

проведения осмотических измерений. Высушивание проводили в вакууме над пятиокисью фосфора в течение 10–15 час при 60°. Перед взвешиванием образцы охлаждали в эксикаторе над гидроксидом калия.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева АН ССР

Поступила в редакцию  
11 VI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Гембицкий, А. И. Чмарин, Н. А. Клеццева, Д. С. Жук, Высокомолек. соед., A20, 1505, 1978.
2. И. М. Кошелева, П. А. Гембицкий, А. И. Чмарин, Л. М. Колесова, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Изв. АН ССР, серия химич., 1971, 1636.
3. П. А. Гембицкий, Д. С. Жук, В. А. Каргин, Полиэтиленимин, «Наука», 1971.
4. П. А. Гембицкий, Н. А. Клеццева, А. И. Чмарин, Д. С. Жук, Высокомолек. соед., A20, 2613, 1978.
5. P. H. Wahl, J. Polymer Sci., 29, 375, 1958.
6. A. Teramoto, M. Morimoto, J. Nishijima, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1021, 1967.
7. W. Cooper, D. E. Eaves, G. Vaughan, J. Polymer Sci., 59, 241, 1962.
8. W. R. Krigbaum, Q. A. Tremontozzi, J. Polymer Sci., 28, 295, 1958.
9. Л. Е. Гусельников, А. Ю. Кошелева, И. М. Кошелева, М. М. Кусаков, Э. А. Разумовская, Высокомолек. соед., 7, 860, 1965.

УДК 541.64:539.2

#### ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

Сабсай О.Ю., Лукъянова Л.П., Малкин А.Я.,  
Виноградов Г.В., Чочуа К.А., Азовцев В.П.

В работе [1] были рассмотрены реологические свойства гелей на основе спиртного силоксанового каучука, пластифицированного силоксановой жидкостью. Было показано, что существует узкая область напряжений, в которой необратимые деформации, развивающиеся в образце, катастрофически возрастают. В настоящем сообщении описываются и обсуждаются результаты исследования кинетики этого перехода.

Резкое возрастание необратимых деформаций в узком интервале напряжений рассматривается как критическое явление, которому соответствует переход через предел текучести. В работе [2] было показано, что даже у систем, которые могут быть отнесены к дисперсным, переход через предел текучести развивается во времени, а долговечность (время от начала деформирования до начала интенсивного разрушения структурного каркаса, образованного дисперсной фазой) зависит от действующего напряжения.

Цель настоящей работы — изучение условий перехода полимерных гелей через предел текучести на примере кремнийорганического геля. Экспериментальное обнаружение и исследование таких временных эффектов позволяет говорить об их общности для разнообразных структурирующихся систем, способных к накоплению неограниченно больших необратимых деформаций. Количественное изучение зависимости долговечности от напряжений и скоростей деформаций позволяет распространить концепцию долговечности, имеющую фундаментальное значение для твердых тел [3], резин [4] и несшитых эластомеров при переходе последних в резиноподобное состояние [5], на системы типа полимерных гелей.

Образцы готовили смешением при комнатной температуре силоксанового эластомера марки СКTH (молекулярная масса  $(7+1) \cdot 10^4$ ) с полидиметилсилоксановой жидкостью (вязкость 0,4 Пас при 25°) в соотношениях 1:3 и 1:5. Затем в указанную смесь добавляли спивающий агент (тетраэтоксисилан и диэтилоловодикаприлат) в количестве 0,03 вес. ч. и тщательно перемешивали.

Эксперимент проводили на сдвиговом пластометре, между двумя плоскими параллельными пластинами которого помещали образец определенной толщины. К верхней пластинке прикладывали постоянную силу, при этом напряжения сдвига составляли  $1 \cdot 10^4$ — $2 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>.

Изучали кинетику развития обратимых и необратимых деформаций гелей при ползучести под действием постоянного напряжения сдвига и прежде всего время воздействия нагрузки, при котором появляется заметная остаточная деформация (чувствительность прибора по деформациям порядка 0,1%). Эксперименты проводили, варьируя продолжительность нагружения при одном и том же напряжении, с последующим упругим восстановлением. В зависимости от величины напряжения и длительности его воздействия на образец, время упругого восстановления составляло от 1 до 5 суток. Изучали также зависимость величины остаточной деформации от продолжительности деформирования образцов при постоянном напряжении.

Типичные примеры результатов экспериментальных наблюдений, показывающие кинетику развития необратимых деформаций  $\gamma_f$  под действием постоянного напряжения  $\tau$ , представлены на рис. 1. Очевидно, что  $\gamma_f$  развивается не мгновенно после приложения напряжений, а только через некоторое время  $t^*$  (величины  $t^*$  на рис. 1, а отмечены стрелками).

