

любого состава

$$M^* = \frac{M+c-K-1}{2c} + \sqrt{\left(\frac{M+c-K-1}{2c}\right)^2 + \frac{KM}{c}}, \quad (1)$$

где M – интегральное содержание ММА в системе. Зависимость M^* от $P = -1 - M$, рассчитанная по этой формуле, показана на рис. 3 сплошной линией; экспериментальные данные представлены точками. Легко видеть, что формула (1) хорошо описывает эксперимент.

Формула (1) предсказывает, что система, содержащая 85% ПММА, должна иметь 0,1% свободного ММА. Однако эксперимент (рис. 1, кри- вая 8) показывает, что в данной системе кристаллы ММА полностью отсутствуют. Это объясняется тем, что при содержании ПММА, равном 85%, T_c системы лежит выше температуры кристаллизации ММА (рис. 2), в связи с чем при охлаждении системы она сначала стекается, после чего кристаллизация свободного ММА становится невозможной кинетически.

На основании изложенных результатов построена диаграмма физических состояний системы ПММА – ММА (рис. 2). Плоскость параметров этого рисунка разбита сплошными линиями на четыре области. Область I соответствует двухфазной системе (кристаллы свободного ММА и высокоэластичный сольватный комплекс), область II – также двухфазной системе (кристаллы свободного ММА и стеклообразный сольватный комплекс), области III и IV – однофазным системам (растворы ПММА – ММА в стеклообразном и высокоэластичном состояниях соответственно).

Авторы благодарят Ю. В. Овчинникова за ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабинович И. Б., Шейман М. С., Цветкова Л. Я. // Тр. по химии и хим. технологии. Горький, 1974. Вып. 1. С. 123.
2. Зарудаева С. С., Рабинович И. Б., Хлюстова Т. Б., Шипунова Т. И. // Тр. по химии и хим. технологии. Вып. 4. Горький, 1975. С. 65.
3. Левинский А. И., Дьячков А. И., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 700.
4. Веструм Е., Фурукава Г., Мак Каллаф Д. Низкотемпературная калориметрия. М., 1971. С. 9.
5. Олейник Б. Н. Точная калориметрия. М., 1973. С. 174.
6. Лебедев Б. В., Рабинович И. Б. // Тр. по химии и хим. технологии. Вып. 1. Горький, 1971. С. 8.
7. Chapiro A., Nakashio S. // J. Chim. Phys. 1966. V. 63. № 78. P. 1031.
8. Козлов В. П. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1964. Т. 9. № 6. С. 660.

Поступила в редакцию
09.02.89

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. В. И. Веттерень, И. М. Ковалев, С. О. Лазарев
**О СВЯЗИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛЗУЧЕСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ
СО ВРЕМЕНЕМ**

Предложено уравнение, описывающее с общих позиций кинетики ползучести твердых тел временную зависимость деформации различных технических резин в широком диапазоне изменений условий испытания при растяжении и сжатии.

Проблема аналитического описания деформации ползучести в силу ее важности для практических приложений уже давно привлекает внимание исследователей [1]. Предложено большое число уравнений, связывающих величину деформации ε со временем t [1–3], однако эта проблема до последнего времени далека от решения. В настоящей работе сделана

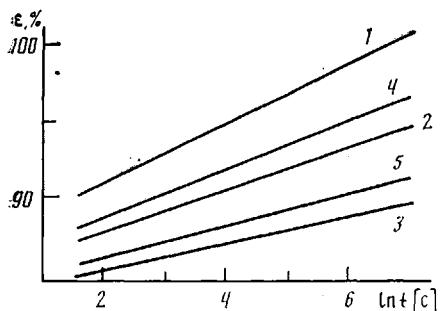


Рис. 1

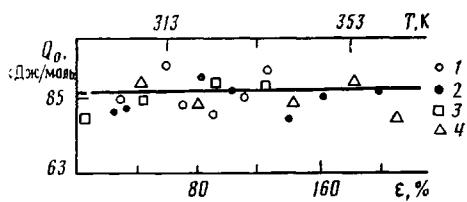


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость деформации ползучести для ИРП-3012 от времени при $\sigma=15,5$ (1); 12,5 (2, 4); 11,5 (3, 5) МПа и 295 (1–3), 333 К (4, 5)

Рис. 2. Энергия активации ползучести при $T=\text{const}$ (1, 2) и $\epsilon=\text{const}$ (3, 4) для ИРП-3012 (1, 3) и БК-100 (2, 4)

попытка найти аналитическую связь между деформацией ползучести ϵ полимера в высокоэластическом состоянии, временем t и температурой T на основе термофлуктуационного подхода к проблеме деформации.

