

Характеристическая вязкость полученных продуктов до  $P=0,9$  изменяется мало (от 0,0019 до 0,0025 м<sup>3</sup>/кг). Однако с увеличением продолжительности реакции до 3–4 ч она возрастает до 0,005 м<sup>3</sup>/кг.

На основании вышеизложенного представлена схема поликонденсации ДБА с Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (см. стр. 768).

Большая подвижность атомов брома, расположенных в мезо-положении антраценового цикла, обусловливает высокую скорость замещения одного из них и быстрое превращение мономера в анион II, который, при соединении новую молекулу мономера, превращается в димер III. Поскольку обе эти реакции приводят к быстрому расходу мономера, дальнейший процесс удлинения макромолекул представляется совокупностью последовательных актов взаимодействия олигомеров с анионом II. Замещение второго атома брома в этом анионе затруднено вследствие повышения электронной плотности на атомах углерода антраценового цикла под влиянием полисульфидного аниона. Поэтому взаимодействие двух анионов II может приводить к замещению атома водорода с образованием продукта типа I. Возможно, что в росте макроцепи особую роль играет резонансный эффект, возникающий за счет взаимодействия полисульфидной группы и ароматической системы, облегчающий дальнейшее замещение брома. Поэтому побочный процесс наиболее вероятен в начальный период, когда концентрация аниона II максимальна, концентрация мономера уже достаточно понизилась, а концентрация димеров и тримеров еще невелика.

Необходимо отметить, что наличие указанного побочного процесса не влияет на справедливость полученных нами кинетических результатов, так как они основаны на определении побочного продукта основной реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Халиуллин А. К., Антоник Л. М. Поликонденсация 9,10-дигромантрацена с полисульфидами натрия.— Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 235.
2. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. Н. Полиариленсульфиды: способы получения, строение и свойства.— Успехи химии, т. 47, № 11, с. 2065.
3. Feher F., Berthold H. J. Die Titrimetrische Bestimmung reiner Alkalipolysulfide.— Z. Analyt. Chem., 1953, B. 138, s. 248,
4. Пат. 3354129 (США).
5. Чубар Е. Механизмы химических реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 73.
6. Huisgen R. Methoden der organischen Chemie, B. 3/1. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1955, s. 99.
7. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М.: Мир, 1978, с. 84.

Иркутский институт органической  
химии СО АН ССР

Поступила в редакцию  
7.VII.1980

УДК 541.64:539.3

#### ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ НА ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Бартенев Г. М., Сидорова Т. Н.

В серии работ [1–3] для некристаллических полимеров (эластомеров) было установлено, что в высокоэластическом состоянии (в области высокоэластического плато) релаксационные процессы (релаксация напряжения, вязкое течение) и процессы разрушения полимеров при длительном (долговечность) и кратковременном нагружениях (разрывное напряже-

ние) характеризуются в пределах точности измерения ( $\pm 2$  кДж/моль) одной и той же энергией активации, совпадающей с энергией активации  $\lambda$ -процессов релаксации (подвижность надмолекулярной микроструктуры). При этом времена релаксации  $\lambda$ -процессов

$$\tau_i = B_i e^{U_0/kT} \quad (i=1, 2, 3), \quad (1)$$

определяющие вязкоупругие свойства полимера в области высокоэластического плато, характеризуются одним и тем же значением энергии активации  $U_0$ , но различными предэкспоненциальными коэффициентами  $B_i$ . Вязкость  $\eta$  и долговечность  $\tau_D$  описываются аналогичными зависимостями вида

$$\eta = f_1(\sigma) e^{U_0/kT} \quad (2)$$

$$\tau_D = f_2(\sigma) e^{U_0/kT} \quad (3)$$

Вязкость и долговечность полимера имеют, как видно, один и тот же температурный коэффициент, но различные нетемпературные коэффициенты,

