личина равновесного набухания не может служить достаточной характеристикой сетки в наполненных резинах и что необходимы дополнительные данные о ее равномерности и лабильности узлов, определенную информацию о которых можно получить при помощи метода импульсного ЯМР.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Литвинов В. М., Жданов А. А.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1233.
2. *Жданов А. А., Андрианов К. А., Малыхин А. П.* // Высокомолек. соед. А. Т. 16. № 10. С. 2345.
3. *Литвинов В. М., Жданов А. А.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 6. С. 1421.
4. *Yim A., Chahal R. S., Pierre L. E. St.* // J. Colloid Interface Sci. 1973. V. 43. № 3. P. 583.
5. *Sternstein S. S.* // J. Macromolec. Sci. B. 1972. V. 6. № 1. P. 243.
6. *Picot C., Fukuda M., Chou C., Stein R. S.* // Polymer Networks: Structural and Mechanical Properties. N. Y.; L., 1971. P. 293.
7. *Polmanteer K. E., Lentz C. W.* // Rubber Chem. and Technol. 1975. V. 48. № 5. P. 795.
8. *Charlesby A., Folland R., Steven J. H.* // Proc. Roy. Soc. London. 1977. № 1681. P. 189.
9. *Литвинов В. М., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2482.
10. *Готлиб Ю. Я., Лифшиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
11. *Cohen-Addad J. P., Domard M., Boileau S.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 8. P. 4107.

Институт синтетических полимерных материалов АН СССР

Поступила в редакцию 8.V 1987

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ В УРАВНЕНИИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Иванов Ю. М.

Структурно-чувствительный коэффициент γ в уравнении долговечности t [1, 2]

$$t=\tau_0 \exp\frac{U_0-\gamma\sigma}{RT} \qquad (1)$$

(U_0 — начальная энергия активации процесса разрушения; τ_0 — период колебаний атомов; σ — напряжение; R — газовая постоянная; T — температура, К) рассматривается в качестве показателя структурной стабильности твердых тел [3]: менее структурно стабильному состоянию соответствует бóльшая величина γ. При обратной линейной зависимости γ от T [4] наблюдается более быстрое падение его с температурой у менее стабильных полимеров (рис. 1, *а*). Средние прямые, проведенные по опытным точкам значений коэффициента $\gamma(T)$, описываются эмпирическим выражением (рис. 1, *б*)

$$\gamma(T)=\gamma_0(1-T_i/T_в). \qquad (2)$$

По мере повышения структурной стабильности полимеров γ приближается к некоторой минимальной величине γ=const (различной у разных полимеров), соответствующей нулевому значению угла ϑ.

По имеющимся в литературе данным, так называемый эффект смещения полюса пучка долговечности на плоскости $\lg t-1/T$ наблюдается при структурной нестабильности полимеров [3, 8, 9]. Последняя находит свое

выражение в коэффициенте γ, с которым указанный эффект должен быть, очевидно, связан. Полюс пучка $\lg t - 1/T$ совпадает с осью $\lg t$ при выполнении условия $t = \tau_0 e^0 = \tau_0$ в отсутствие температурной зависимости коэффициента γ, т. е. эффект смещения обусловлен этой зависимостью. На экспериментальные данные, свидетельствующие о температурной зависимости коэффициента γ, обращалось внимание и ранее [10, 11].

Иллюстрировать указанное условие возможно на примере ПММА, который служил объектом ряда исследований [5, 6, 8, 9, 12]. В работе [5] описаны опыты с неориентированным ПММА (первая серия образцов) и после четырехкратной вытяжки образцов при 100° с последующим их

