

понижаться, а сам структурный переход происходит в отсутствие скачка удельной площади сечения цепи ПЭ. Однако экспериментально проверить это не представляется возможным, так как при $D > 1,5$ МГр образец разрушается (при нагревании в изометрических условиях).

В заключение авторы выражают признательность Н. Ф. Бакееву и Ю. К. Годовскому за полезные замечания, высказанные при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов В. П., Купцов С. А., Антипов Е. М., Неткач Л. А., Ремизова А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 723.
2. Попов В. П., Купцов С. А., Антипов Е. М., Неткач Л. А. // Композиционные полимерные материалы. Вып. 22. Киев, 1984. С. 10.
3. Купцов С. А., Антипов Е. М., Ремизова А. А., Попов В. П. // Коллоид. журн. 1984. Т. 47. № 4. С. 791.
4. Popov V. P., Antipov E. M., Kuptsov S. A., Kuzmin N. N., Bezruk L. I., Frenkel S. Ya. // Acta Polymerica. 1985. V. 35. № 3. P. 131.
5. Попов В. П., Неткач Л. А., Давыдова Л. А., Волощин И. А., Белозеров В. В. // Пласт. массы. 1977. № 9. С. 69.
6. Loboda-Cačkovič J., Cačkovič H., Hosemann R. // Colloid and Polymer Sci. 1976. B. 252. № 2. S. 752.
7. Кузьмин Н. Н., Чебанюк С. А., Овчинников Ю. К., Лещенко С. С., Карпов В. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 102.
8. Чарлси А. Ядерное излучение и полимеры. М., 1962. С. 522.
9. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
10. Антипов Е. М., Кузьмин Н. Н., Овчинников Ю. К., Макарова Г. С. // Приборы и техника эксперимента. 1975. № 2. С. 1958.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15.IX.1986.

УДК 541.64:539.3

О ПОРОГЕ ВЛИЯНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРАХ В ОТСУТСТВИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Бартенев Г. М.

Механохимические процессы в полимерах, влияющие на их вязкоупругие и прочностные свойства, обычно являются следствием термоокислительной и гидролитической деструкции [1–6]. Однако механохимические превращения имеют место и в тех случаях, когда полимер находится в вакууме, инертной среде или в атмосфере, не содержащей влаги. Естественно, что для изучения термоокислительных процессов и процессов гидролиза необходимы сведения о поведении материала в отсутствие кислорода и влаги.

Анализ экспериментальных данных по вязкоупругим (вязкое течение, релаксация напряжения, динамические механические свойства) и прочностным свойствам (долговечность и прочность) свидетельствуют о том, что влияние напряжения принципиально различно для эластомеров и твердых полимеров. В эластомерах механические свойства в основном определяются межмолекулярными взаимодействиями и характеризуются процессами линейной вязкоупругости [7–10], тогда как в твердых полимерах процессы разрушения, механодеструкции и химического течения определяются природой химических связей и имеют отчетливо выраженный нелинейный характер. В этих полимерах и физические процессы (холодное течение, вынужденная высокоэластичность), связанные с преодолением межмолекулярных сил, также являются нелинейными [11].

Рассмотрим вначале ситуацию с эластомерами. В работах [7–10] для некоторых эластомеров (бутадиен-стирольный каучук СКС-30, бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-10 и *цис*-1,4-полиизопрен) определены энергии активации процессов разрушения как в опытах по долговечности τ_d , так и при испытании на разрывной машине (разрывное напряжение σ_p), а также процессов релаксации напряжения и вязкого течения и λ -процессов релаксации. Результаты, полученные в интервале напряжений рас-tяжения σ от 0,01 до 25 МПа, приведены на рис. 1, где под U_0 понимается энергия активации процесса при $\sigma \rightarrow 0$. Все указанные процессы для данного эластомера имеют в пределах точности измерений одну и ту же энергию активации U_0 . Это свидетельствует о том, что процессы разрушения, вязкое течение, релаксация напряжения определяются одним и тем же