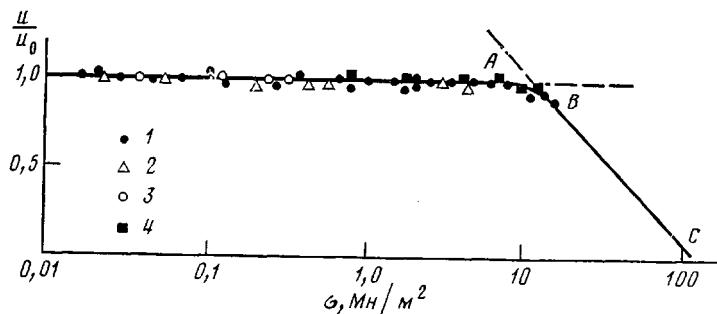


Рис. 1. Зависимость относительной энергии активации от напряжения растяжения для различных физических процессов в эластомерах СКС-30 и СКМС-40: 1 – данные по долговечности и разрывному напряжению СКМС-40; 2 – по релаксации напряжения СКС-30; 3 – по вязкости СКС-30; 4 – по долговечности и разрывному напряжению СКС-30. Сплошная кривая рассчитана по формуле (2)

зависящие от напряжения  $\sigma$ . При этом процессы разрушения и релаксации напряжения имеют одну и ту же энергию активации  $U_0$  как для неспищего, так и для спищего полимеров (энергия активации  $U_0$  не зависит от напряжения). Из этого следует, что разрушение в высокоэластическом состоянии имеет релаксационную природу, связанную с  $\lambda$ -процессами релаксации.

Таким образом, линейные и спищие полимеры обладают в высокоэластическом состоянии инвариантностью энергии активации для различных физических процессов в широком интервале напряжений растяжения или сдвига. Экспериментальные данные (рис. 1) подтверждают этот вывод.

Известно [4], что растягивающее напряжение увеличивает вероятность элементарных актов различных процессов, снижая энергию активации (механизм Эйринга). Таким образом, возникает противоречие между экспериментом и теорией.

Рассмотрим причины этого кажущегося противоречия. Каждый вид кинетических единиц, участвующих в том или ином релаксационном процессе, характеризуется соответствующей энергией активации  $U$ , величина которой определяется кинетической энергией, необходимой для перехода кинетической единицы из возбужденного в равновесное состояние. В  $\lambda$ -процессах релаксации, как и в  $\alpha$ -процессе (стеклование) [4], кинетическими единицами являются сегменты. Но в  $\alpha$ -процессе релаксации участвуют

свободные сегменты полимерных цепей, не входящих в микрообласти, т. е. микроблоки надмолекулярной структуры эластомера. В  $\lambda$ -процессах релаксации участвуют так называемые связанные сегменты, т. е. те же сегменты полимерной цепи, но с заторможенной подвижностью, поскольку они находятся в более плотных и структурно упорядоченных микрообластях.

В нашей работе [5] в рамках известной модели об активационном механизме переходов свободных сегментов под действием напряжения и на основе учета статистики таких переходов по всем направлениям предложено уравнение, описывающее время релаксации сегмента  $\tau$  при действии растягивающего напряжения  $\sigma$

$$\tau = \tau_0 e^{U_0/kT} z / \sinh z \quad (4)$$

где  $\tau_0$  — постоянная, равная периоду колебаний сегмента около положения равновесия (для свободного и связанного сегмента  $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-12}$  с),  $U_0$  — энергия активации, определяемая потенциальными барьерами, которые преодолевают сегменты при переходе из одного равновесного положения в другое вследствие теплового движения в отсутствие внешних сил. Безразмерный параметр  $z = V\sigma/kT$ , где  $V$  соответствует объему, занимаемому сегментом,  $\sigma$  — напряжение растяжения,  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана.

Формула (4) совпадает с известной формулой для неньютоновского течения Эйринга, отличаясь, однако, от нее множителем  $V/kT$ . Кроме того, размерные константы, входящие в обе формулы, имеют разный смысл.

Формулу (4) перепишем в виде

$$\tau = \tau_0 e^{(U_0 - \kappa V\sigma)/kT} = \tau_0 e^{U/kT}, \quad (5)$$

где

$$\kappa = \frac{1}{z} \ln \frac{\sinh z}{z} \quad (6)$$

$$U = U_0 - \kappa V\sigma \quad (7)$$

График функции  $\kappa(z)$  приведен на рис. 2. Для расчета и прогнозирования значений энергии активации в области малых и больших напряжений при постоянной температуре удобно использовать асимптотический вид функции  $\kappa(z)$  в области малых и больших  $z$ . При  $z \ll 1$ , используя разложение функций  $\ln \sinh z/z$  и  $\sinh z$  в степенные ряды, для  $\kappa(z)$  получим в области малых напряжений (рис. 2, прямая 2)

$$\kappa(z) \approx z/6 \quad (8)$$

При  $z \gg 1$ ,  $e^{-z} \rightarrow 0$ , тогда

$$\kappa(z) \approx 1 - \frac{\ln 2z}{z}, \quad (9)$$

и при  $z \rightarrow \infty$ ,  $\kappa \approx 1$ . В последнем случае формула (5) совпадает с известной формулой Александрова — Гуревича [6, 7] для времени релаксации сегментов в вынужденно-эластическом состоянии некристаллических полимеров.

