{1/m}$ ,  $E$  – модуль высокой эластичности при растяжении. Очевидно, что уравнение (2) выражает также степенной закон зависимости прочности от скорости деформации. Поэтому границы применимости уравнения (1) должны соответствовать границам применимости уравнения (2).

Исследовались спицые (2% S) и неспицые эластомеры: бутадиенстирольный СКС-30 и бутадиенметилстирольный СКМС-10, которые характеризуются температурами стеклования  $-58$  и  $-72^\circ$ .

Нами получены данные по температурной зависимости разрывного напряжения спицого и неспицого СКС-30 (рис. 1) при различных скоростях растяжения (от  $0,34$  до  $0,34^{-2}$  сек $^{-1}$ ). Аналогичные данные получены для СКМС-10.

Прямолинейные участки зависимости соответствуют уравнению (2) при режиме деформации  $\dot{\epsilon} = \text{const}$ . При высоких температурах прочность резко понижается, при низких температурах – увеличивается, отклоняясь от линейного хода.

Из этих данных можно определить верхнюю температуру  $T_v$  и нижнюю  $T_n$  – границы применимости степенного закона и выразить связь между ними и скоростью деформации  $\dot{\epsilon}$  (рис. 2). Из рис. 1 следует, что температурам  $T_v$  и  $T_n$  соответствуют граничные значения  $\sigma_v$  и  $\sigma_n$ , которые так же, как температурные границы, зависят от скорости деформации  $\dot{\epsilon}$ .

Рассмотрим верхнюю границу  $T_v$  для неспицых эластомеров. Так, для СКС-30 она наблюдается (рис. 1) в интервале температур  $120$ – $145^\circ$ , которому соответствует диапазон  $\sigma_v$  от  $2,5$  до  $5,0$  кГ/см $^2$ . Если при этих разрывных напряжениях рассчитать долговечность по уравнению (1), то логарифм долговечности  $\lg \tau_d$  будет находиться в интервале  $0,4$ – $1,8$  (где  $\tau$  выражено в секундах).

Поскольку релаксационные процессы влияют на долговечность эластомера, то представляло интерес сравнить полученные данные с релаксационными свойствами эластомеров. К релаксационным процессам, наблюдаемым в высокоэластическом состоянии, относятся так называемые  $\lambda$ -процессы, связанные с термофлуктуационной природой надмолекулярных структур (микроблоков) и их перестройкой с течением времени [2]. Эти процессы протекают в области высокоэластического плато и ответственны за медленный физический процесс релаксации и вязкое течение. Для исследуемых эластомеров наблюдаются отчетливо выраженные три  $\lambda$ -процесса ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ ), которые характеризуются тремя временами релаксации. В спицом эластомере, кроме  $\lambda$ -процессов, при высоких температурах наблюдается  $\delta$ -процесс химической релаксации.

На рис. 3 приведены зависимости логарифма времени релаксации от обратной температуры для СКС-30. Так как  $\lambda$ -процессы релаксации ответственны и за вязкое течение неспицого эластомера, то, по-видимому, можно считать, что граница  $\sigma_v$  определяет переход неспицого полимера при  $120$ – $145^\circ$  к вязкотекучему состоянию и кривая  $3'$  рис. 3 в этом интервале температур дает значения логарифмов времен релаксации  $\lg \tau$  в

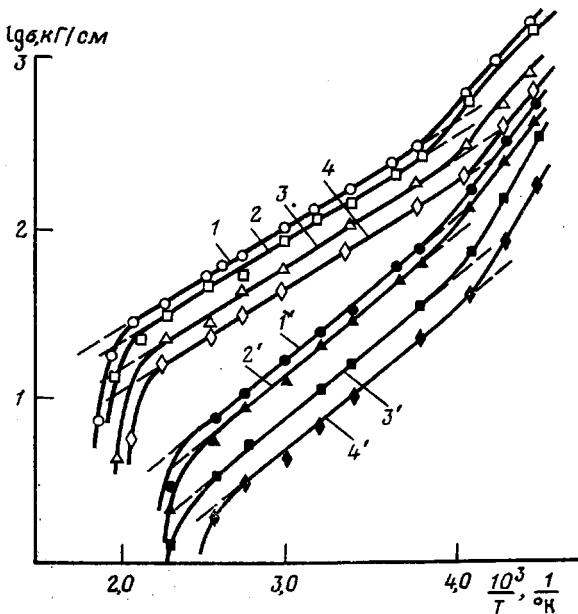


Рис. 1. Температурные зависимости истинной разрывной прочности спищего эластомера СКС-30 (1-4) и неспищего (1'-4') при различных скоростях деформации растяжения: 1 - 0,34; 2 - 0,2; 3 -  $0,34 \cdot 10^{-1}$ ; 4 -  $0,34 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$

