

На рисунке приведена зависимость состава сополимеров ДМЦБ со стиrolом (кривая 1) и бутадиеном (кривая 2) от состава смеси мономеров. Константы сополимеризации для пар ДМЦБ — бутадиен и ДМЦБ — стиrol, рассчитанные методом наименьших квадратов по уравнениям Файнемана — Росса и Келена — Тюдеша для 85%-ного доверительного интервала, приведены в табл. 2. Можно видеть, что значения констант сополимеризации, полученные двумя различными методами, довольно хорошо совпадают (значения r_2 в обоих случаях более достоверны при расчете по методу Келена — Тюдеша [5]). Значения констант показывают, что при радикальной сополимеризации ДМЦБ является значительно более активным сомономером, чем бутадиен и стиrol.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blomquist A. T., Verdon J. A. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 7, p. 1806.
2. Хитров А. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ВНИИНЕФТЕХИМ, 1963. 190 с.
3. Голенко Т. Г., Бондаренко Г. Н., Маковецкий К. Д., Долгоплоск Б. А., Юрковецкий А. В., Табер А. М., Калечиц И. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 10, с. 2296.
4. Tsao J.-H., Lenz R. W. J. Polymer. Sci. Polymer. Chem. Ed., 1979, v. 17, № 2, p. 331.
5. Kelen T., Tüdös F. J. Macromolec. Sci. Chem., 1975, v. 9, № 1, p. 1.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
12.XII.1984

УДК 541.64 : 539.3

КИНЕТИКА ЗАРОЖДЕНИЯ МИКРОТРЕЩИН В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ ПРИ ИХ ДЕФОРМАЦИИ С ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТЬЮ В АДСОРБИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М.,
Волынский А. Л., Козлоб П. В., Бакеев Н. Ф.,
Кабанов В. А.

В работе [1] было показано, что условия зарождения микротрешины в полимере определяются критерием гриффитовского типа $\sigma^2 \geq \frac{4E\gamma}{r}$,

где σ — напряжение в образце, E — модуль упругости, γ — поверхностная энергия на границе полимер — адсорбционно-активная среда и r — эффективный размер поверхностного дефекта. Если известна функция распределения поверхностных дефектов по размерам $\phi(r)$, то полное число микротрещин, зародившихся при уровне напряжения σ , определяется выражением

$$n(r(\sigma)) = \int_{r(\sigma)}^{\infty} \phi(r) dr, \quad (1)$$

где $r(\sigma)$ — минимальный размер поверхностного дефекта, удовлетворяющий при данном σ критерию зарождения. Найденная экспериментально и рассчитанная теоретически с помощью решения обратной задачи по уравнению (1) функция распределения $\phi(r)$ для ПЭТФ имеет вид

$$\phi(r) = \frac{N}{2r_0^2} re^{-r^2/2r_0^2}, \quad \text{где } N \text{ — нормировочная константа и } r_0 \approx 0,2 \text{ мкм.}$$

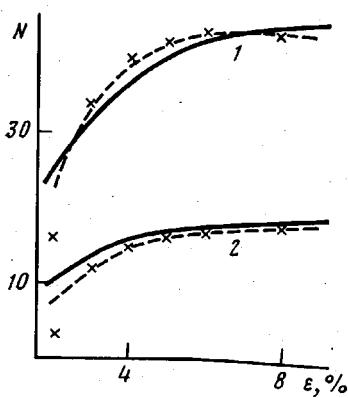


Рис. 1

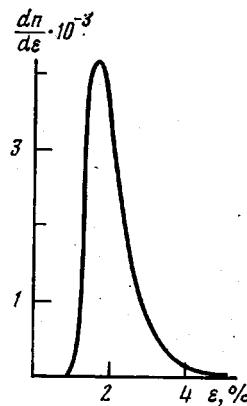


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые зарождения микротрещин в ПЭТФ при деформации в этаноле для скоростей $1,58 \cdot 10^{-4}$ (1) и $3,1 \cdot 10^{-5}$ м/с (2). Сплошная линия – эксперимент, штриховая – расчет