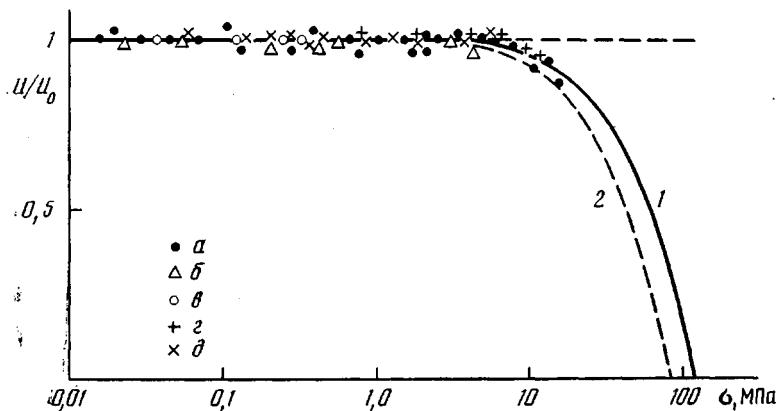


Рис. 1. Зависимость относительной энергии активации различных механических процессов в эластомерах от напряжения растяжения. Экспериментальные данные относятся к трем эластомерам – СКМС-10, СКС-30 и НК: a, c – энергия активации определяется по долговечности и по разрывным напряжениям при различных скоростях, b – по вязкому течению, e – по релаксации напряжения, d – для λ -процессов релаксации. 1, 2 – теоретические кривые для СКС-30 и НК соответственно

релаксационным процессом – медленным физическим процессом релаксации в высокоэластическом состоянии. Для разных эластомеров U_0 различно и определяется химической природой полимера. Например, для СКС-30 $U_0=55$, для СКМС-10 $U_0=50$ и для НК $U_0=34$ кДж/моль.

Как видно из рис. 1, почти во всем диапазоне напряжений от 0,01 до 5 МПа, в котором можно наблюдать указанные процессы в высокоэластическом состоянии полимера, энергия активации U всех процессов практически равна U_0 и, следовательно, не зависит от напряжения, что указывает на линейный характер этих процессов во всем интервале напряжений вплоть до близких к разрывным. Нелинейность начинает проявляться только в интервале от 5 до 25 МПа. Это связано с тем, что большие напряжения в эластомерах вообще реализовать трудно, так как указанные материалы являются низкомодульными.

Таким образом, в отношении эластомеров можно сформулировать следующие выводы: 1) механические свойства эластомеров определяются в основном межмолекулярными взаимодействиями и релаксационными λ -процессами, наблюдаемыми в высокоэластическом состоянии; 2) роль химических связей в этих свойствах мала, так как реализуемые напряжения, при которых протекают процессы, очень малы; 3) все механические свойства эластомеров наблюдаются в диапазоне напряжений, где практически реализуются линейные или близкие к ним вязкоупругие свойства.

Согласно теории нелинейных вязкоупругих процессов Эйринга и более точной теории автора работ [9, 11], сделан расчет зависимости энергии активации от напряжения с учетом того, что объем сегмента для эла-

стомеров $v=0,7 \cdot 10^{-21}$ см³, а U_0 различается для разных эластомеров. Теоретические кривые 1 и 2 на рис. 1 относятся к СКС-30 и НК, а предельное значение прочности $\sigma_n = U_0/v$ равно соответственно 131 и 81 МПа [7]. Смысл этих предельных значений заключается в том, что эластомер при таких больших напряжениях существовать не может, поскольку распадается за время, соответствующее предельно минимальной долговечности $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13}$ с.