Уже при  $z > 3$  отклонение  $\kappa(z)$  от асимптотического вида (9) составляет менее 0,1%, так что для расчетов в широком интервале значений  $z > 3$  удобно пользоваться именно формулой (9). При  $z > 20$ , т. е. при боль-

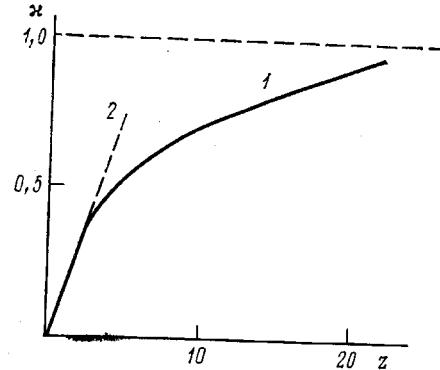


Рис. 2. Функция  $\kappa(z)$ : 1 — асимптотический вид функции при  $z \gg 1$ , 2 — при  $z \ll 1$

ших значениях напряжения (для полимеров при  $\sigma > 100 \text{ мН/м}^2$ ) и асимптотически приближается к единице.

Зависимость энергии активации от напряжения определяет формула (7). В предельных случаях малых и больших напряжений при постоянной температуре для энергии активации, используя (8) и (9), получим соответственно два простых выражения

$$U \approx U_0 - \frac{V^2}{6 kT} \sigma^2 \quad (10)$$

(для малых напряжений)

$$U \approx U_0 - V\sigma \quad (11)$$

(для больших напряжений).

Для сравнения с экспериментальными данными формулу (7) удобно представить в виде

$$U/U_0 = 1 - \chi V\sigma/U_0 \quad (12)$$

В соответствии с этим на рис. 1 приведены данные при различных напряжениях  $\sigma$  для энергии активации  $U$  по отношению к энергии активации  $U_0$  (при  $\sigma=0$ ). Видно, что до  $6-8 \text{ мН/м}^2$  влияние напряжения на энергию активации практически отсутствует из-за малости  $\chi$ , но при больших напряжениях отношение  $U/U_0$  становится меньше единицы и в конце концов обращается в нуль.

Сопоставим теперь экспериментальные данные с теоретической кривой по формуле (12), учитывая (6) и  $z = V\sigma/kT$ . Расчеты проводили с использованием значений  $U_0$  и  $V$ , характерных для эластомеров: для бутадиенстирольного эластомера СКС-30  $U_0=55 \text{ кДж/моль}$  и для бутадиенметилстирольного эластомера СКМС-10  $U_0=50 \text{ кДж/моль}$ . Объем сегмента для гибкоцепных полимеров [5] равен  $V=0,7 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$ . Эта величина представляется вполне допустимой. По данным [8, 9] в сегмент гибкоцепных полимеров входит 5 звеньев и объем сегмента соответствует  $0,7 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$ .

Как видно из рис. 1, расчетная кривая хорошо согласуется с экспериментальными данными. Иными словами, формула (7) дает хорошее приближение для энергии активации релаксации сегментов в широком диапазоне растягивающих напряжений, включая нелинейные процессы. До точки А ( $\sigma=6 \text{ мН/м}^2$ ) напряжение не влияет на энергию активации, затем на участке AB (от 6 до  $15 \text{ мН/м}^2$ ) наблюдается слабая зависимость энергии активации от  $\sigma$  по формуле (10). При напряжениях выше  $15 \text{ мН/м}^2$  на участке BC энергия активации резко снижается и при больших напряжениях ( $\sim 100 \text{ мН/м}^2$ ) рассчитывается по формуле (11). Но эта область относится к явлению вынужденно-эластической деформации в стеклообразном состоянии, рассмотренному в предыдущей статье [5]. В высокозластическом состоянии такие большие напряжения вследствие малого модуля упругости не реализуются.

Таким образом, теория нелинейных релаксационных процессов полимеров объясняет практическую независимость энергии активации различных физических процессов эластомеров в широком интервале напряжений.