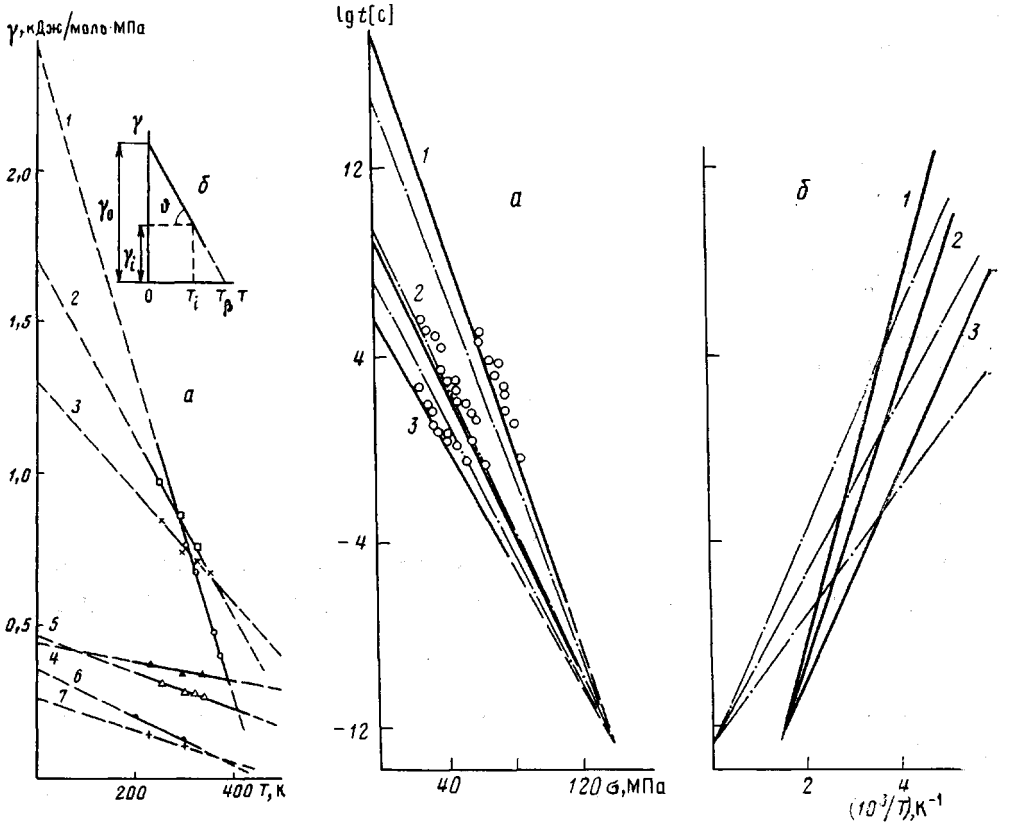

Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Изменение коэффициента γ полимеров с температурой [4]. *а*: *1* – ПС [5]; *2* – ПВХ пленка [6]; *3* – ПММА [5]; *4* – ПВХ волокна [7]; *5* – ПС волокна [6]; *6* – ПП волокна [5]; *7* – тефлон волокна [6]; *б* – схема, иллюстрирующая зависимость $\gamma(T)$

Рис. 2. Долговечность ПММА (пояснения в тексте). *а*: зависимость $\lg t$ от σ при −40 (*1*), 18 (*2*) и 50° (*3*); *б*: зависимость $\lg t$ от T^{-1} при $\sigma = 40$ (*1*), 60 (*2*) и 80 МПа (*3*)

охлаждением в растянутом состоянии до комнатной температуры (вторая серия). Результаты длительных испытаний показали для первой серии, что смещение полюса от оси $\lg t$ составляет $10^3/T_п \approx 1{,}43$ (рис. 2, *б*), а для второй серии образцов ПММА, приведенного ориентационной вытяжкой в более структурно стабильное состояние[1], смещение отсутствует (рис. 3 в работе [8]). Долговечность ПММА до вытяжки довольно точно описы-

[1] Структурная стабильность ПММА повышается также с увеличением степени его химической сшивки [9], но при этом уменьшение смещения полюса относительно оси $\lg t$ сопровождается ростом локальных перенапряжений и увеличением коэффициента γ.