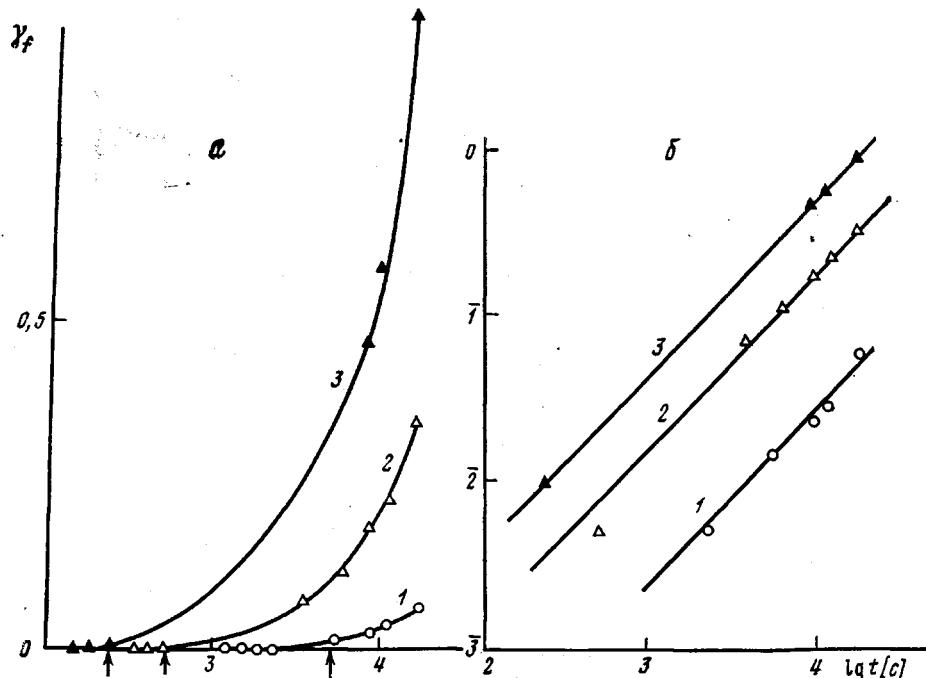


Рис. 1. Развитие необратимых деформаций  $\gamma_f$  (а) и  $\lg \gamma_f$  (б) во времени при постоянном напряжении  $\tau$  для системы СКГН (1 вес. ч.)+ПМС-400 (3 вес. ч.) при значениях  $1,2 \cdot 10^2$  (1);  $5,18 \cdot 10^2$  (2) и  $2 \cdot 10^3$   $\text{н}/\text{м}^2$  (3)

Зависимость  $t^*$  от  $\tau$  для двух полидиметилсилоксановых гелей изображены на рис. 2. Видно, что напряжения, соответствующие указанному выше критическому значению натекающей необратимой деформации, существенно зависят от времени пребывания систем под нагрузкой. Исходя из этих данных, предел текучести, измеренный в работе [1], при временах воздействия нагрузки порядка  $(5-10) \cdot 10^3$  с, следует рассматривать как условный.

Таким образом, понятие предела текучести для полимерных гелей должно быть неразрывно связано с понятием долговечности. Зависимость времени до разрушения образца от приложенного напряжения известна для самых разнообразных тел. Для твердых полимеров это явление составляет основу хорошо развитой в настоящее время кинетической концепции прочности [3], из которой следует подтверждаемая экспериментально экспоненциальная зависимость  $t^*$  от  $\tau$ . Для резин [4] и несплошных эластомеров [5, 6] характерна степенная форма зависимости  $t^* \sim \tau^n$ , где  $n \geq 2$ , для битумов [2]  $t^* \sim -\lg \tau$ . По результатам, полученным авторами

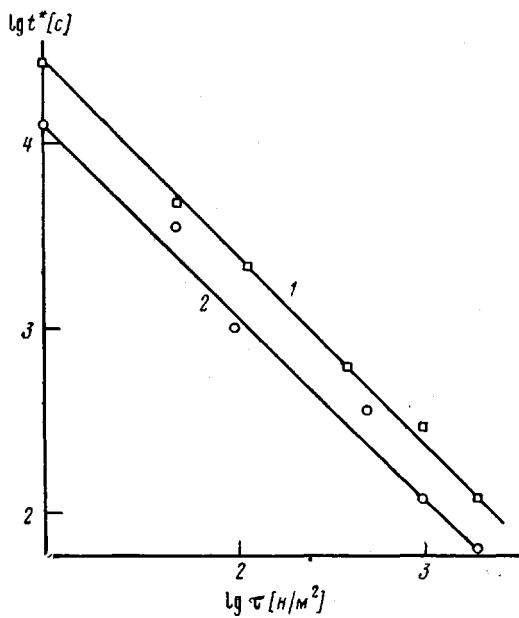


Рис. 2. Зависимость долговечности  $t^*$  от напряжения сдвига  $\tau$  для систем, содержащих 1 вес. ч. СКТН и ПМС-400 в количестве 3 (1) и 5 вес. ч. (2)

