

ЛИТЕРАТУРА

1. Solomon D. H., Rosser M. J. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 4, p. 1261.
2. Савкин А. Г., Овчаренко Ф. Д., Брык М. Т., Васильев Н. Г. Докл. АН ССР, 1979, т. 247, № 4, с. 884.
3. Динер В. А., Полушкин В. А., Власов А. В., Лапин В. В., Цетлин Б. Л. Высокомол. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с 453.
4. Solomon D. H., Loft B. C. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, № 3, p. 1253.
5. Nagomitsuro U. K., Kokei T. Kodyo Kadaku Zasshi, 1959, v. 62, № 9, p. 1469.
6. Tadokoro H., Nishiyama N., Nozakura S., Murahashi S. J. Polymer Sci., 1959, v. 36, № 130, p. 553.
7. Покровский Е. И., Федорова Е. Ф. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 647.
8. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, с. 178.

Центральный научно-исследовательский
институт бумаги

Поступила в редакцию
2.1.1983

УДК 541.64:539.3

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ РАЗВИТИЯ У ОРИЕНТИРОВАННОГО ЖЕСТКОЦЕПНОГО ПОЛИМЕРА ВЫНУЖДЕННОЙ ЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Иванов Ю. М.

)

Развитие вынужденной эластической деформации [1, 2] исследовали за последнее время в ряде работ [3–12] главным образом на гибкоцепных полимерах. Были выяснены различные типы деформационного механизма: кинетика деформации в начальной стадии контролируется конформационным механизмом с переходом к деструкционному за пределом вынужденной эластичности $\sigma_{\text{вз}}$, в частности, в области установившейся скорости деформирования («установившейся» ползучести [7, 9, 12]). Эти две стадии различаются значениями кинетических параметров деформирования [12]. На первой стадии более низкая энергия активации E_0 и меньшая величина предэкспоненты $\dot{\varepsilon}_0$ в уравнении скорости деформации [1]

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{E_0 - \delta\sigma}{RT}\right), \quad (1)$$

где σ — напряжение, δ — объем кинетической единицы, R — газовая постоянная, T — температура. Во второй стадии E_0 определяется разрывами химических связей при предэкспоненциальном множителе $\dot{\varepsilon} = 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Могло сложиться представление, что процесс нелинейного деформирования полимеров за пределом вынужденной эластичности, в том числе с установившейся скоростью, обусловлен деструкционным механизмом. К этому, казалось бы, ведет и тот факт, что деформирование под действием нагрузки происходит всегда на фоне разрывов химических связей; кроме того, температурная зависимость деформаций и долговечности полимеров [9] порождает определенные черты сходства в развитии соответствующих процессов.

Представляло интерес рассмотреть этот вопрос для жесткоцепного полимера, используя в качестве модели при проведении экспериментов

