

относительное удлинение ПЭ при разрыве снижается, а теплостойкость, температура начала разложения, модуль упругости и вязкость расплава увеличиваются.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Татиками Ёсидзи, Мураками Мицуко, Ямамото Масаси. Заявка 531130790 Япония // РЖХим. 1979. № 24. 24C510П.
2. Бражникова Л. Ю., Круль Л. П. // Докл. АН БССР. 1987. Т. 31. № 6. С. 534.
3. Прокопчук Н. Р. // Докл. АН БССР. 1982. Т. 26. № 9. С. 815.
4. Прокопчук Н. Р., Мартинович В. И., Осипенко И. Ф. // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27. № 3. С. 248.
5. Polikarpov A. P., Prokopchuk N. R., Osipenko I. F., Krul L. P. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1983. V. 21. № 7. P. 527.
6. Прокопчук Н. Р., Шункевич А. А., Попова О. П. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1984. № 3. С. 104.
7. Krul L. P., Matusevich Yu. I., Prokopchuk N. R. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1984. V. 22. № 11. P. 611.
8. Прокопчук Н. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 5. С. 333.
9. Прокопчук Н. Р., Бондарева О. М., Лопатик Д. В., Шингель И. А., Осипенко И. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2605.
10. Корсуков В. Е. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1973. 19 с.
11. Rieke J. K., Hart C. M. // J. Polymer Sci. C. 1963. V. 1. P. 117.

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем при Белорусском  
государственном университете им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
11.I.1988

Институт физико-органической химии АН БССР

УДК 541.64 : 539.3

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ БОЛЬШИХ ДЕФОРМАЦИЯХ

Кусов А. А.

Несмотря на то что связь напряжений с деформациями  $\sigma=\sigma(\varepsilon)$  в равновесном состоянии эластомера — один из важнейших вопросов теории высокоэластичности [1], существует значительное расхождение между теоретическими расчетами и экспериментом [2]. Обычно это расхождение особенно велико в области больших деформаций  $\varepsilon$ , когда закон Гука и полуэмпирическая формула Муни — Ривлина [3, 4] не могут объяснить эффект резкого роста напряжений  $\sigma$ . В работах [2, 5, 6] была предложена следующая экспериментально подтвержденная гиперболическая зависимость  $\sigma(\varepsilon)$ , справедливая в области больших деформаций спицых эластомеров

$$\sigma = \frac{A}{(\varepsilon_{\max} - \varepsilon)}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_{\max}$  — предельная деформация эластомера;  $A$  — постоянная, характеризующая полимер и зависящая, вообще говоря, от температуры  $T$ .

Существенно, что зависимость (1), несмотря на ее простоту, не похожа ни на одну из известных теоретических формул и поэтому нуждается в теоретическом обосновании.

В настоящем сообщении такое обоснование будет дано и будет показано, что гиперболическая зависимость (1) представляет собой асимптотическую форму известной формулы теории эластомеров [1] вблизи особенности ( $\sigma=\infty$ ,  $\varepsilon=\varepsilon_{\max}$ ).



Сравнение точной диаграммы растяжения (сплошная линия) с приближенной гиперболической зависимостью (штриховая)

Запишем общее уравнение [1] состояния  $\sigma=\sigma(\varepsilon)$  для простейшей модели макромолекулы, состоящей из  $n$  свободно сочлененных звеньев длиной  $l$  каждое

$$\sigma = \frac{kT}{lr_0^2} L^{-1}\left(\frac{r}{nl}\right), \quad (2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $r_0$  – среднее расстояние между узлами сетки при  $\sigma=0$ ;  $L^{-1}\left(\frac{r}{nl}\right)=\beta$  – обратная функция Ланжевена, определяемая следующим уравнением относительно  $\beta$ :

$$L(\beta) = \coth \beta - \frac{1}{\beta} = \frac{r}{nl} \quad (3)$$

Заметим, что особенности, соответствующей полностью распрямленной цепи  $r/nl=1$ ,  $\sigma=\infty$ , соответствует, согласно формуле (3),  $\beta=\infty$ . Вблизи особенности при больших  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $\beta$  заменим в формуле (3)  $\coth \beta = (1 + e^{-2\beta})/(1 - e^{-2\beta}) = 1$ , после чего она примет следующий вид:

$$1 - \frac{1}{\beta} = \frac{r}{nl} \quad (4)$$

Решая уравнение (4) относительно  $\beta = \left(1 - \frac{r}{nl}\right)^{-1}$  и подставив  $\beta$  в выражение (2), получим после алгебраических преобразований следующую приближенную формулу:

$$\sigma = \frac{kT}{lr_0^2} \frac{\varepsilon_{\max}}{(\varepsilon_{\max} - \varepsilon)}, \quad (5)$$