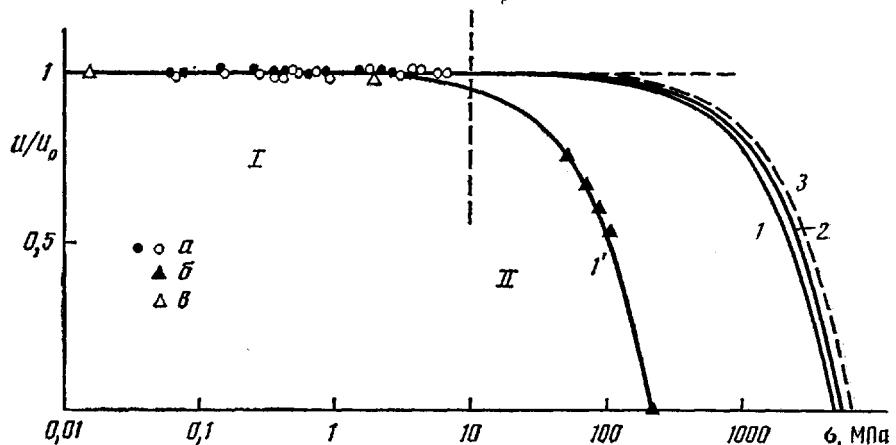


Рис. 2. Зависимость относительной энергии активации от напряжения растяжения процессов, определяемых термофлуктуационным распадом связей С—С в полимерах: a — по данным для δ_c - и δ_s -химического процесса релаксации в НК, b — по экспериментальным данным долговечности ПММА, v — по расчетным значениям для ПММА. 1, 1', 2, 3 — теоретические кривые: 1 — ПММА (бездефектный образец, $\beta=1$), 1' — ПММА (технический образец с микротрецинами, $\beta=22,5$), 2 — НК (сшитый), 3 — капрон (бездефектные образцы, $\beta=1$). Область I — эластомеры, область II — пластмассы

Другая ситуация возникает для твердых полимеров, прежде всего в результате их высокомодульности по сравнению с эластомерами. В твердых полимерах (стеклообразных ниже T_c и кристаллических ниже $T_{пл}$) даже при небольших деформациях легко реализуются высокие напряжения, а для предельных свойств, таких как прочность и долговечность, разрывные напряжения могут достигать очень больших значений. В соответствии с кинетической концепцией разрушения твердых тел [12, 13] природа разрушения обусловлена в основном процессом разрыва химических связей, стимулированным приложенным напряжением.

В работах [7, 14] в результате анализа данных по пиролизу, долговечности, масс-спектрометрии и химической δ_c -релаксации полимеров было показано, что химический процесс релаксации связан с распадом слабых связей С—С. Более того, энергия активации процесса разрушения многих полимеров по данным долговечности совпадает с энергией δ_c — химического процесса релаксации.

Разрушение твердых полимеров является нелинейным процессом [7, 12, 13] и энергия активации разрушения линейно снижается при увеличении напряжения

$$U = U_0 - v_A \beta \sigma, \quad (1)$$

где v_A — флуктуационный объем, β — коэффициент концентрации напряжения, σ — приложенное растягивающее напряжение. Химический δ_c -процесс релаксации [11, 14], связанный с распадом связей С—С, наблюдается обычно в области линейной релаксации [10, 15] (малые σ) и поэтому по данным долговечности соответствующая энергия активации $U_{\delta c}$ совпадает с U_0 . Для сшитого цис-1,4-полиизопрена (НК) $U_{\delta c} = 152 (\pm 3)$ кДж/

/моль [10]. Данные для НК при различных напряжениях, не превышающих 5 МПа, приведены на рис. 2.

На рис. 2 представлены также значения U/U_0 в области больших напряжений для энергии активации процесса разрушения ПММА по данным долговечности [7] (критическое напряжение $\sigma_c=207$ МПа и коэффициент концентрации напряжений в микротрешинах $\beta=22,5$). Кривые 1 и 1' для ПММА рассчитаны по приведенному выше уравнению, где для кривой 1 $\beta=1$ (бездефектный образец), а для кривой 1' $\beta=22,5$ [7] (технический образец), а $U_0=134$ кДж/моль.

Из анализа данных (рис. 2) следует, что для механических процессов при высоких температурах, когда ответственным за разрушение является разрыв химических связей в отсутствие термоокислительных процессов: 1) эластомеры по-прежнему находятся в области линейной вязкоупругости, и химическая релаксация, например, протекает как линейный релаксационный процесс; 2) твердые полимеры (пластмассы) при малых напряжениях до 10 МПа практически находятся в области линейных вязкоупругих свойств, и напряжение практически еще не влияет на энергию активации процессов; 3) при больших напряжениях пластмассы находятся в области нелинейных процессов, кинетика которых существенно определяется зависимостью энергий активации от напряжения.