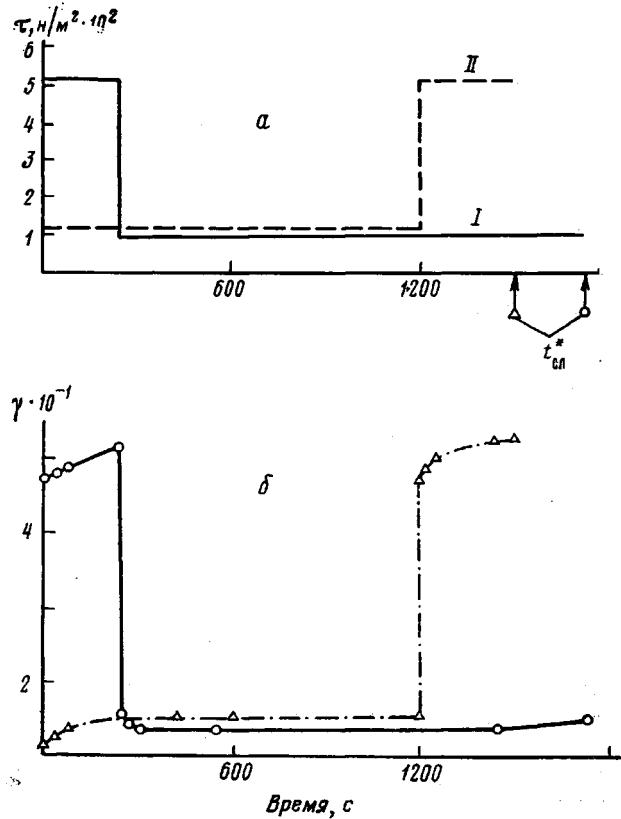


Рис. 3. Зависимость задаваемых напряжений сдвига  $\tau$  (ступенчатое нагружение) (а) и измеряемой полной деформации  $\gamma$  от времени (б) для системы СКТН (1 вес. ч.)+ПМС-400 (3 вес. ч.). Концы кривых соответствуют  $t=t^*$

для полимерных гелей, зависимость долговечности от напряжения  $t^* \sim \tau^{-1}$ . Существование таких слабых зависимостей можно объяснить тем, что рассмотренный в настоящей работе переход через предел текучести не связан с макроразрушением.

Специфика перехода через предел текучести в рассматриваемом случае указывает на восстановление связей в процессе разрушения. Если для твердых тел восстановление не происходит (или оно незначительно мало), то в данном случае при возникновении заметного течения уста-

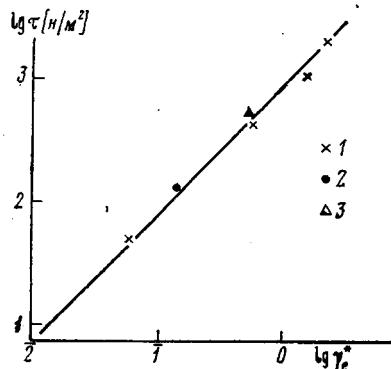


Рис. 4. Соотношение между критической обратимой деформацией  $\gamma_e^*$  и действующим напряжением  $\tau$  для системы СИТИ (1 вес. ч.) + ПМС-400 (3 вес. ч.);  $1 - \tau = \text{const}$ , 2 —  $\tau_2$  для режима I на рис. 3, 3 —  $\tau_2$  для режима II на рис. 3

навливается равновесие, так что число разрушенных связей в каждый фиксированный момент времени остается постоянным и зависит только от приложенного напряжения.

При разрушении полимерных гелей принцип аддитивности накопления повреждений, известный для твердых тел (критерий Бейли), не выполняется. Для доказательства последнего утверждения были проведены опыты по ступенчатому нагружению (рис. 3). На рисунке кривые оборваны в точке начала течения (эти точки показаны стрелками и обозначены  $t_{\text{сл}}^*$ ). Для использованного закона нагружения критерий Бейли должен иметь вид

$$t_1/t_1^* + t_2/t_2^* = 1, \quad (1)$$

где  $t_i^*$  — долговечности при постоянном напряжении  $\tau_i$ ,  $t_i$  — время действия  $i$ -го напряжения, причем  $t_1 + t_2 = t_{\text{сл}}^*$ .