Исследовали образцы технических саженаполненных резин ИРП-3012 (на основе СКН-18 и СКН-26), БК-100 (на основе СКМС-30 АРКМ-15). К образцам в виде плоских двусторонних лопаток с длиной рабочего участка ~ 25 и шириной $\sim 2,5$ мм прикладывали груз и получали кривые ползучести в диапазоне температур 290–360 К.

Полученные кривые ползучести для исследуемых эластомеров подобны аналогичным кривым для металлов и неорганических кристаллов. Поэтому при поисках вида аналитического выражения, связывающего ϵ и t , обратились к подходам, используемым при описании ползучести металлов и кристаллов. Условно их можно разделить на две группы [1, 3]. Одни исследователи полагают, что причиной уменьшения скорости ползучести со временем при $\sigma=\text{const}$ и $T=\text{const}$ является исчерпание концентрации элементарных носителей деформации, в то время как подвижность и скорость каждого носителя неизменны. Этот подход приводит к следующей аналитической связи между ϵ и t :

$$\epsilon = \epsilon_\infty \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right], \quad (1)$$

где ϵ_∞ – значение ϵ при $t \rightarrow \infty$, а τ – характерное время релаксации.

Другой подход основан на предположении, что в теле имеются элементарные носители деформации с разной подвижностью. Скорость ползучести уменьшается из-за необходимости включения в процесс деформирования все более и более медленных из них. В таком случае деформация ползучести ϵ связана со временем t уравнением [1, 2]

$$\epsilon \approx b \ln t / \tau_0, \quad (2)$$

где $\tau_0 \approx (10^{-12} - 10^{-14})$ с; b – константа, характеризующая повышение жесткости образца вследствие уменьшения подвижности. Опытные данные для металлов и кристаллов одинаково хорошо (в пределах погрешности опыта) могут быть описаны как уравнением (1), так и уравнением (2). Исключением в этом отношении не являются и исследованные нами резины (рис. 1). Проверка показала, что оба уравнения одинаково хорошо описывают экспериментальные зависимости $\epsilon=f(t)$.

Для выбора одного из этих уравнений измеряли скорость ползучести $\dot{\epsilon}$, и, полагая что она в каждой точке кривой деформирования подчиня-

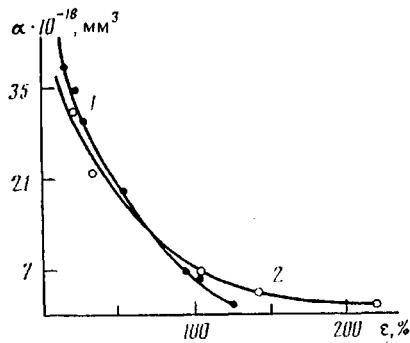


Рис. 3

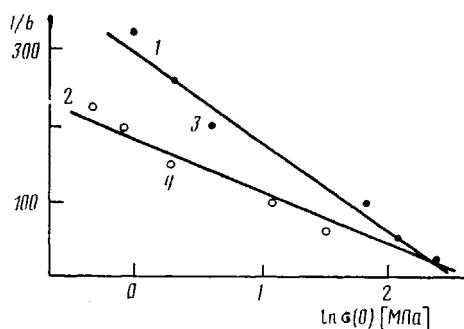


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость активационного объема ползучести от степени вытяжки ИРП-3012 (1) и БК-100 (2)

Рис. 4. Изменение угла наклона прямых $\epsilon=f(\ln t)$ при различных $\sigma(0)$: 1, 2 – расчет по формуле (7); 3, 4 – эксперимент для ИРП-3012 (1, 3) и БК-100 (2, 4)

ется термофлуктуационному уравнению [1, 3]

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp - \frac{Q_0 - \alpha \sigma}{RT}, \quad (3)$$