## ЛИТЕРАТУРА

- Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А., Алексеев В. В. Взаимосвязь процессов вязкоупругости и разрушения.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2126.
- Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А. Границы применимости степенного закона долговечности.— Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 625. Взаимосвязь процессов вязкоупругости и разрушения эластомеров.— В кн.: Механика эластомеров. Краснодар: Изд-во Кубанского гос. ун-та, 1978, т. 2, с. 14.
- Bartenev G. M., Sinitchkin Ju. A. Gemeinsamkeiten im Viskoelastischen und Bruch Verhalten von Polymeren in hochelastischen Zustand.— Plaste und Kautschuk, 1978, B. 25, № 12, S. 677.
- Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 200.

5. Бартенев Г. М., Сидорова Т. Н. Температурная зависимость предела вынужденной высокоэластичности полимеров в стеклообразном состоянии.— Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1510.
6. Александров А. П. Вынужденно-эластическая деформация полимеров.— В кн.: Труды I и II конференций по высокомолек. соед. М.: Изд-во АН СССР, 1945, с. 49.
7. Гуревич Г. И. О законе деформации твердых и жидких тел.— Ж. техн. физики, 1947, т. 17, № 12, с. 1491.
8. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.
9. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А. Теория релаксационных процессов в полимерах. Динамика объемных решеточных моделей полимерной цепи.— Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 11, с. 2400.

Институт физической  
химии АН СССР

Поступила в редакцию  
10.VII.1980

УДК 541.64:547.458.82

## СВЕТОРАССЕЯНИЕ РАСТВОРОВ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЭТИЛАЦЕТАТЕ И РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ ЕЕ МОЛЕКУЛ

*Цепелевич С.О., Марченко Г.Н., Цветков В.Н.*

В недавно опубликованной работе [1] были исследованы гидродинамические и динамооптические свойства ряда фракций нитрата целлюлозы (НЦ), что позволило определить как равновесную жесткость молекулярных цепей этого полимера, так и молекулярно-массовые характеристики.

В настоящей работе эти исследования продолжены на фракциях того же образца НЦ, но с использованием другого метода — светорассеяния. Преимущество этого метода состоит в том, что при его использовании ММ и размеры молекул определяются непосредственно из интенсивности и асимметрии рассеяния без применения тех или иных гидродинамических и оптических моделей молекул.

Инкремент показателя преломления определяли на интерференционном рефрактометре ИТР-2 при 293 К,  $dn/dc = (92 \pm 2) \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{кг}$  при длине волны  $\lambda = 54,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ .

Измерения рассеяния света проводили на приборе ФПС-3М в вертикально поляризованном свете в интервале углов  $\theta = 35^\circ - 135^\circ$  при 293 К и длине волны  $\lambda = 54,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}$ . В качестве эталона использовали тщательно обеспыленный бензол с элеевской постоянной [2]  $R_v \text{ } 90^\circ = 22,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^{-1}$ .

С целью уменьшения количества полимера, необходимого для измерений светорассеяния, использовали методику, описанную в работе [3]. Оптическая кювета цилиндрической формы (внутренний диаметр кюветы 0,02 м) была изготовлена из молибденового стекла. Для устранения световых бликов на границе воздух — стекло кювету погружали в иммерсионную жидкость, в качестве которой использовали четыреххлористый углерод ( $n=1,46$ ). Обеспыление растворов НЦ в этилацетате проводили следующим образом: исходный раствор фильтровали осущененным сжатым воздухом через фильтр № 4 при давлении  $\sim 30 \text{ кН/м}^2$  непосредственно в измерительную кювету, затем центрифугировали при 20–25 000  $g$  в течение 1 ч в кювете [3], плавающей в жидкой смеси тетрабромэтана с амиловым спиртом.

Последующие концентрации готовили разбавлением раствора обеспыленным этилацетатом прямо в измерительной кювете.

Величины средневесовой молекулярной массы  $M_w$ ,  $z$ -среднего радиуса инерции молекулы  $\langle R_z^2 \rangle^{1/2}$  и второго вирיאльного коэффициента  $A_2$  для всех фракций определяли по обычной методике двойной экстраполяцией данных светорассеяния [2] согласно уравнению

$$\frac{cH}{R_v(\theta, c)} = \frac{1}{M_w} \left\{ 1 + \frac{16\pi^2 \langle R_z^2 \rangle}{3(\lambda/n_0)^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\} + 2A_2 c + \dots \quad (1)$$

Здесь

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda^4} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2, \quad (2)$$