вается уравнением (1) с температурной зависимостью коэффициента γ (на рис. 2 пучки, вычисленные по уравнению (3) с $\gamma(T)$, показаны сплошными линиями, опытные данные по работе [8] — точками), тогда как при γ=const (средним для трех температур) уравнение (1) дает, как отмечалось в работе [11], суженный пучок при отсутствии смещения полюса (рис. 2, пучки при γ=const показаны штрихпунктирными линиями).

Поскольку выяснено значение температурной зависимости коэффициента γ для эффекта смещения, величина последнего должна вытекать из выражения (2). Сравнение экспериментальных величин $T_п$ и $T_β$ показывает их практическое совпадение: для пучка $\lg t-1/T$ на рис. 2, *б* $T_β \approx$ ≈ 735 (прямая по трем точкам) при смещении полюса $\sim 1{,}43$ и $T_п \approx 700$ [5], а для прямой 3 на рис. 1, *а* $T_β \approx 714$ (прямая по четырем точкам) при смещении $\sim 1{,}40$ и $T_п \approx 715$ [5]. Следовательно, величина $T_β$ в выражении (2) для γ и есть значение температуры смещения[2] $10^3/T_п$. Из равенства $T_п \approx T_β$ и $T(1/T-1/T_п)=(1-T/T_β)$ видно, почему введение множителя $(1/T-1/T_п)$ к показателю степени в уравнении (1) (отмечаемое в работе [6] как формальный прием) дает суженный основной пучок $\lg t-\sigma$, хотя и описывает смещение полюса в пучке $\lg t-1/T$, получаемом из первого.

В этом случае уравнение (1а) с указанным множителем имеет вид

$$t=\tau_0 \exp\left[\frac{U_0-\gamma\sigma}{RT}(1-T/T_п)\right] \qquad (1а)$$

вместо

$$t=\tau_0 \exp\frac{U_0-\gamma_0(1-T/T_β)\sigma}{RT} \qquad (3)$$

Из сравнения формул (1а) и (3) видно, что в первой γ остается постоянным, обусловливая суженный пучок $\lg t-\sigma$ у нестабильных полимеров.

Поскольку смещение полюса $10^3/T_п$ определяется зависимостью $\gamma(T)$ при равенстве $T_п \approx T_β$, очевидно, точность γ=const должна непосредственно влиять на положение полюса, который находят на плоскости $\lg t-1/T$ в пересечении лучей пучка под острыми углами. Для сопоставления изменений коэффициента γ и положения полюса были использованы данные работы [5] и приведенный в ней пучок $\lg t-\sigma$ (рис. 3, *а*), который перестроен в пучок на плоскости $\lg t-1/T$ со смещением полюса (рис. 3, *б*); зависимость $\gamma(T)$ по этим опытам изображается прямой *3* (рис. 1, *а*). Изменение γ (в диапазоне температур 0—291 К) представим разностью $(\gamma_0/\gamma_{291})-1$ (она обращается в нуль при γ=const), а соответствующее смещение полюса — в долях $10^3/T_п$: эти величины мало меняются в разных опытах с данным полимером. Так, по данным работы [8], $(\gamma_0/\gamma_{291})-1=$ $=0{,}54$ и $10^3/T_п \approx 1{,}43$ (рис. 2, *б*), а, по данным работы [5], $(\gamma_0/\gamma_{291})-1=$ $=0{,}62$ и $10^3/T_п \approx 1{,}40$ (рис. 1, *а*, прямая *3* и 3, *б*). При колебаниях в величине $(\gamma_0/\gamma_{291})-1 \approx \pm 2{,}5\%$, изменения $T_β'$ (примем среднюю величину $T_β=$ $=700$) найдем, приравняв разность $[1/(1-291/700)]-[1/(1-291/T_β')]$ величине 0,025. Отсюда $T_β' \approx 716$, $10^3/T_п=1{,}386$ и соответствующая этому ошибка в положении полюса $\pm[(1{,}43-1{,}386)/1{,}43]\cdot 100 \approx \pm 3{,}1\%$. Этот приближенный расчет поясняет тот факт, что совпадение полюса с осью $\lg t$ (т. е. отсутствие смещения) фактически выполняется с некоторым приближением, соответствующим точности суждения о постоянстве коэффициента γ, представляющем собой теоретическое условие отсутствия эффекта смещения полюса.