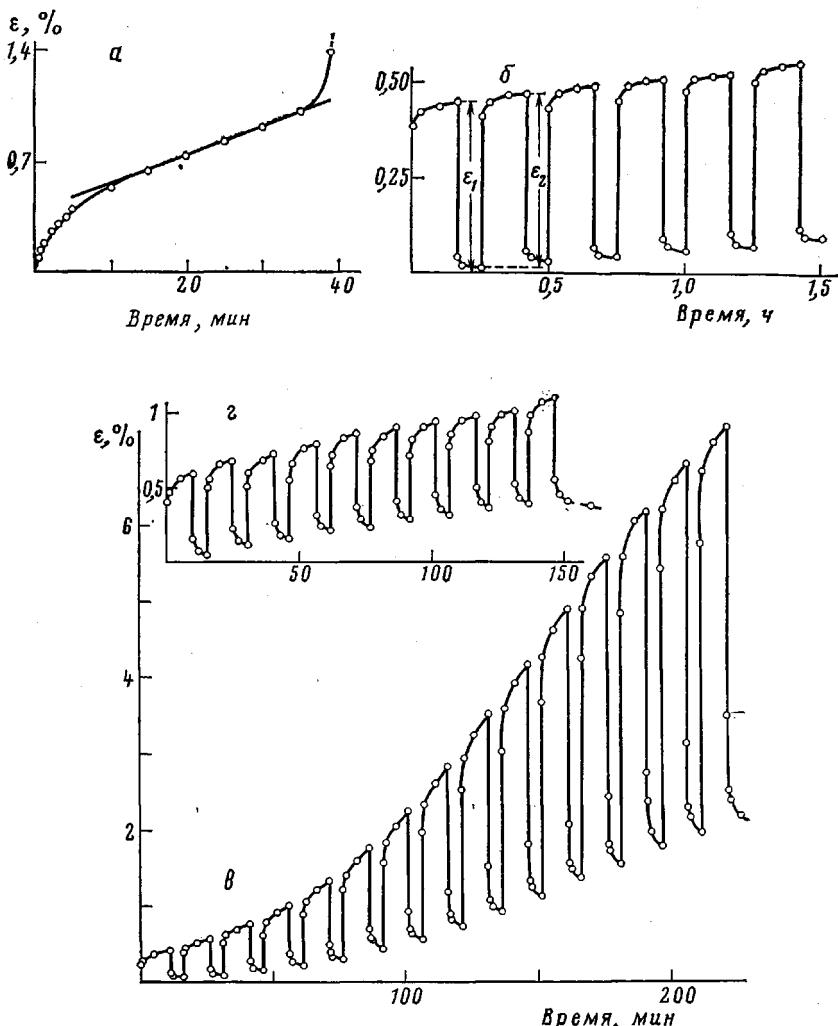
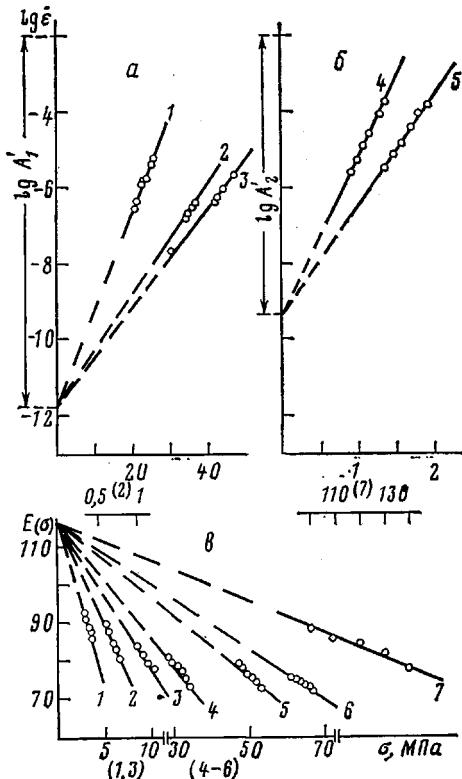


Рис. 1. Кинетика развития вынужденной эластической деформации при действии $\sigma=\text{const}$ (а) и циклическом приложении того же напряжения (б-г) на сжатие вдоль волокон древесины букса: а – $\sigma=67,5$ МПа, $w\approx 8\%$, $T=294,8$ К; $\sigma_{\text{вз}}=64$ МПа; б – $\sigma=55$ МПа, $w=12\%$, $T=290$ К; $\sigma_{\text{вз}}=50$ МПа; в – $\sigma=37,5$ МПа, $w=30\%$, $T=290,5$ К; $\sigma_{\text{вз}}=35,5$ МПа; г – $\sigma=31,2$ МПа, $w=11,8\%$, $T=293,5$ К; древесина, показавшая предварительно (в режиме рис. 1, в) деформацию до 5,6% при $w=30\%$ и затем высушенная до $w=11,8\%$; $\sigma_{\text{вз}}=25$ МПа

композитный полимер (древесину), основным компонентом которого, ответственным за прочностные и деформационные свойства, является высокоориентированная природная целлюлоза, поскольку аморфная лигноуглеводная матрица оказывает лишь косвенное влияние. Этот модельный материал дает возможность проводить опыты при разных видах напряженного состояния с ясно выраженным пределом $\sigma_{\text{вз}}$ на диаграмме $\sigma-\varepsilon$ (ранее названным пределом пластического течения), в широком диапазоне степеней пластификации w связанный влагой при ограниченном набухании (в условиях молекулярной пластификации [13]) и разной температуре. Начальная энергия активации разрушения U_0 в данном случае известна и составляет ~ 170 кДж/моль [14]. С этой величиной и сопоставляются далее значения E_0 , полученные из опытов с деформированием древесины за пределом вынужденной эластичности $\sigma_{\text{вз}}$ [15]. Задача настоящей работы – определение величины отношения (E_0/U_0) .

