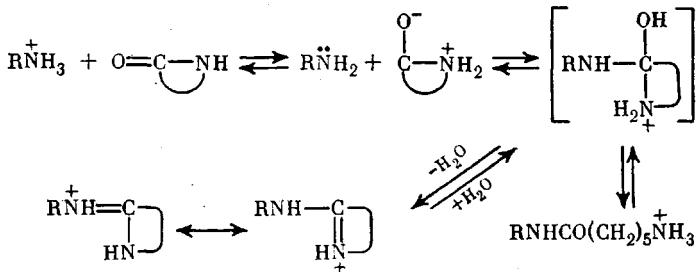


На основе имеющихся данных затруднительно сформулировать достаточно обоснованное предположение относительно механизма этих реакций, хотя правомерно, по-видимому, утверждать, что постулируемая в работах [12–14] схема



не согласуется с отмеченными особенностями процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Want G. M., Kruissink Ch. A. J. Polymer Sci., 1959, v. 35, № 2, p. 119.
2. Doubravszky S., Geleji F. Makromolek. Chem., 1967, B. 105, S. 261.
3. Doubravszky S., Geleji F. Makromolek. Chem., 1967, B. 110, S. 246.
4. Doubravszky S., Geleji F. Makromolek. Chem., 1967, B. 110, S. 257.
5. Stea G., Gechele G., Mariani L., Manescalchi F. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, № 12, p. 2697.
6. Doubravszky S., Geleji F. Makromolek. Chem., 1968, B. 111, S. 259.
7. Doubravszky S., Geleji F. Makromolek. Chem., 1968, B. 113, S. 270.
8. Силантьева В. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Киев: Технол. ин-т легкой пром-сти, 1980. 143 с.
9. Карпухин О. Н. Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 6, с. 1119.
10. Reinisch G., Jaeger W. Faserforsch. und Textiltechnik, 1962, B. 13, S. 161.
11. Смирнов Н. В., Дунин-Барковский И. В. Курс теории вероятностей и математической статистики. М.: Наука, 1965. 511 с.
12. Doubravszky S., Geleji F. Makromolek. Chem., 1971, B. 143, S. 259.
13. Csüros Z., Ruzsnak J., Bertalan G., Körösi J. Makromolek. Chem., 1972, B. 160, S. 27.
14. Bertalan G., Rothe M. Makromolek. Chem., 1973, B. 172, S. 249.

Ивановский научно-исследовательский  
институт пленочных материалов и  
искусственной кожи технического  
назначения

Поступила в редакцию  
27.IV.1981

УДК 541.64:539.3

#### О НЕЛИНЕЙНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРЕДЕЛА ВЫНУЖДЕННОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА

*Иванов Ю. М.*

Согласно уравнению для времени релаксации, предложенному Александровым [1]

$$t' = \tau_0 \exp\left(\frac{U-F}{kT}\right), \quad (1)$$

предел вынужденной эластичности  $\sigma_{\text{вн}}$  непластифицированного полимера линейно зависит от температуры  $T$  (при  $\lg t' = \text{const}$ ). Позже величина  $F$  в формуле (1), пропорциональная упругой энергии, была приравнена произведению  $a\sigma$  ( $a$  — постоянная, которую обозначим через  $\gamma'$ ,  $\sigma$  — напряжение) и было отмечено линейное убывание  $\sigma_{\text{вн}}$  с возрастанием концент-

рации пластификатора [2]<sup>1</sup>. Идентичный уравнению (1) вид имеет формула для долговечности [3]

$$t = \tau_0 \exp\left(-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $\gamma$  — структурно-чувствительный коэффициент,  $U_0$  — начальная энергия активации процесса разрушения,  $k$  — постоянная Больцмана.

В работе [4] установлено, что разрывы химических связей определяют деформирование ориентированного полимера. Исходя из этого можно

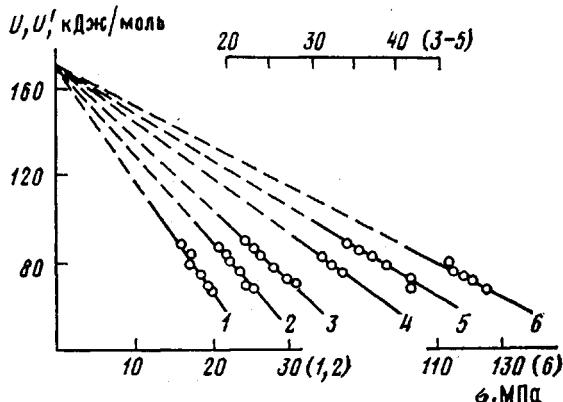


Рис. 1. Определение зависимости  $U'_0$  для  $\sigma_{вд}$  (1, 2) и  $U_0$  для  $\sigma_{вп}$  (3-6). 1-3, 5 — сжатие, 6 — растяжение вдоль волокон; 4 — растяжение поперек волокон.  $w=30$  (1, 3), 15 (2, 5), 14,7 (6) и 9,4% (4)

