

ОБ ОДНОМ УРАВНЕНИИ ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Обычно временная зависимость прочности полимеров при постоянной температуре описывается уравнениями

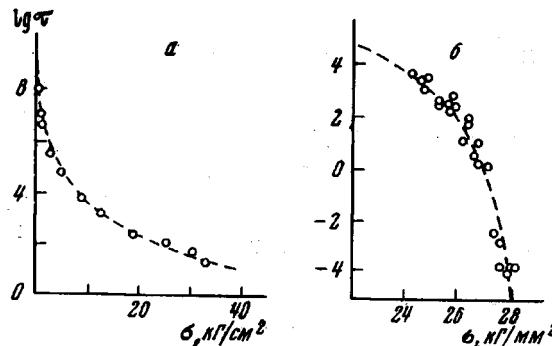
$$\tau = A e^{-\alpha \sigma} \quad (1)$$

$$\tau = B \sigma^{-m}, \quad (2)$$

где τ — долговечность при напряжении σ , $A, B, \alpha > 0$, $m > 0$ — коэффициенты [1, 2]. Между тем простое уравнение деструкции

$$dn / dt = -kn \quad (3)$$

(n — число связей, ответственных за прочность, t — время, k — константа скорости, являющаяся функцией приложенного напряжения) указывает



Зависимость $\lg \tau = f(\sigma)$ для ненаполненной резины по [2] (а) и поливинилформала при -100° по [3] (б). Пунктиром показаны расчетные кривые по уравнению (5); а — $\sigma_k = 500 \text{ кГ/см}^2$; б — $\sigma_k = 28,1 \text{ кГ/мм}^2$

на более сложную зависимость $\tau(\sigma)$. Принимая при $t = 0$ $n = n_0 = \sigma_k / q$ (q — прочность единичной связи, σ_k — предельная прочность материала), при $t = \tau$ $n = \sigma / q$ (условие разрушения), получим, интегрируя (3),

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{\sigma_k}{\sigma}, \quad (4)$$

что свидетельствует о зависимости $\tau = f(\ln \frac{\sigma_k}{\sigma})$.

Проведенный нами анализ показал, что экспериментальные данные для разных полимеров, аппроксимируемые обычно уравнениями (1) и (2), описываются соотношением

$$\tau = C \left(\ln \frac{\sigma_k}{\sigma} \right)^\beta, \quad (5)$$

где C и $\beta \geq 1$ — коэффициенты, а σ_k может быть, в частности, выбрано по результатам изучения прочности при низких температурах, где временная зависимость почти не проявляется. Разложение в ряд Тейлора показывает, что уравнение (5) в области малых напряжений совпадает с (2), при умеренных напряжениях с (1). Из (5) следует, что при $\sigma \rightarrow 0$, $\tau \rightarrow \infty$, при $\sigma \rightarrow \sigma_k$, $\tau \rightarrow 0$. В координатах $\lg \tau$ — σ зависимость (5) имеет вид S-образной кривой с асимптотами $\sigma = 0$, $\sigma = \sigma_k$. Экспериментальные данные [2, 3] подтверждают наличие характерных загибов кривых $\lg \tau = f(\sigma)$ при больших и малых напряжениях. Некоторые примеры приведены на

рисунке. Видно, что имеет место удовлетворительное совпадение опытных данных и расчетных кривых по уравнению (5). Заметим, что данные, приведенные для поливинилформаля, не описываются уравнениями (1) и (2).

Таким образом, в отличие от уравнений (1) и (2), зависимость (5) ограничивает прочность материалов по верхнему пределу по сравнению с (1) предсказывает неограниченную долговечность при отсутствии напряжений и описывает S-образный характер кривых $\lg \tau = f(\sigma)$.

Поступило в редакцию
22 X 1968

Б. Д. Гойхман

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулайев, Ж. техн. физики, 23, 1677, 1953.
2. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокомодульных материалов, изд-во «Химия», 1964.
3. Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 7, 2962, 1965.

УДК 541.64:(661.728+678.744)-13

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И КАЛЬЦИЕВОЙ СОЛИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Глубокоуважаемый редактор!

Метод синтеза привитых сополимеров целлюлозы с использованием окислительно-восстановительной системы $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, в которой ионы Fe^{2+} связаны с карбоксильными группами целлюлозы, является одним из наиболее перспективных методов модификации свойств целлюлозных материалов [1].

Известно, что при синтезе привитых сополимеров целлюлозы с поликарилонитрилом и рядом других полимеров количество привитого полимера возрастает при повышении температуры и увеличении продолжительности реакции, поэтому реакцию привитой сополимеризации обычно осуществляют при $60-80^\circ$ в течение нескольких часов [2].

Мы исследовали возможность прививки к целлюлозе по этому методу кальциевой соли акриловой кислоты (СаАК).

Было установлено, что при использовании 20%-ного раствора СаАК реакция привитой сополимеризации протекает с высокой скоростью и при 20° заканчивается за 5 мин.

Повышение температуры реакции с 20 до 80° не приводит к увеличению количества привитой СаАК. Молекулярный вес привитых цепей поликариловой кислоты примерно в 10 раз больше, чем молекулярный вес привитых цепей поликарилонитрила в привитых сополимерах, синтезированных по этому методу. Понижение концентрации мономера до 16% приводит к резкому уменьшению количества привитой поликариловой кислоты.

Наблюдаемые нами факты, резко отличающиеся от результатов, полученных при прививке других мономеров с использованием окислительно-восстановительной системы $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, позволяют сделать вывод, что при использовании 20—30%-ных водных растворов СаАК в реакции привитой сополимеризации участвуют ассоциаты этого мономера с упорядоченным расположением молекул.

Поступило в редакцию
29 X 1968

М. А. Пененжик, А. Д. Вирник,
З. А. Роговин

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Химические превращения и модификация целлюлозы, изд-во «Химия», 1967, стр. 56.
2. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1529. 1965.