Были проведены испытания образцов древесины бука ($w \approx 8-30\%$) с установившейся скоростью деформирования под действием $\sigma = \text{const}$ (в течение 10–240 мин) при сжатии вдоль волокон (точность измерения деформаций непосредственно древесины 10^{-4}). На рис. 1, а представлена типичная диаграмма изменения деформаций во времени при $\sigma = \text{const}$ с постепенным переходом к установившейся скорости; штриховой линией показано продолжение участка ускоренного деформирования, заканчивавшегося отчетливо выраженным разрушением образца с типичным для слоистых анизотропных тел сдвигом по наклонному сечению. Кроме сжатия (рис. 1, 2, а) были использованы также данные испытаний при растяжении поперек волокон

Рис. 2. Определение активационных параметров деформирования, используя: а – зависимость $\lg \dot{\varepsilon}(\sigma)$ при $\sigma = \text{const}$ на сжатие вдоль волокон древесины бука при $w=30$ (1), 12 (2) и 8% (3), $T=293,7$ К; б – зависимость $\lg \dot{\varepsilon}(\sigma)$ при испытании возрастающей нагрузкой на растяжение поперек волокон древесины сосны при $w=24$ (4) и 18% (5), $T=333$ К; в – зависимость $E(\sigma)$ кДж/моль при растяжении поперек волокон древесины сосны при $w=0\%$ и $T=323$ К (1); $w=18\%$ и $T=373$ К (2); при сжатии вдоль волокон древесины бука при $w=30\%$, $T=333$ К (3); лиственницы при $w=18\%$, $T=292$ К (4); сосны при $w \approx 8\%$, $T=291$ К (5); бука при $w=8\%$, $T=290$ К (6) и при растяжении вдоль волокон древесины бука при $w=30\%$, $T=323$ К (7)



древесины сосны (рис. 2, б) на образцах в виде лопатки с длиной рабочей части 80 мм [16] и вдоль волокон древесины бука (рис. 2, в, луч 7) на образцах с длиной рабочей части 700 мм [17] при полной деформации 3,5 и 2% и нелинейной ее доли 1,7 и 0,9% соответственно. Диаграммы деформаций в зависимости от σ , полученные при испытании образцов возрастающей нагрузкой до разрушения, графически дифференцировали для определения скоростей деформации $\dot{\varepsilon}$.

В опытах с установившейся скоростью деформирования при величине деформации от 0,15 до $\sim 1,5\%$, измеряемой вплоть до момента разрушения, зависимость $\lg \dot{\varepsilon}(\sigma)$ линейная (рис. 2, а, луч 1 получен по двадцати двум, луч 2 по восьми, луч 3 по пятнадцати измерениям). Отрезок

$$\lg A_1' = \lg \dot{\varepsilon}_0 - \frac{E_0}{2,3RT_1} \quad (2)$$

на оси $\lg \dot{\varepsilon}$ при разной степени пластификации и $T_1 = \text{const}$ один и тот же; такие же результаты получены из испытаний образцов возрастающей нагрузкой (рис. 2, б).

Для определения значений параметров E_0 и $\lg \dot{\varepsilon}_0$ при варьировании температуры использованы ординаты полюса пучков на рис. 2, а и б, соответствующих $T_1 = 293,7$ и $T_2 = 333$. Исключая E_0 из двух уравнений (2) для пар значений $\lg A_1' = -11,7$; T_1 и $\lg A_2' = -9,3$; T_2 , найдем \lg предэкспоненты из выражения

$$\lg \varepsilon_0 = \frac{T_1 \lg A_1' - T_2 \lg A_2'}{T_1 - T_2}, \quad (3)$$

равный 8,6. Применение уравнения (3) к другим парам $\lg A_i'$ и T_i для температур до 373 К дало величину $\lg \varepsilon_0 \sim 9 \pm 1$. Выяснение этим анализом подчинения скорости деформирования уравнению (1) позволило построить график $E(\sigma)$ (рис. 2, в). Энергия активации деформирования E_0 , получила значение $\sim 117 \pm 10$ кДж/моль (в том числе и при $w=0$, т. е. в отсутствие пластификатора, см. рис. 2в, луч 1), т. е. $(E_0/U_0) \approx 117/170 \approx 0,7$.

Величина отношения $(E_0/U_0) < 1$ указывает на развитие описанной деформации без контролирующего влияния разрывов химических связей. Это согласуется также с полученной нами (в отличие от данных работы [7]) малой разницей между деформацией ε_2 при вторичном нагружении и ее величиной ε_1 при первом нагружении (рис. 1, б): от значения ε_1 заметно не отличаются деформации ε_2 в последующих циклах числом до 25 при общей продолжительности испытаний ~ 6 ч (на рис. 1, б показана часть циклов) в условиях периодического нагружения и отдыха, вызывающего интенсивное деформирование.