Область нелинейных процессов в пластмассах, связанных с распадом и рекомбинацией химических связей, представляет собой особый интерес и наиболее ярко реализуется при разрушении твердых полимеров. Однако, если бы полимеры были идеально однородны и бездефектны, нелинейность процессов разрушения наблюдалась бы при гораздо больших напряжениях, чем в реальных технических образцах. Например, технический ПММА (рис. 2) начинает проявлять нелинейность при $\sigma>\sigma^*\approx 3$ МПа, тогда как бездефектный ПММА при $\sigma>\sigma^*\approx 70$ МПа. Это объясняется тем, что в техническом ПММА имеются микротрешины, вблизи которых возникают напряжения в β раз большие, чем приложенное. Именно в таких местах концентраций напряжений в материале происходят интенсивные механические нелинейные процессы деформации и распада химических связей. Термоокислительные и гидролитические процессы снижают граничное напряжение σ^* .

Таким образом, граничное напряжение σ^* как переходное от линейных к нелинейным механическим процессам является важным показателем предельных возможностей полимеров в отсутствие физико-химических воздействий окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. 359 с.
2. Бутягин П. Ю. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 11. С. 1769.
3. Старцев О. В., Вапиров Ю. М., Кирюшкин С. Г., Торсуева Е. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 210.
4. Крашенинникова Г. А., Попов А. А., Каганский М. М., Прибалова Л. Г., Зайков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2391.
5. Берштейн В. А., Егорова Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1260.
6. Галь А. Э., Перепелкин К. Е., Поздняков О. Ф., Юдин В. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 169.
7. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
8. Бартенев Г. М., Синичкина Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1404.
9. Бартенев Г. М., Сидорова Т. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 769.
10. Бартенев Г. М., Карасев М. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2217.
11. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
12. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа. Прочность твердых тел. М., 1974. 560 с.

13. Журков С. Н., Абасов С. А. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 3. С. 441; 1962.. Т. 4. № 12. С. 1703.
 14. Бартенев Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1660.
 15. Peng S. T. J. // J. Mater. Sci. 1985. V. 20. № 6. P. 1920.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
19.IX.1986.

УДК 541(64+127+183.12)

**ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ЦЕПЕЙ ЛИОФИЛИЗИРУЮЩЕГО ПОЛИИОНА
НА НАПРАВЛЕНИЕ И КИНЕТИКУ
ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ РЕАКЦИИ ОБМЕНА**

Изумрудов В. А., Ныркова Т. Ю., Зезин А. Б.,
Кабанов В. А.

За последние годы достигнут значительный прогресс в изучении интерполиэлектролитных реакций, протекающих в разбавленных водных растворах противоположно заряженных синтетических линейных полионов. Такие реакции моделируют некоторые важные регуляторные процессы, протекающие в организме с участием биополимеров. На основании результатов исследований интерполиэлектролитных реакций делаются первые успешные попытки создания саморегулирующихся полиферментных систем, синтезируются принципиально новые искусственные вакцины, познаются механизмы физиологической активности полиэлектролитов [1, 2].

Открытие и использование водорастворимых нестехиометрических полиэлектролитных комплексов (НПЭК) сделало возможным исследование кинетики интерполиэлектролитных реакций обмена и замещения [3, 4]. Кинетические данные содержат в себе богатую информацию о механизме таких реакций. Этот этап исследований связан с выявлением факторов, влияющих на их скорость. К числу уже изученных факторов относятся низкомолекулярный электролит [5], длина и плотность заряда блокирующих полионов [6, 7], химическая природа полимеров [8]. Не менее важной проблемой является поиск способов воздействия на равновесие таких реакций. Недавно нами обнаружено, что химическая природа низкомолекулярных противоионов может определять направление интерполиэлектролитной реакции замещения [9].

В данной работе впервые удалось показать, что варьированием длины цепи лиофилизирующих полионов можно существенно менять как направление, так и скорость интерполиэлектролитного обмена.

Интерполиэлектролитную реакцию обмена изучали методом тушения люминесценции в системе, содержащей два поликатиона одной химической природы, конкурирующие за связывание с поликатионом. В качестве таких поликатионов, играющих в НПЭК роль лиофилизирующих полиэлектролитов (ЛПЭ) [10], использовали полиметакрилат натрия (ПМА-Na) и люминесцентно меченный ПМА*-Na, а в качестве поликатиона, выполняющего в НПЭК функции блокирующего полиэлектролита (БПЭ), — поли-N-этил-4-винилпиридинийбромид (ПЭВПБ), пиридиневые звенья которого являются тушителями люминесценции [11]. Изученная нами реакция обмена