При обработке экспериментальных данных по формуле (1) были получены величины 1,33 (режим I) и 1,61 (режим II) вместо 1. Такое расхождение следует признать значительным. Например, в случае режима I, для того чтобы правая часть уравнения (1) была равна 1 при фиксированном  $t_1$ ,  $t_2$  следует изменить почти в 2 раза.

На рис. 4 показано соотношение между обратимой деформацией, соответствующей  $t^*$ , и напряжением (для сложных режимов нанесены  $\tau_2$ ). Зависимость построена в форме, принятой для резин [7], и в таком виде представляет собой начальный участок огибающей разрыв Смита. Конечно, двух опытов по сложному нагружению еще недостаточно, чтобы судить об универсальности полученной предельной зависимости для полимерных гелей. Это является задачей дальнейшей работы, но в качестве весьма вероятной гипотезы уже сейчас можно сформулировать критерий прочности таких систем:  $\tau/\gamma_e = Q_{\text{крит}} = \text{const}$ .

Авторы благодарят Р. Л. Салганика за полезное обсуждение результатов работы.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР  
Московский научно-исследовательский  
телевизионный институт

Поступила в редакцию  
11 VI 1979

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Малкин, О. Ю. Сабсай, Л. П. Лукьянова, К. А. Чочуа, В. П. Азовцев, Высокомолек. соед., A18, 2031, 1976.
2. А. Я. Малкин, О. Ю. Сабсай, Е. А. Веребская, В. А. Золотарев, Г. В. Виноградов, Коллоидн. ж., 1976, № 1, 181.
3. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
4. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокомодульных материалов, «Химия», 1964.
5. G. V. Vinogradov, A. Ia. Malkin, V. V. Volasevitch, V. P. Shatalov, V. P. Judin, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 1721, 1975.
6. E. K. Borisenkova, O. Ju. Sabsai, M. K. Kurbanaliev, V. E. Dreval, G. V. Vinogradov, Polymer, 19, 1473, 1978.
7. Ф. Р. Эйрих, Т. Л. Смит, Разрушение, т. 7, 1976, стр. 104.

УДК 541.64:547(315.2+253.4)

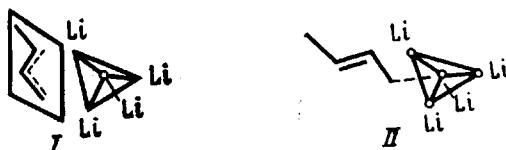
## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ МОДЕЛЕЙ МОНОМЕРНЫХ И АССОЦИРОВАННЫХ ФОРМ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛИТИЙАЛКИЛОВ

*Ерусалимский Г. Б., Кормер В. А.*

Кинетические исследования показывают, что рост цепей полидиенов под влиянием литийалкилов протекает на мономерных и малоассоциированных формах активных центров. Экспериментальные сведения о структуре этих активных центров ограничены из-за чрезвычайной склонности их к образованию более сложных ассоциатов. В подобной ситуации особенно актуальным становится применение квантовохимических методов.

В настоящей работе впервые проведено квантовохимическое рассмотрение зависимости строения активных центров анионной полимеризации бутадиена в неполярной среде от степени ассоциации. Оптимальную геометрию и электронную структуру молекул определяли в рамках модифицированного метода «полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием» [1, 2].

Расчеты  $\sigma$ - и  $\pi$ -форм  $(C_5H_5Li)_n$  ( $n=1, 2, 4$ ) обнаружили повышенную устойчивость  $\pi$ -структур, поэтому в качестве модели активного центра был выбран  $\pi$ -кротиолитий. В случае  $(\pi-C_4H_7Li)_n$  ( $n=1, 2$ ) более стабильными оказались цис-изомеры, а в случае упрощенной модели тетрамера,  $(\pi-C_4H_7Li)_2 \cdot CH_3Li$  — транс-изомер. Стабилизация цис-изомеров обусловлена взаимодействием  $C_5-Li$  [3], которое в тетрамере типа I не реализуется из-за стерического отталкивания замещенных аллильных фрагментов. Увеличение объема заместителя



переводит I в II. Заряды  $q_{C_\alpha}$ ,  $q_{C_\gamma}$ , а также порядки связей  $W_{C_\alpha-C_\beta}$  и  $W_{C_\beta-C_\gamma}$  ( $-0,543; -0,208; 1,153$  и  $1,674$  соответственно) согласуются с качественной картиной, установленной методом ЯМР [4, 5].

Полученные результаты позволяют сделать ряд важных выводов относительно механизма формирования звеньев растущих бутадиеновых