Максимальная величина деформации в наших опытах достигала перед переходом образцов в стадию разрушения $\varepsilon \approx 1,4-3,5\%$ при $w \approx 8-17\%$ и $\varepsilon \approx 7-8\%$ при $w=30\%$, что находится в диапазоне деформирования ориентированных полимеров (поликарбонат, ПЭ), контролируемого конформационным механизмом ($\varepsilon \approx 5-14\%$ [7, 10, 12, 18]). Заслуживает внимания вывод, к которому пришли авторы работы, проведенной на ориентированных капроновых волокнах [18]: чем выше степень ориентации, тем более высокое напряжение может выдерживать полимер без интенсивного разрыва химических связей. Повышенная ориентация характерна для жесткоцепных полимеров [19]. Высокой ориентации природной целлюлозы должны соответствовать и более высокие напряжения при нелинейной деформации, развивающейся без интенсивных разрывов химических связей как это показывают полученные результаты.

Некоторое развитие нелинейной деформации за $\sigma_{\text{вз}}$ дает обнаруживающееся при $\sigma < \sigma_{\text{вз}}$ небольшое необратимое снижение модуля «мгновенной» деформации, т. е. увеличение подвижности, подобное отмеченному в работе [20]. Максимальной пластификации $w=30\%$ соответствует повышенная скорость деформации $\dot{\varepsilon}$ при $\sigma=\text{const}$, причем мгновенные разгрузки не вызывают возрастания скорости $\dot{\varepsilon}$. В отличие от этого периодическая разгрузка с отдыхом дает существенный прирост $\dot{\varepsilon}$ (рис. 1, в [21]), что указывает на эффект ослабления в результате отдыха ориентирующего влияния силового поля [22]. Включение в каждом следующем цикле «нагружение — отдых» новых кинетических единиц с короткими временами релаксации свидетельствует о расширении релаксационного набора, связанного, по-видимому, со ступенчатостью надмолекулярной организации природной целлюлозы [13, 23] и ее перестройкой. При этом развитие нелинейной деформации сопровождается необратимыми явлениями: при величине $\varepsilon \approx 3\%$ предел $\sigma_{\text{вз}}$ снижается на $\Delta \sigma_{\text{вз}} \approx 60-70\%$; нелинейный участок диаграммы $\varepsilon(\sigma)$ соответственно увеличивается, занимая в дальнейшем (например, при $\varepsilon \approx 6\%$) большую ее часть; в этом случае значение E_0 уменьшается на $\sim 20-25\%$. В связи с этим отметим, что в работе [24] для сополимера стирола с метакриловой кислотой получена прямая линейная зависимость между пределом $\sigma_{\text{вз}}$ и общей эффективной энергией межмолекулярного взаимодействия (ММВ).

К изложенному следует добавить, что обнаруженная резкая смена характера деформирования (быстрый рост мгновенной деформации при максимальной степени пластификации (рис. 1, в) и прекращение его при удалении пластификатора (рис. 1, г)), связанная исключительно только с различием в содержании пластификатора (30 и 11,8% [25]), т. е. с из-

менением энтропии полимерных цепей [26], дополнительно свидетельствует в пользу конформационного механизма данной деформации. Установление релаксационной природы вынужденных эластических деформаций влечет за собой пересмотр данных нашей статьи [15] о значении энергии активации их появления U'_0 , поскольку, согласно изложенному выше выводу, величина U'_0 должна быть меньше, чем U_0 ; в дальнейшем при определении U'_0 следует с целью уточнения значения предэкспоненты варьировать скорость нагружения, как это сделано в работе [15], и температуру.

Приведенные данные о снижении величин $\sigma_{\text{вв}}$ и E_0 и, следовательно, ослаблении ММВ в результате развития нелинейной деформации подтверждают высказанное в работах [8, 27] предположение о том, что деформация, развивающаяся с преодолением потенциальных барьеров ММВ, может влиять на него (см. также [26, с. 105]), изменяя систему межмолекулярных связей неоднородных по длине звеньев в полимерных цепях; на степень проявления указанного эффекта оказывают влияние длина звена и величина деформации [24]. Звенья макромолекулы целлюлозы образованы разнообразными валентно-несвязанными атомами и молекулярными группами [28, 29] (в чем и состоит ее существенное отличие, например, от ПЭ), которые участвуют в ММВ. Естественно, что описанные явления необратимого повышения подвижности могут быть обусловлены изменениями в системе межмолекулярных связей жесткоцепного полимера, порождаемыми значительным развитием деформации. В таком случае понятна стабильность полученных значений энергии E_0 (рис. 2, в): при небольшой величине $\varepsilon \approx 0,9-1,7\%$ нелинейная деформация, очевидно, не отражается заметно на указанной системе связей, хотя вызывает некоторое повышение подвижности, отмеченное выше; в отличие от этого при повышении степени пластификации или температуры увеличение подвижности носит, как известно, обратимый характер и, по-видимому, не затрагивает исходную систему связей; этим, очевидно, объясняется и установленное в работе [24] отсутствие влияния температуры на необратимое снижение ММВ.

