

лено для  $[C_6H_5Si(NH)_{1,5}]_{6n}[CH_3SiH-(NH)]_n[CH_2=CHSi(NH)_{1,5}]_n-C_{39}H_{48,5}N_{11,5}Si_8$ , %: C 51,87; H 5,41; N 17,84; Si 24,88.

Смесь олигофенилвинилсилесквиазанов и олигофенилметилгидридсилесквиазанов в присутствии катализатора Спайера. В колбу 1 поместили 8,8 г, а в колбу 2 – 15,6 г смеси олигоорганосилесквиазанов. Затем в обе колбы ввели ТГФ и после растворения содержимого ввели катализатор (раствор  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  в ТГФ) из расчета  $5 \cdot 10^{-5}$  г-моль/100 г смеси олигомеров. Растворитель удалили вакуумированием и отверждали при  $120^\circ$ . В отверженном полимере найдено, %: C 53,10; H 5,63; N 16,75; Si 23,51. Вычислено для  $C_{39}H_{48,5}N_{11,5}Si_8$ , %: C 51,87; H 5,41; N 17,84; Si 24,88.

В полученном аналогично и отверженном при  $200^\circ$  продукте найдено, %: C 52,93; H 5,26; N 17,83; Si 24,33.

Все отверженные полимеры не размягчаются при нагревании до  $300^\circ$  (определение проводили на весах Каргина).

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
26 III 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 472.
2. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, В. М. Котов, Ж. общей химии, 35, 2176, 1965.
3. Д. Я. Жинкин, Г. Н. Мальнова, Ж. В. Гориславская, К. К. Попков, Ж. общей химии, 37, 2124, 1967.
4. W. Fink, Helv. chim. acta, 49, 1408, 1966.

УДК 541.64:539.3

### КИНЕТИКА ГОМОГЕННОГО РАЗРУШЕНИЯ В МОДЕЛИ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

Зайцев М. Г., Разумовская И. В.

Согласно работам [1–3], элементарным актом разрушения ориентированных аморфно-кристаллических полимеров является термоактивационный разрыв напряженной макромолекулы в аморфной прослойке. Долговечность полимера  $\tau$  при этом определяется известной формулой Журкова

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

Энергия активации макропроцесса разрушения  $U_0$  для большинства полимеров оказывается примерно вдвое меньше энергии диссоциации химических связей  $D$ , характеризующей элементарный акт разрушения. В работе [3] отмечалось, что объяснение этому факту следует искать в особенностях микроструктуры и кинетики процесса разрушения полимера.

Кинетика разрушения полимеров теоретически исследована в работах [4–10]. В работах [5–10] не было получено различие между  $U_0$  и  $D$ . В работе [4] в результате учета «разнодлинности» несущих цепей в аморфной прослойке значение  $U_0$  оказалось на ~20% ниже значения  $D$ . Во всех этих работах силовая зависимость энергии активации элементарного акта разрушения (разрыва макромолекулы) принималась линейной. Вместе с тем, теоретические расчеты этой зависимости [3] показывают, что она нелинейна, и произвольный выбор интервала линейности предопределяет значение энергии активации макропроцесса  $U_0$ .

В настоящей работе изучалась модель гомогенного разрушения полимера типа элемента разрушения Регеля [3]. Модель представляет собой совокупность разнодлинных цепей, закрепленных между двумя пласти-

нами, к которым приложено внешнее напряжение  $\sigma$ . Цепи деформируются по некоторому закону  $f(x)$  ( $f$  — сила,  $x$  — деформация) и разрушаются термофлуктуационно. Среднее время ожидания разрыва цепи

$$\Theta = \theta_0 \exp \left[ \frac{u(f)}{kT} \right] (u(f) — силовая зависимость энергии активации). В отличие от работ [4—10] рассмотрены как линейные, так и нелинейные зависимости  $u(f)$  и  $f(x)$ .$$

Исследовано влияние вида силовой зависимости энергии активации разрыва цепи  $u(f)$ , закона деформации несущих цепей  $f(x)$ , а также их разброса по длинам на характеристики макроразрушения:  $U_0$  и  $\dot{\epsilon}$  ( $\dot{\epsilon}$  — скорость установившейся ползучести).