предполагать, что и для возникновения вынужденных эластических деформаций (при данной длительности силового воздействия) разрывы химических связей также являются определяющими и поэтому между уравнениями (1) и (2) существует более глубокое сходство, состоящее в том, что характер зависимости коэффициента  $\gamma'$  от содержания  $w$  пластификатора и температуры должен быть подобным установленному для коэффициента  $\gamma$  в уравнении (2) [5]. Если это предположение подтвердится, то в пластифицированном (в условиях молекулярной пластификации [6]) ориентированном полимере зависимость  $\sigma_{вд}(w)$  должна быть нелинейной.

Ниже излагается проверка этого предположения на примере пластифицированного связанный влагой высокоориентированного природного полимера растительного происхождения (древесины), подчинение которого уравнению долговечности (2) было установлено ранее [7].

Прежде всего была сопоставлена энергия активации появления вынужденной эластичности  $U'_0$  с начальной энергией активации разрушения  $U_0$ . С этой целью были использованы результаты испытаний на сжатие вдоль волокон стандартных образцов древесины сосны в широком диапазоне скоростей нагружения (от 0,25 до 300 МПа·мин<sup>-1</sup>) [8]. Предел вынужденной эластичности определялся на диаграммах напряжение — деформация как ордината начала развития нелинейных деформаций. На рис. 1 по оси абсцисс отложены средние (из 12 измерений) величины  $\sigma_{вд}$ , а по оси ординат — значения энергии активации, вычисленные из выражения [9]

$$U' = 2,3RT(\lg t' - \lg \tau_0),$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура,  $\lg \tau_0 = -13$ . Через опытные точки проведены средние линии 1 и 2, экстраполяцией которых до  $\sigma=0$

<sup>1</sup> Приведенные в работе [2] данные относились к листовой неориентированной нитро- и ацетилцеллюлозе.

получена энергия активации появления вынужденной эластичности  $U_0' = -170 \pm 3,5$  кДж/моль. На том же рисунке определена начальная энергия активации разрушения при сжатии вдоль волокон древесины сосны (лучи 3 и 5) [5], при растяжении поперек волокон осины (луч 4) (по данным работы [10] при скоростях нагружения 0,2–2,0 МПа·мин<sup>-1</sup> использованы средние значения  $\sigma_{bp}$  из 5 измерений) и при растяжении вдоль волокон лиственницы (луч 6) (по данным работы [10] при скоростях нагружения 12,5–1250 МПа·мин<sup>-1</sup> использованы средние значения  $\sigma_{bp}$  из 20 измере-