при помощи метода скачков [4] определяли значения энергии активации Q_0 и активационного объема α . Здесь $\dot{\epsilon}_0$ – константа, равная $\sim (10^{13} - 10^{14})$ Гц; R – газовая постоянная. Для этой цели делали небольшой скачок напряжения σ на величину $\Delta\sigma$, такую, что $\Delta\sigma/\sigma \approx (0,005 - 0,01)$. Определяли скорость ползучести $\dot{\epsilon}$ до приложения $\Delta\sigma(\dot{\epsilon}_1)$ и после него ($\dot{\epsilon}_2$). Величину α рассчитывали по формуле

$$\alpha = RT \left(\frac{\ln \dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1}{\Delta\sigma} \right)$$

Затем делали скачок по температуре на величину $\Delta T \approx 5$ К и вычисляли Q_0

$$Q_0 = \alpha \sigma + R \left(\frac{\ln \dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1}{1/T_1 - 1/T_2} \right)$$

где $\dot{\epsilon}_1$ и $\dot{\epsilon}_2$ – скорости ползучести при температурах T_1 и T_2 .

Во время скачка параметры Q_0 и α считали неизменными. Гарантией справедливости этого допущения служило восстановление первоначального значения скорости $\dot{\epsilon}$ после уменьшения напряжения и температуры до значений, которые они имели перед скачком.

Оказалось (рис. 2), что оцененная таким образом величина энергии активации Q_0 постоянна в диапазоне температур испытаний и не зависит от удлинения образца.

Активационный объем α также оказался независимым от температуры, но при увеличении степени деформирования уменьшается более чем на порядок (рис. 3). Из уравнения (3) следует, что уменьшение α при σ и T const приводит к уменьшению скорости ползучести. Поэтому было принято допущение, что для описания опытных зависимостей $\epsilon=f(t)$ следует воспользоваться уравнением (2).

На рис. 1 показаны опытные зависимости $\epsilon=f(\ln t)$ при различных значениях растягивающего напряжения σ и температуры T . Видно, что при увеличении напряжения и температуры величина тангенса угла наклона прямых b растет. Чтобы найти аналитическую связь между b , σ , T , положим, что $t=t_f$, где t_f – время до разрыва образца. Тогда из формулы

лы (2) вытекает, что

$$b = \frac{\varepsilon_f}{\ln \tau_f / \tau_0} \quad (4)$$

Для полимеров в высокоэластическом состоянии время τ_f связано с температурой T и разрывным напряжением σ_f эмпирическим уравнением [2, 5]

$$\tau_f = A \sigma_f^{-n} \exp \frac{U}{RT}, \quad (5)$$

где A , n – постоянные. В работе [5] было показано, что константы A , n , U в формуле (5) связаны с параметрами основного уравнения термофлуктуационной теории прочности (3)

$$A = \tau_0 E_{0f}^{-n}, \quad n \approx \frac{\alpha_f E_{0f}}{RT}, \quad U \approx Q_0 \approx U_0,$$

где E_{0f} – модуль упругости при $T \rightarrow 0$ К; α_f – активационный объем, соответствующий разрывным деформациям; U_0 – энергия активации разрушения. Подставив эти выражения в формулу (4), получим

$$b \approx \frac{\varepsilon_f RT}{Q_0 - \alpha_f E_{0f} \ln \sigma_f / E_{0f}} \quad (6)$$

Это выражение неудобно для экспериментальной проверки, поскольку в него входят трудноопределяемые параметры (σ_f , α_f), и, кроме того, требуется доведение испытаний до разрушения. Попытаемся преобразовать это выражение так, чтобы в нем входили значения напряжений σ и параметра α , соответствующие началу процесса ползучести.