Рис. 2. Дифференциальная кинетическая кривая зарождения микротрещин

С помощью известной функции распределения $\varphi(r)$ можно построить кинетическую кривую зарождения микротрещин при постоянной скорости деформации u . В работах [2, 3] сообщалось, что подавляющее число микротрещин в образце зарождается в области окончания Гуковского участка. Для подобного случая развивающееся напряжение связано с деформацией $\sigma = E\epsilon_0$. В результате критерий зарождения оказывается зависящим от деформации $r(\epsilon) \geq \frac{4E\gamma}{\sigma^2(\epsilon)} = \frac{4\gamma}{E\epsilon^2}$, и кинетическая кривая дается уравнением

$$n(\epsilon) = \int_{r(\epsilon)}^{\infty} \varphi(r) dr$$

Для определенной функции распределения $\varphi(r)$ кинетическая зависимость имеет вид

$$n(\epsilon) = Ne^{-\frac{r^2(\epsilon)}{2r_0^2}} = N \exp\left(-\frac{8\gamma^2}{r_0^2 E^2 \epsilon^4}\right) \quad (2)$$

Представляет интерес также вычисление скорости нарастания количества зародившихся микротрещин

$$\frac{dn}{d\epsilon} = \frac{32\gamma^2 N}{r_0^2 E^2 \epsilon^5} \exp\left(-\frac{8\gamma^2}{r_0^2 E^2 \epsilon^4}\right) \quad (3)$$

На рис. 1 приведены экспериментальные [1] и рассчитанные по соотношению (2) кинетические кривые зарождения микротрещин для ПЭТФ в этаноле при скоростях деформации $u = 1,58 \cdot 10^{-4}$ и $3,1 \cdot 10^{-5}$ м/с. При расчетах принимали, что $E = 2000$ МПа, $\gamma = 0,04$ Дж/мг. Видно, что экспериментальные и теоретические кривые находятся в хорошем согласии. При определении параметров уравнения (2) из условий наилучшего совпадения с экспериментом возможна оценка величины r_0 , которая получилась равной 0,17 мкм для $u = 1,58 \cdot 10^{-4}$ м/с и 0,14 мкм для $u = 3,1 \cdot 10^{-5}$ м/с. Таким образом, эти параметры практически совпадают с найденными для экспериментально полученной функции распределения $\varphi(r)$.

На рис. 2 приведены соответственно рассчитанная по соотношению (3) и экспериментальная [1] дифференциальные кинетические кривые для

ПЭТФ в этаноле. Видно хорошее согласие по форме между экспериментом и расчетом. Дифференциальные кинетические кривые могут оказаться весьма удобными при определении параметров интегральных кривых, поскольку положение их максимума определяется выражением

$$\varepsilon_m \approx 2 \left(\frac{\gamma}{r_0 E \sqrt{2}} \right)^{0.5}$$

При известных значениях γ и E из этого соотношения оценивается величина r_0 — размер наиболее вероятного поверхностного дефекта, что может служить для грубой оценки качества поверхности полимера. Таким образом, приведенные результаты являются подтверждением сделанного ранее вывода о том, что зарождение микротрешины на поверхности полимера происходит в момент нарушения экспериментального условия стабильности поверхностного дефекта, определяемого критерием гриффитовского типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 10, с. 2192.
2. Алекскеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 218.
3. Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Луковкин Г. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2149.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17.XII.1984

УДК 541.64:536.7

О ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРОВ

Филиппов Л. П.

Цель работы — рассмотрение возможности использования для полимеров ряда закономерностей и соотношений, найденных в процессе разработки методов прогнозирования теплофизических свойств жидкостей [1, 2]. Один из существенных элементов обобщенного описания свойств — использование соотношений между безразмерными величинами. Образование безразмерных плотности и температуры в методах термодинамического подобия для мономерных веществ чаще всего проводится путем использования в качестве параметров приведения критической плотности ρ_k и температуры T_k . Чем заменить эти величины для полимеров? Рассмотрим простейшее приближенное соотношение, позволяющее определять из экспериментальных данных ρ_k и T_k [3]

$$\frac{\rho}{\rho_k} = 4 - 2 \frac{T}{T_k} \quad (1)$$

Для полимеров это будут некоторые эффективные величины ρ_k^* и T_k^* . При известной величине коэффициента теплового расширения α из формулы (1) следует формула для оценки ρ_k и T_k

$$\rho_k^* = \frac{\rho}{4} (1 + \alpha T), \quad T_k^* = \frac{T}{2} \left(\frac{1}{\alpha T} + 1 \right) \quad (2)$$

Использование данных для ρ и α при 293 К из работы [4] позволяет определить обе величины ρ_k^* и T_k^* для полимеров. При этом получаются