где

$$\varepsilon = (r - r_0)/r_0; \quad \varepsilon_{\max} = (nl - r_0)/r_0 \approx nl/r_0.$$

Видно, что приближенное решение (5) действительно совпадает с гиперболической зависимостью (1), причем константа  $A \sim T$  и определяется формулой

$$A = \frac{kT\varepsilon_{\max}}{lr_0^2} \quad (6)$$

На рисунке представлено сравнение приближенного решения (гиперболической зависимости (1)) с точным решением (2). Видно, что область применимости гиперболической зависимости значительна и составляет примерно половину всего возможного диапазона изменения  $\varepsilon: \varepsilon_{\max}/2 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_{\max}$ .

Обсуждаемая формула (1) может оказаться полезной при анализе эффектов разрушения эластомера [7].

Автор благодарит А. Б. Кусова за предложенную тему работы и полезные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Treloar L. R. G. The Physics of the Rubber Elasticity. Oxford, 1975. P. 310.
2. Кусов А. Б. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 6. С. 1327.
3. Mooney M. // J. Appl. Phys. 1940. V. 11. № 7. P. 582.
4. Rivlin R. S. // Phil. Trans. Roy. Soc. A. 1948. V. 240. № 830. P. 459.
5. Кусов А. Б. // Каучук и резина. 1979. № 4. С. 16.
6. Кусов А. Б. // Каучук и резина. 1983. № 8. С. 11.
7. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. С. 390.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
12.I.1988

УДК 541.64:536.7:547.458.82

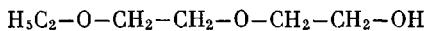
### ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НИТРАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — ЭТИЛКАРБИТОЛ — ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ И НИТРАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — ФОРМАЛЬГЛИЦЕРИН — ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Тагер А. А., Шильникова Н. И., Сопин В. Ф.,  
Марченко Г. Н.

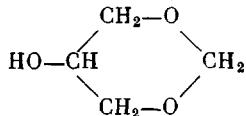
Пластификация нитрата целлюлозы (НЦ) в ряде случаев необходима только на определенной стадии технологического процесса переработки, а затем пластификатор удаляют обычно вымыванием водой. Однако полное удаление пластификатора или растворителя, имеющего большое термодинамическое средство к полимеру, очень сложно. В этой связи возникает задача уменьшения термодинамического средства пластификатора к полимеру путем, например, добавления третьего компонента, смешивающегося неограниченно с пластификатором и ограниченно — с полимером. Этот компонент, так же как и пластификатор, должен неограниченно смешиваться с водой. Таким веществом является по отношению к НЦ этиленгликоль (ЭГ).

Цель данной работы — получение фазовых диаграмм систем, содержащих НЦ, пластификатор и этиленгликоль.

Исследовали НЦ с  $\bar{M}_n=95\,000$ , содержащий 12% азота. Пластификаторами служили этилкарбитол (ЭК)



и формальглицерин (ФГ)



Пленки НЦ готовили из 2%-ных растворов в ацетоне путем выливания их на стеклянную подложку с последующим испарением ацетона в воздушном термостате при 298 К в течение 1 сут, затем сушили их в вакуумном шкафу при 1,3 Па и 298 К в течение 2 ч. Набухание полученных пленок изучали в обоих пластификаторах и ЭГ.

Для приготовления пленок, содержащих НЦ, пластификатор и ЭГ точные на вески всех компонентов помещали в бюкс, заливали постепенно ацетоном до получения 2%-ных прозрачных растворов, которые гомогенизировали в течение 2 сут при 298 К, отливали на стеклянные покровные стекла и сушили вышеописанным способом. Таким путем были приготовлены ~60 пленок разного состава, одни из которых были прозрачными, другие — мутными.