Итак, изложенный учет обратной температурной зависимости коэффи-

---

[2] Если бы коэффициент γ увеличивался с температурой, то в этом случае при положительной производной $d\gamma(T)/dT$ значение $T_β$ в формуле (2) и смещение полюса $10^3/T_β$ были бы отрицательными, чему соответствовал бы сдвиг полюса влево от оси $\lg t$.

циента γ позволяет ближе к опыту описать долговечность полимеров при их структурной нестабильности и, следовательно, практически более точно ее прогнозировать. В работе [13] внимание привлечено к исследованию природы структурно-чувствительного коэффициента γ. Согласно Журкову, долговечность твердых тел зависит не только от перенапряженности связей (мощность концентратора), но и от ангармонизма тепловых колебаний, при проявлении влияния обоих факторов в величине коэффициента γ. Особое значение при этом приобретает локальной коэффициент линейного термического расширения α_s в зоне разрыва, превышающий в несколько раз величину коэффициента α в объеме.

Возможно высказать предположение о том, что возрастание α_s с температурой при структурной нестабильности полимеров может оказывать

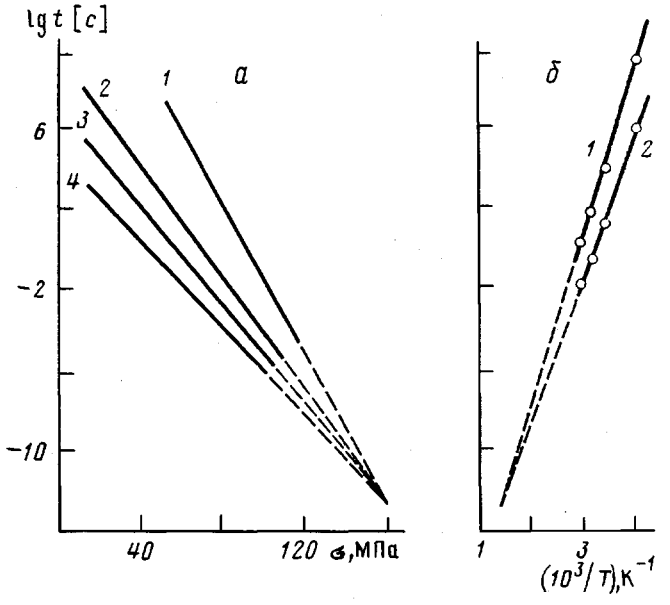

Рис. 3. Долговечность ПММА: сопоставление значений $T_п$ и $T_в$, пучок $\lg t-\sigma$ по данным работы [5]. *а*: зависимость $\lg t$ от σ при −23 (*1*), 18 (*2*), 50 (*3*) и 80° (*4*); *б*: зависимость $\lg t$ от T^{-1} при $\sigma=40$ (*1*) и 60 МПа (*2*)

влияние на снижение γ. При значительно меньшей величине последнего у ориентированных полимеров с усиленным межмолекулярным взаимодействием указанный эффект исчезает и γ=const. Для жесткоцепного полимера, моделируемого древесиной с высокоориентированной целлюлозой в качестве основной компоненты [14], γ в непластифицированном состоянии также не зависит от температуры. Однако при молекулярной пластификации [15] температурная зависимость коэффициента γ появляется здесь снова, но теперь уже обратная, поскольку с повышением T последний увеличивается, что может быть выражено эмпирической формулой [14]