Уравнения кинетики разрушения для рассматриваемой модели при постоянном напряжении  $\sigma$  записаны в работе [4] и имеют вид

$$\frac{d\rho(l, t)}{dt} = -\frac{l\rho(l, t)}{a_0\Theta[l, a(t)]} \quad (2)$$

$$\sigma = m \int_{l_{\min}}^{a(t)} f[l, a(t)] \rho(l, t) dl$$

$$l_{\max} = \begin{cases} a_0 & \text{при } a(t) - a_0 < a_0 x_m, \\ a(t)/(1+x_m) & \text{при } a(t) - a_0 \geq a_0 x_m, \end{cases}$$

где  $\rho(l, t)$  — функция распределения цепей по длинам,  $a(t)$  — расстояние между пластинами (длина элемента Регеля),  $a_0$  — то же расстояние при  $\sigma=0$  (в дальнейшем это значение принято за единицу длины),  $m$  — концентрация цепей в момент  $t=0$ ,  $x_m$  — деформация цепи, соответствующая теоретической прочности.

Функция распределения по длинам при  $t=0$  выбиралась в виде

$$\rho(l, 0) = C \exp \left[ \frac{(l-l_0)^2}{2\delta^2} \right] \quad 1 \leq l < \infty \quad (3)$$

$C$  — нормировочная константа. Условие  $l \geq 1$  означает, что в нерастянутом состоянии ( $a=1$ ) напряженных цепей нет.

Рассматривались следующие варианты зависимостей  $f(x)$  и  $u(f)$ :

$$\text{I } f(x) = F \frac{x}{x_m}, \quad u(f) = D \left[ 1 - \frac{f}{F_0} \right];$$

$$\text{II } f(x) = 4F_0 [e^{-bx} - e^{-2bx}], \quad u(f) = D \left[ 1 - \frac{f}{F_0} \right], \quad (4)$$

$$F_0 = bD/(2r_0), \quad b=5;$$

$$\text{III } f(x) = 4F_0 [e^{-bx} - e^{-2bx}],$$

$$u(f) = D \left[ \sqrt{1 - \frac{f}{F_0}} - \frac{f}{2F_0} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{f}{F_0}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{f}{F_0}}} \right], \quad F_0 = \frac{bD}{2r_0},$$

$$\text{a) } b=5, \quad \text{б) } b=3,22,$$

где  $r_0$  — равновесное расстояние между атомами в цепи. Выражение для  $u(f)$  в варианте III соответствует силовой зависимости энергии активации атомной цепочки с потенциалом Морзе для ближайших соседей [3].

Решение уравнений (1) проводили на ЭВМ. В результате решения получали кривые ползучести  $a(t)$ , содержащие все три характерные стадии.

Долговечность полимера  $\tau$  определяли как время от начала разрушения до потери системой механической устойчивости. Напряжение  $\sigma$  в процессе счета изменялось не более чем на 0,5%, что позволяло получить долговечность с точностью до 10%.

Для каждого варианта зависимостей  $u(f)$  и  $f(x)$  (4) варьировался разброс нитей по длинам  $\delta$ . Центр распределения  $\rho(l, 0) - l_0$  во всех случаях выбирался равным  $1 + \delta$ . Проводя расчет при разных температурах  $T$  и напряжениях  $\sigma$ , можно получить семейство кривых  $\lg \tau(\sigma, T)$ . Полученные зависимости  $\lg \tau(\sigma)$ , вообще говоря, нелинейны, что отмечалось также

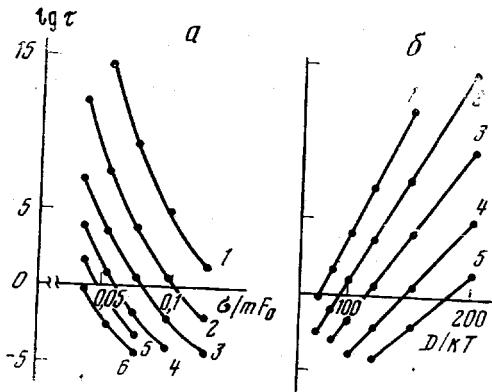


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость долговечности  $\tau$  от напряжения (a) и температуры (б): а – значения  $D/kT = 200$  (1); 150 (2); 120 (3); 100 (4); 86 (5) и 75 (6); б – значения  $\sigma/mF_0 = 0,039$  (1); 0,054 (2); 0,073 (3); 0,093 (4) и 0,119 (5)

Рис. 2. Зависимость энергии активации макропроцесса разрушения  $U_0$  от разброса несущих цепей по длинам  $\delta$  для различных вариантов уравнения (4) ( $U_0$  – в единицах  $D$ )