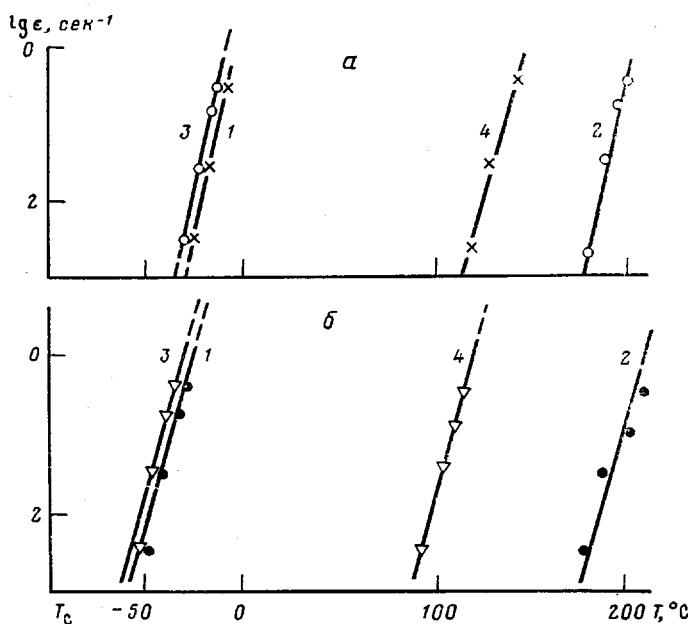


Рис. 2. Диаграмма прочностных состояний спищих (1, 2) и неспищих (3, 4) эластомеров СКС-30 (а) и СКМС-10 (б), выражающая зависимость между скоростью деформации растяжения  $\dot{\varepsilon}$  и  $T_c$  (1, 3) и  $T_v$  (2, 4) границ применимости степенного закона долговечности

пределах 1,2–1,7. Эти значения находятся внутри интервала долговечности  $\lg \tau_b$  (0,4–1,8), определенного выше. Этот факт говорит о том, что при  $\sigma_b$  время релаксации  $\lambda_3$ -процесса и долговечность практически совпадают. При больших напряжениях ( $\sigma > \sigma_b$ ) будет превалировать процесс вязкого течения. Подобная ситуация характерна и для неспищего СКМС-10, для которого  $T_b$  находится в области температур 90–115° и в диапазоне разрывных напряжений  $\sigma_b$  (2,0–4,0 кГ/см<sup>2</sup>). Долговечность, рассчитанная при этих напряжениях, находится в интервале  $\lg \tau_d$  от 0,85 до 2,4. Значения логарифмов времен релаксации  $\lg \tau$ , определенных при

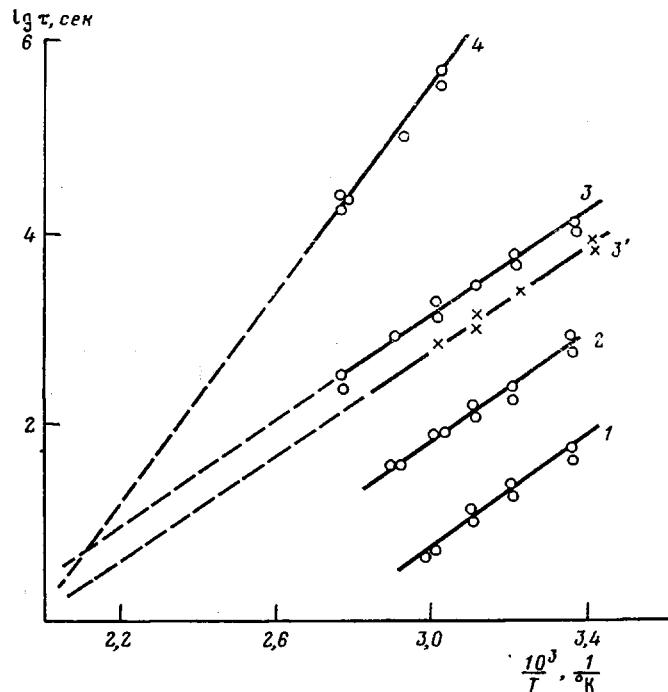


Рис. 3. Температурная зависимость логарифма времен релаксации различных процессов для спищего эластомера СКС-30:  
 1 —  $\lambda_1$ -; 2 —  $\lambda_2$ -; 3 —  $\lambda_3$ -процесс релаксации; 4 — б-процесс химической релаксации; 3' —  $\lambda_3$ -процесс для неспищего СКС-30