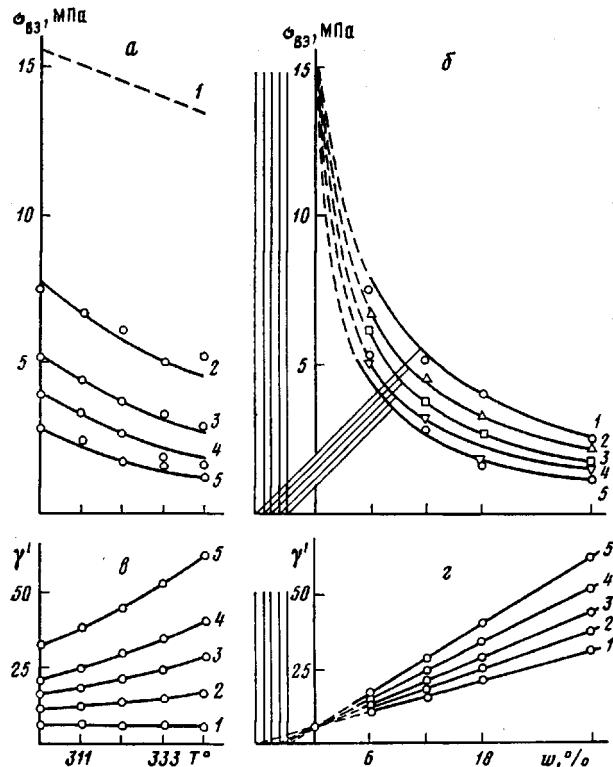


Рис. 2. Зависимости  $\sigma_{B3}$  (а, б) и  $\gamma'$  (кДж/моль·МПа) (в, г) для растяжения поперек волокон от температуры (а, в) и от содержания связанный влаги (б, г). б, г –  $T=300$  (1), 311 (2), 322 (3), 333 (4) и 344 К (5); а, в –  $w=0$  (1), 6 (2), 12 (3), 18 (4) и 30% (5). Кружки – экспериментально полученные усредненные значения  $\sigma_{B3}$  (а)

ний). Экстраполяцией лучей 3–6 к  $\sigma=0$  получена энергия активации разрушения  $U_0'=170 \pm 4,6$  кДж/моль.

Практическое совпадение  $U_0'=U_0$  показывает, что появление вынужденных эластических деформаций действительно инициируется разрушением химических связей, подтверждая вывод работы [4] об определяющем влиянии последнего на деформирование ориентированного полимера. Пересечение лучей в одной точке при разном содержании пластификатора согласуется с отмеченным в работе [11] отсутствием влияния пластификации на величины  $U_0$  и  $\tau_0$ . Равнозначность структурных направлений и знака напряжения для данного процесса разрыва химических связей объясняется, очевидно, сложным строением волокон древесины, образованной в основном среднем слое вторичных оболочек тончайшим наслоением микрофибрилл, расположенных по винтовой линии и состоящих из пачек полимерных цепей природной целлюлозы.

Поскольку коэффициент  $\gamma'$  в уравнении (1) является аналогом  $\gamma$  в

уравнении (2), для обоих коэффициентов действительно выражение [9]

$$\gamma = \frac{U_0 - 2,3(\lg t - \lg \tau_0)RT}{\sigma} \quad (3)$$

Для анализа зависимости  $\gamma'(w, T)$  воспользуемся результатами испытаний на растяжение поперек волокон образцов древесины бука сечением  $12 \times 8$  мм с длиной рабочей части 50 мм (скорость нагружения  $3,3 \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>). Кроме  $\sigma_{bp}$  по диаграммам деформаций определяли предел пропорциональности [12], близкий к пределу вынужденной эластичности  $\sigma_{bv}$ . Проследим за влиянием содержания  $w$  пластификатора (связанной влаги) на коэффициент  $\gamma'$ , подставив средние (из 12 измерений) опытные значения  $\sigma_{bv}(w)$  в выражение (3) вместо  $\sigma$ . В этом случае для  $\sigma_{bv}$  (рис. 2) зависимость коэффициента  $\gamma'(w)$  изображается (рис. 2, г) аналогично зависимости  $\gamma(w)$  для  $\sigma_{bp}$  [5] пучком с прямыми лучами для каждого значения  $T_i = \text{const}$ , а нелинейная зависимость  $\gamma'(T)$  для разных  $w_i$  — семейством кривых (рис. 2, е) согласно эмпирическому выражению

$$\gamma'(w, T) = \gamma'(0) \left( 1 + \frac{w}{a' e^{-b' T}} \right), \quad (4)$$

где  $\gamma'(0)$ ,  $a'$  и  $b'$  — постоянные, найденные по экспериментальным данным. Для  $\sigma_{bv}$ :  $\gamma'(0) = 5,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{МПа}}$  (величина  $\gamma'(0)$  получена экстраполяцией до  $w=0$  лучей на рис. 2, г),  $a'=1094$ ,  $b'=0,017$ ; для  $\sigma_{bp}$ :  $\gamma(0) = 5,0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{МПа}}$ ,  $a=2370$ ,  $b \approx b'$ . При этих значениях постоянных по формуле (4) и из выражения (3) получаются значения  $\sigma_{bv}(w, T)$  и  $\sigma_{bp}(w, T)$  со среднеквадратичными отклонениями от опытных данных  $\pm 6,30$  и  $\pm 7,76\%$  соответственно.

Для ориентированного пластифицированного полимера (при  $w \neq 0$ ) зависимость  $\sigma_{bv}(w)$ , согласно выражению (3), в виде гипербол с их асимптотами и осьми, как и предполагалось, нелинейная, т. е. высказанное выше предположение оправдывается, свидетельствуя о существенных различиях в поведении ориентированного и неориентированного полимеров. Нелинейны также обе зависимости  $\sigma_{bv}(T)$  и  $\sigma_{bp}(T)$ .