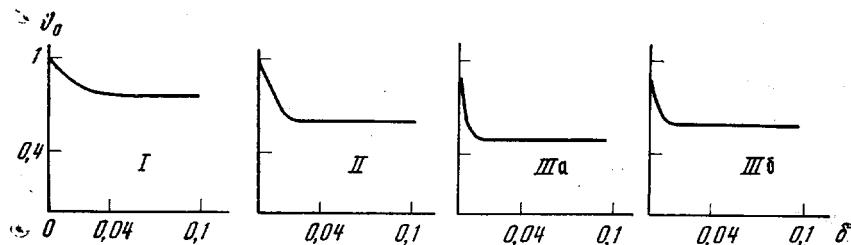


Рис. 2

в работе [10]. Степень их нелинейности увеличивается по мере перехода к более «нелинейным» вариантам (4) и с увеличением  $\delta$ . Однако даже для тех из исследованных случаев, в которых отклонение  $\lg \tau(\sigma)$  от линейности максимально, зависимости  $\lg \tau(1/T)$  не отличаются от прямых (рис. 1). Прямолинейность  $\lg \tau(1/T)$  позволяет характеризовать процесс разрушения «макроскопической» энергией активации  $U(\sigma)$ . Так как зависимость  $\lg \tau(\sigma)$  нелинейна, зависимость  $U(\sigma)$  также не является строго линейной. Однако степень ее нелинейности очень невелика, так что она вполне может быть аппроксимирована прямой. Экстраполяция к  $\sigma=0$  дает при этом «начальную» энергию активации макропроцесса разрушения  $U_0$ .

На рис. 2 приведены зависимости  $U_0$  от величины разброса по длинам  $\delta$ . Видно, что для всех исследованных вариантов  $U_0(\delta)$  резко убывает при малых  $\delta$  и быстро выходит на плато. Так как для реальных полимеров разброс по длинам вряд ли может быть меньше 1–2%, определяемое в эксперименте значение  $U_0'$ , по-видимому, относится к области плато на зависимости  $U_0(\delta)$ . Это согласуется с экспериментальным фактом нечувствительности  $U_0'$  к характеристикам микроструктуры полимера.

Значение энергии активации на плато  $U_0'$  заметно меньше энергии диссоциации химических связей  $D$ . Для варианта I, исследованного в ра-

боте [4],  $U_0' \approx 0,78 D$ , что практически совпадает с результатом, полученным в этой работе. Снижение  $U_0'$  вызвано только фактором разнодлинности несущих цепей, роль которого качественно рассматривалась в работах [3, 4]. Нелинейность  $f(x)$  (вариант II) приводит к дополнительному уменьшению  $U_0'$ . Примечательно, что этот фактор проявляется только совместно с фактором разнодлинности. При  $\delta=0$  в варианте II  $U_0=D$ , так же как в варианте I. Напротив, учет нелинейности  $u(f)$  в варианте III уменьшает  $U_0$  как при малых  $\delta$ , так и на плато. Совокупное действие трех перечисленных факторов дает в варианте IIIа  $U_0' \approx 0,48 D$ , а в варианте IIIб  $U_0' \approx 0,57 D$ . Таким образом, низкие по сравнению с  $D$  экспериментальные значения начальной энергии активации  $U_0'$  вполне могут быть объяснены в рамках существующих представлений об элементарном акте разрушения ориентированного полимера как о разрыве напряженной макромолекулы.

Зависимость  $\dot{\epsilon}t$  от разброса несущих цепей по длинам для различных вариантов уравнения (4)

Вариант, №	$\delta$	$\dot{\epsilon}t$	Вариант, №	$\delta$	$\dot{\epsilon}t$
I	0,01	0,0043	IIIа	0,005	0,0029
	0,02	0,011		0,01	0,0054
	0,05	0,026		0,05	0,028
	0,1	0,052		0,1	0,058
	0,01	0,0051	IIIб	0,005	0,0026
II	0,02	0,011		0,01	0,0062
	0,05	0,027		0,05	0,029
	0,1	0,055		0,1	0,060

Для всех исследованных случаев на кривых ползучести имеется четко выраженный линейный участок. Это позволяет определить скорость установившейся ползучести и рассмотреть влияние характеристик элементарного акта разрушения и микроструктуры на  $\dot{\epsilon}t$ . Из проведенных расчетов следует, что  $\dot{\epsilon}t$  слабо зависит от  $T$  и  $c$ , что согласуется с выводами работы [4], а также с экспериментальными данными работы [3]. В таблице представлены значения  $\dot{\epsilon}t$ , усредненные по  $T$  и  $c$ , для разных вариантов (4) при различных  $\delta$ . Видно, что  $\dot{\epsilon}t$  практически нечувствительна к виду  $u(f)$  и  $f(x)$ . Вместе с тем она сильно меняется при изменении  $\delta$ , причем имеет место приближенное равенство