Оценка экспериментальных данных показала, что величина произведения $\alpha(\varepsilon) E_0(\varepsilon) \ln \frac{\sigma(\varepsilon)}{E_0(\varepsilon)} \approx \text{const}$. Это позволяет в формуле (6) произве-

сти замену $\alpha_f E_{0f} \ln \frac{\sigma_f}{E_{0f}}$ на $\alpha(0) E_0 \ln \sigma(0) / E_0$, где $\alpha(0)$ – активационный объем, соответствующий началу деформирования; $\sigma(0)$ – условное напряжение (рассчитаны для недеформированного образца). Тогда выражение (6) преобразуется к следующему виду:

$$b \approx \frac{\varepsilon_f RT}{Q_0 - \alpha(0) E_0 \ln \sigma(0) / E_0} \quad (7)$$

Из этого уравнения следует, что в координатах $1/b = f(\ln \sigma(0))$ опытные точки должны укладываться на прямую с тангенсом угла $\frac{\alpha(0) E_0}{RT}$

и отсекающую от оси абсцисс отрезок

$$\ln \sigma(0) \approx \frac{Q_0 + \alpha(0) E_0 \ln E_0}{\alpha(0) E_0}$$

На рис. 4 проведены прямые, вычисленные по формуле (7) для исследуемых резин, активационные и физико-механические параметры которых были ранее определены в работе [5] и составили для ИРП-3012: $Q_0 = 87 \pm 15$ кДж/моль, $\alpha(0) = (49 \pm 10) \cdot 10^{-18}$ мм³, $\varepsilon_f \approx 1,25 \pm 0,3$, $E_0 \approx 10,5$ МПа; для БК-100: $Q_0 = 87 \pm 15$ кДж/моль, $\alpha(0) = (40 \pm 10) \cdot 10^{-18}$ мм³, $\varepsilon_f \approx 2,25 \pm 0,3$, $E_0 \approx 13,5$ МПа.

Из рис. 4 видно, что опытные точки в этих координатах укладываются на вычисленные прямые. Следовательно, уравнение (7) подтверждается

количественно. Это позволяет написать, подставив уравнение (7) в формулу (2), окончательное выражение для $\varepsilon = f(t)$

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 RT}{[Q_0 - \alpha(0)E_0 \ln \sigma(0)/E_0]} \ln \frac{t}{\tau_0} \quad (8)$$

Предварительные результаты, полученные для широкого круга технических резин с различными основами и физико-механическими свойствами (резины 8164, 8508, 8736, 1008-6), свидетельствуют об удовлетворительной выполнимости зависимости (8) не только в опытах на растяжение, но и на сжатие. Анализ экспериментальных данных по ползучести линейных полимеров показал, что полученная зависимость также хорошо описывает их деформационные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чадек Й. Ползучесть металлических материалов/Пер. с чешск. М., 1987. 304 с.
2. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
3. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
4. Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шнейман В. В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., 1984. 246 с.
5. Веттегрен В. Й., Ковалев И. М., Лазарев С. О., Петров В. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1487.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
21.02.89

УДК 541.64:536.4

© 1990 г. М. И. Фролова, Л. А. Ошмарина, В. И. Червякова,
С. М. Шмуйлович, В. В. Лисовцев

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИМЕРА 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Изучены продукты термического разложения полимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в вакууме при различных температурах. Представлены термогравиметрические кривые полимера в вакууме и на воздухе. При термической деструкции в вакууме происходит образование шестичленного имидного кольца.

Полимер 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (АМПСК) находит применение в качестве диспергатора при получении акриловых сополимеров суспензионным методом, ингибитора минеральных отложений в теплообменных аппаратах, добавки к буровым растворам в процессах нефтедобычи и т. д. [1]. При использовании полимеров АМПСК при различных температурах возникают вопросы, связанные с их термической и термоокислительной стойкостью, которую ранее не изучали, и в литературе она не описана. Настоящая работа посвящена изучению термического разложения полимера АМПСК.

В работе использовали полимер АМПСК с $M_w = 1,02 \cdot 10^6$, полученный радикальной полимеризацией в воде. Продолжительность полимеризации 2 ч, 30°. Инициатором служила окислительно-восстановительная система персульфат аммония – мочевина. Полимер очищали переосаждением из воды в ацетон, сушили при 20° под вакуумом до постоянного веса и использовали в виде порошка с размерами частиц 0,3–0,5 мм.

Жидкие продукты термического разложения полимера АМПСК в вакууме (10^{-4} – 10^{-3} гПа) при 250° и при прогревании со скоростью 8 К/мин в интервале 20–450° вымораживали в ловушки жидким азотом и идентифицировали на хромато-масс-спектрометре МХ-133 с применением колонки длиной 3 м, диаметром