$\sigma_b$  (90–115°), лежат в узком интервале (1,8–2,4), который находится внутри интервала долговечности 0,85–2,4. Следовательно, и в данном случае наблюдается совпадение времен релаксации и долговечности при  $\sigma_b$ , выше которого преобладает процесс вязкого течения.

Перейдем к рассмотрению верхней температурной границы  $T_b$  для спищих эластомеров. Для спищего СКС-30 отклонение от линейной зависимости в области высоких температур 180–200°, вероятно, связано с химическим течением. Например, при этих температурах времена химической (кривая 4) и физической (кривая 3) релаксации на рис. 3 становятся одинаковыми (точка пересечения кривых). С дальнейшим повышением температуры время химической релаксации становится меньше времени физической релаксации и, следовательно, определяет деформационные процессы эластомера. Таким образом, точка пересечения кривых 3 и 4 соответствует верхней температурной границе применимости степенного закона долговечности. Такая же корреляция наблюдается и для спищего эластомера СКМС-10, точка пересечения которого также попадает в область верхней границы 180–200° (рис. 2). Следует отметить, что энергия активации процесса разрушения  $U$  в формуле (2) и энергия

активации  $\lambda$ -процессов релаксации практически совпадают и равны 13 ккал/моль для СКС-30 и 12 ккал/моль для СКМС-10 [3]. Кроме того, и энергия активации вязкого течения этих полимеров имеет ту же величину, что подтверждает высказанное ранее Гулем [4] предположение, что процессы разрушения в эластомерах определяются, как и вязкое течение, межмолекулярными взаимодействиями.

Таким образом, на примере эластомеров установлены границы температурно-силового диапазона применимости степенного закона долговечности, наблюдавшегося в области высокоэластического плато.

Институт физической химии АН СССР  
Научно-исследовательский  
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
23 I 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, Л. С. Брюханова, Ж. техн. физики, 28, 287, 1958.
2. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., A12, 368, 1970, Докл. АН СССР, 201, 1130, 1971.
3. Г. М. Бартенев, Ю. А. Синичкина, В. В. Алексеев, Высокомолек. соед., A19, 2126, 1977.
4. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1971, стр. 344.

УДК 541.64:539.3

## РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНЕ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ

Туманова И. А., Семенов О. Б., Яновский Ю. Г.,  
Хотимский В. С., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С.

В работе [1] указывалось на множественный характер температурных переходов, наблюдавшихся в поливинилтриметилсилане (ПВТМС). Следует отметить, что полимеризация ВТМС, инициированная *n*-BuLi и исследованная в широком интервале температур (25–200°), осложняется вторичными реакциями, приводящими к разветвлениям в макромолекулах ПВТМС [2, 3]. Так как разветвленность влияет на ряд свойств полимеров [4–11], выявление наличия и оценка степени разветвленности макромолекул необходимы для характеристики высокомолекулярного соединения.

Общепринятым методом оценки степени разветвленности полимеров является метод, предложенный Зиммом и Килбом [12] и заключающийся в определении степени отклонения зависимости  $\lg [\eta] - \lg [M]$  от линейной.

В настоящей работе нами была предпринята попытка оценки влияния разветвленности на основании анализа комплекса релаксационных переходов в ПВТМС, определенных из динамических испытаний (малоамплитудного периодического деформирования) в режиме свободнозатухающих колебаний [13].

Исследуемые образцы ПВТМС были синтезированы в стеклянных ампулах без перемешивания по методике [2, 3]. Условия синтеза и некоторые свойства полученных образцов ПВТМС приведены в таблице. Для проведения эксперимента выбраны образцы ПВТМС с различной степенью разветвленности макромолекул. Среднее число ветвлений, приходящееся на одну макромолекулу ПВТМС  $\bar{t}$ , рассчитывали в предположении трехфункционального ветвления по методу, предложенному Зиммом и др.