В заключение можно отметить следующее. В итоге проведенных на модельном материале (древесине) исследований вынужденных эластических деформаций жесткоцепного полимера — природной целлюлозы — показано, что величина отношения $(E_0/U_0) < 1$ и, следовательно, кинетика деформации контролируется здесь не разрывами химических связей, а конформационным механизмом также и при установившейся скорости. На энергию активации процесса деформирования E_0 влияет нелинейная деформация, развивающаяся с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия и вызывающая, по-видимому, при достаточной ее величине, необратимые изменения в системе межмолекулярных связей полимера. При небольшой деформации ($\varepsilon_0 \approx 0,9-1,7\%$) энергия активации E_0 показывает стабильную величину 117 ± 10 кДж/моль, указывая на неизменность исходной системы межмолекулярных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А. П. В кн.: Тр. I и II конф. по высокомолек. соед. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1945, с. 49.
2. Лазуркин Ю. С., Фогельсон Р. Л. Ж. техн. физики, 1951, т. 21, № 3, с. 267.
3. Журков С. Н., Марихин В. А., Слуцкер А. И. Физика твердого тела, 1959, т. 1, № 7, с. 1159.
4. Регель В. Р., Черный Н. Н. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 6, с. 925.
5. Бобоев Т. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Душанбе: Таджик. гос. ун-т, 1969. 230 с.
6. Борсенко В. Н., Песчаная Н. Н., Синаны А. Б., Степанов В. А. Механика полимеров, 1970, № 1, с. 24.

7. Куксенко В. С., Слуцкер А. И. Механика полимеров, 1970, № 1, с. 43.
8. Калинина Н. А., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1971, т. 13, № 10, с. 3.
9. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
10. Корсуков В. Е., Новак И. И., Пахомов П. М. В кн.: Строение и свойства полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1979, с. 193.
11. Степанов В. А. В кн.: Проблемы прочности и пластичности твердых тел. Л.: Наука, с. 10.
12. Пахомов П. М., Слуцкер Г. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1072.
13. Козлов П. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 5, с. 660.
14. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 119.
15. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 585.
16. Бывших М. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: Лесотехн. академия, 1963. 219 с.
17. Prodehl A. Z. Vereins dtsch. Ingr., 1931, B. 75, N 36, S. 1217.
18. Левин Б. Я., Савицкий А. В., Савостин А. Я., Томашевский Э. Е. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 941.
19. Пахомов П. М., Шаблыгин М. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1020.
20. Берштейн В. А., Рыжов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 495.
21. Иванов Ю. М. В кн.: Тр. Ин-та леса и древесины СО АН СССР. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1962, т. 51, с. 64.
22. Александров А. П., Лазуркин Ю. С. Ж. техн. физики, 1939, т. 9, № 14, с. 64.
23. Тимофеева В. Г., Козлов П. В. В кн.: Целлюлоза и ее производные. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 167.
24. Анищук Т. А., Берштейн В. А., Гальперин В. М., Егоров В. М., Колосова Т. О., Лагунов В. А., Разгуляева Л. Г., Синани А. Б., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 963.
25. Иванов Ю. М. В кн.: Тр. Ин-та леса и древесины СО АН СССР. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1962, т. 51, с. 77.
26. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967, гл. X. 232 с.
27. Берштейн В. А., Песчанская Н. Н., Синани А. Б., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 3, с. 767.
28. Козлов П. В., Жбанков Р. Г. В кн.: I Всес. конф. по химии и физике целлюлозы. Рига: Зинатне, 1975, т. 2, с. 5.
29. Зеленев Ю. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. доктора физ.-мат. наук. М.: Моск. обл. пед. ин-т, 1971, гл. V. 58 с.

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

Поступила в редакцию
7.1.1983

УДК 541(64+14)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОИНИЦИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В ВЯЗКОМ СЛОЕ

**Замотаев П. В., Цехмистренко И. Б., Андреев В. Л.,
Лицов Н. И., Качан А. А.**

При проведении фотохимически инициированных процессов полимеризации или сшивания полимеров важное значение имеет подбор концентрации фотоинициатора. Целесообразно вводить в композицию такое его количество, которое обеспечивало бы полное прохождение процесса по всей толщине слоя, избегая перерасхода фотоинициатора и затраченной энергии облучения.

Можно допустить, что интенсивность падающего света в образце распределяется согласно закону Бугера — Ламберта — Бэра. Ее можно считать постоянной только при незначительном поглощении образцом па-