$$\gamma(\omega, T)=\left[1+\frac{w}{a}\exp(bT)\right],$$

где w — содержание пластификатора, %; a и b — постоянные. Это можно объяснить, по-видимому, определяющей ролью активационного объема ([3], с. 133), существенно возрастающего при молекулярной пластификации и оказывающего здесь превалирующее влияние на γ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Журков С. Н., Нарзуллаев Б. Н.* // Журн. техн. физики. 1953. Т. 23. № 10. С. 1678.
2. *Журков С. Н.* // Вестн. АН СССР. 1957. № 11. С. 78.
3. *Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
4. *Иванов Ю. М.* // Физика твердого тела. 1965. Т. 7. № 8. С. 2529.
5. *Журков С. Н., Абасов С. А.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 11. С. 1703.
6. *Журков С. Н., Регель В. Р., Санфирова Т. П.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 1092.
7. *Журков С. Н., Абасов С. А.* // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 3. С. 441.
8. *Регель В. Р., Санфирова Т. П.* // Проблемы прочности. 1974. № 2. С. 3.
9. *Пичугина С. В., Разинская И. Н., Слуцкер А. И.* // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 3. С. 171.
10. *Иванов Ю. М.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 7. С. 1291.
11. *Иванов Ю. М.* // Механика полимеров. 1965. № 6. С. 92.
12. *Журков С. Н., Регель В. Р., Санфирова Т. П.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 8. С. 1339.
13. *Журков С. Н.* // Физика твердого тела. 1980. Т. 22. № 11. С. 3344.
14. *Иванов Ю. М.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 189.
15. *Козлов П. В.* // ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964. Т. 9. № 6. С. 660.

Центральный научно-исследовательский институт строительных конструкций им. В. А. Кучеренко

Поступила в редакцию 18.V.1987

УДК 541(15+64):539.2

ВЛИЯНИЕ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ НАПОЛНЕННОГО ДИВИНИЛСТИРОЛЬНОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА

Плескачевский Ю. М., Смирнов В. В., Быковская Н. Г., Макаренко В. М.

Применение дивинилстирольных термоэластопластов (ТЭП) предопределяет разработку научно обоснованных принципов создания материалов на их основе [1]. При этом важным фактором является разработка методов регулирования совместимости полимерных ингредиентов, определяющих эксплуатационные свойства композитов. Широкие возможности в регулировании структуры и свойств полимерных материалов достигаются совместным действием наполнителей и ионизирующих излучений [2], влияние которых на структурообразование одного из типов ТЭП исследовано в настоящей работе. Изменение структуры ТЭП оценивали методом парамагнитного зонда, успешно примененного для оценки свойств исходного полимера в работе [3].

Образцы ТЭП с содержанием 30 вес.% ПС и $M_\eta=7\cdot10^4$, а также его смеси с графитом марки С-1 (0,5 вес. ч. графита на 100 вес. ч. ТЭП) получали из раствора в бензине с последующим переосаждением этиловым спиртом и сушкой в вакууме ($\sim10^{-2}$ мм рт. ст.) при 323 К (до постоянного веса). Пленки формировали методом горячего прессования при 473 К, давлении 15 МПа в течение 100–120 с. В качестве парамагнитного зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, который вводили в образцы из газовой фазы при 343 К в течение 3 ч. Концентрация радикала в образце $\sim10^{17}$ спин/см^3. Радиоспектроскопические исследования проводили на спектрометре РЭ-1306. Пленку облучали в водной среде на установке РХМ-гамма-20 с последующей термообработкой в той же среде при 363 К. Времена корреляции вращения зонда рассматривали в интервале $10^{-9}<\tau<10^{-7}$ с, используя модель изотропного скачкообразного вращения радикала – зонда при $A_{zz}=39$ Гс, $\delta=3$ Гс (определены экспериментально), $a=2{,}55\cdot10^{-9}$ с, $b=-0{,}615$.

На рисунке представлены температурные зависимости времен корреляции вращения радикала-зонда в исходном наполненном графитом и облученном ТЭП. Характерной особенностью представленных кривых яв-