Для непластифицированного полимера (при  $w=0$ ) второе слагаемое в скобках выражения (4) обращается в нуль, тогда  $\gamma'$  и  $\gamma$  — постоянные и, согласно формуле (3),  $\sigma_{bv}(T)$  и  $\sigma_{bp}(T)$  — линейные. Таким образом, уравнение (1), дающее линейную зависимость  $\sigma_{bv}(T)$  при  $\lg t' = \text{const}$  [4], экспериментально подтверждается для непластифицированных ориентированных полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А. П. В кн.: Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945, с. 49.
2. Лазуркин Ю. С., Фогельсон Р. Л. Ж. техн. физ., 1951, т. 21, № 3, с. 267.
3. Журков С. Н. Вестник АН СССР, 1968, т. 3, № 3, с. 46.
4. Регель В. Р., Черный Н. Н. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 6, с. 925.
5. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 119.
6. Козлов П. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 5, с. 660.
7. Иванов Ю. М. Изв. вузов. Лесной журнал, 1975, № 5, с. 90.
8. Любощиц М. И. В кн.: Научные работы Белорусского политехнического ин-та. Минск: Изд-во АН БССР, 1953, вып. IV, с. 218.

9. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 64.
10. Перелыгин Л. М. Заводск. лаб., 1938, т. 7, № 1, с. 78.
11. Журков С. Н., Абасов С. А. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 450.
12. Ellwood E. L. Properties of american beech in tension and compression perpendicular to the grain and their relation to drying. New Haven: Yale University School of Forestry, 1954, Bull. № 61, p. 14.

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

Поступила в редакцию  
20.V.1984

УДК 541.64:539(3+893):537.5

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ДОБАВКИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОДВЕРГНУТОГО ВОЗДЕЙСТВИЮ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ

*Магеррамов А. М., Крючков А. Н., Жорин В. А.,  
Никольский Б. Г., Ениколопян Н. С.*

Электрическая прочность  $E_{pr}$  является важной эксплуатационной характеристикой полимеров. Для ее увеличения в полимеры часто вводят различные модифицирующие добавки [1, 2]. Кроме того, полимеры содержат различные технологические добавки, которые также могут оказывать влияние на электрическую прочность полимерной матрицы. Основными параметрами, определяющими электрическую прочность, является размер гетерогенных включений, содержащихся в полимерной матрице, а также дефекты структуры — трещины, полости и т. д. Для получения полимеров с высокой электрической прочностью обычно стремятся получить возможно более однородный материал с плотной молекулярной упаковкой. Это может быть достигнуто за счет соответствующей технологии переработки.

В ряде работ [3—7] было показано, что совместное воздействие высокого давления и сдвиговых деформаций на смеси различных веществ приводит к их смещению на сегментальном уровне. На основании этого можно было ожидать, что подобная обработка может оказать влияние на электрическую прочность полимеров, а также полимерных материалов с различными добавками.

В настоящей работе исследовано изменение электрической прочности пленок ПП и смесей его с 10% N, N-дифенилмалеимида в результате их обработки при давлении от 200 до 2000 МПа и сдвиговых деформациях при 20°.

Композиции получали путем смешения порошкового ПП (средний размер частиц ~80 мкм) с порошком кристаллического N, N-дифенилмалеимида (размер частиц 10–20 мкм), затем из смеси горячим прессованием при 190° готовили пленки толщиной 100 мкм, которые быстро охлаждали в смеси лед – вода. Такая обработка не влияла на средний размер частиц мономера и не сопровождалась его полимеризацией. В аналогичных условиях получали пленки чистого ПП.

Обработку пленок осуществляли на аппаратуре типа наковален Бриджмена.

Кратковременную  $E_{pr}$  исходных и деформированных пленок определяли при 20° как среднее арифметическое результатов 15 независимых измерений отношения  $U_{pr}/h$ , где  $U_{pr}$  — напряжение отдельного пробоя,  $h$  — средняя толщина образца вокруг места пробоя.  $U_{pr}$  измеряли электростатическим киловольтметром С-96, используя латунные электроды с необходимыми закругленными краями (верхний высоковольтный диаметром 6, нижний — 13 мм) при скорости поднятия напряжения 1,5 кВ/с