$$\dot{\epsilon}t \approx 0,5 \delta \quad (5)$$

Соотношение (5) позволяет по экспериментальным значениям  $\dot{\epsilon}t$  судить о разбросе по длинам для реальных полимеров. При этом нужно учесть, что деформация ползучести аморфно-кристаллического полимера, возникающая благодаря термофлуктуационным разрывам напряженных цепей, сосредоточена в аморфных прослойках, а кристаллиты практически не деформируются [3]. Вследствие этого коэффициент в соотношении (5) уменьшится в  $(a+c)/a$  раз, где  $c$  и  $a$  – соответственно размеры кристаллита и аморфной прослойки. Так, для капрона, согласно работе [3],  $\dot{\epsilon}t=0,017$  и  $c=2a$ . Тогда, используя соотношение (5), получим  $\delta=0,1$ , что гораздо меньше значения, принятого в работе [4], и близко к оценке в работе [11].

Рассмотренная модель не учитывает локализации процесса разрушения и поэтому дает на порядок завышенное по сравнению с экспериментальным [3] значение концентрации разорванных цепей в конце участка установившейся ползучести и не позволяет корректно вычислить коэффициент  $\gamma$  в уравнении (1). Учет локализации разрушения значительно усложняет уравнения кинетики и проведен в настоящем время только в моделях, не учитывающих разнодлинность несущих цепей и нелиней-

ность  $f(x)$  и  $u(f)$  [5–9]. Для более полного описания процесса разрушения полимера влияние всех этих факторов следует рассматривать совместно.

Авторы выражают глубокую благодарность С. Н. Журкову и А. И. Слуцкеру за интерес к работе и обсуждение ее результатов.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
26 III 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, В. Е. Корсуков, Физика твердого тела, 15, 2071, 1973.
2. С. Н. Журков, В. С. Куксенко, Механика полимеров, 1974, № 5, 792.
3. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 560.
4. А. Д. Чевычелов, Механика полимеров, 1967, № 1, 8.
5. Ю. Я. Готлиб, А. В. Добродумов, А. М. Ельяшевич, Ю. Е. Светлов, Физика твердого тела, 15, 801, 1973.
6. А. В. Добродумов, А. М. Ельяшевич, Физика твердого тела, 15, 1891, 1973.
7. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Физика твердого тела, 15, 2732, 1973.
8. В. П. Тамуж, П. В. Тихомиров, Механика полимеров, 1973, № 2, 227.
9. В. Р. Регель, В. П. Тамуж, Механика полимеров, 1977, № 3, 458.
10. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов, Е. В. Полианчик, Докл. АН СССР, 215, 1157, 1974.
11. А. И. Губанов, В. А. Кособукин, Механика полимеров, 1974, № 5, 922.

УДК 541.64:543.544

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕВЫХ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП НА УДЕРЖИВАЕМЫЕ ОБЪЕМЫ ОЛИГОМЕРОВ В ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кузаев А. И.

В основе ГПХ метода определения средних молекулярных масс и молекулярно-массового распределения полимеров и олигомеров, как известно, лежит линейная зависимость между объемами удерживания  $V_r$  и гидродинамическими объемами макромолекул, которая в координатах  $V_r - \lg(M[\eta])$  является универсальной для всех типов полимеров [1]. Так как для каждого полимеромологического ряда существует определенная зависимость размеров молекул от молекулярной массы, то и величины их  $V_r$  линейно зависят от  $\lg M$  [2]. Указанные закономерности строго соблюдаются лишь при отсутствии адсорбционных взаимодействий между разделяемыми веществами и насадкой хроматографической колонки. В противном случае эффективность разделения может нарушаться и механизм разделения становится чисто адсорбционным [3–5].

С другой стороны, при хроматографии олигомеров с функциональными группами наличие последних может оказывать влияние на размеры молекул и тем самым на величины  $V_r$ , что в конечном счете будет сказываться на точности определения параметров ММР олигомеров [6]. Однако в литературе до настоящего времени нет количественных данных по влиянию типа концевых групп олигомеров на их удерживаемые объемы в ГПХ. Данное сообщение посвящено экспериментальной проверке влияния концевых гидроксильных групп на удерживаемые объемы парафинов, спиртов, гликолей, диглицидиловых эфиров и ряда ароматических соединений в гель-хроматографии.

Исследования проводили на хроматографе фирмы «Уотерс», снабженном стирогелевыми колонками с пористостью 200, 500 и 1000 Å при 25°. Элюент – ТГФ, скорость его подачи 1 мл/мин. Использовали вещества марки х.ч., их чистоту контролировали в процессе ГПХ-анализов. Характеристики использованных соединений будут приведены в соответствующих местах текста.