

Выводы

1. Показана возможность оценки разветвленности поливинилацетата, разветвленного по эфирным группам, на основании измерения средних молекулярных весов полимера до и после реакций омыления и реацетилирования.

2. Произведена оценка среднего числа ветвей на молекулу, длины основной цепи и боковых ветвей и полидисперсности ветвей фракционированных образцов поливинилацетата.

Научно-производственное
объединение «Пластополимер»

Поступила в редакцию
3 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Бектуров, Труды Института химических наук АН КазССР, **20**, 128, 1967.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964, стр. 42, 136, 298, 345.
3. W. W. Greasley, H. M. Mittelhauser, J. Polymer Sci., **5**, A-2, 431, 1967.
4. F. Pataat, J. A. Potchinkov, Makromolek. Chem., **23**, 54, 1957.
5. В. В. Громов, С. С. Мнацаканов, Т. И. Перлова, Г. А. Шириков, Тезисы докладов I научно-технической конференции по синтезу, технологии, свойствам и переработке полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1968.

УДК 539.3 : 541.64

НЕЛИНЕЙНАЯ УПРУГОСТЬ И СИЛОВЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ИЗОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

M. И. Бессонов, | A. П. Рудаков

Исследования упругих свойств твердых тел при конечных деформациях, а также их тепловых характеристик являются основой нелинейной теории упругости и микроскопических теорий, учитывающих ангармонизм межчастичных взаимодействий. В последние годы эти исследования распространены и на полимерные твердые тела. Отметим некоторые из них.

В работах Хьюджеса [1, 2] путем определения изменений скорости ультразвуковых (УЗ) продольных и поперечных волн при нагружении разными способами были, очевидно, впервые экспериментально проверены основные уравнения нелинейной теории упругости изотропных тел. Для полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА) были определены все константы упругости первого и второго порядка. В работах Вады [3, 4] и Баркера [5, 6] изменения упругих характеристик и скорости УЗ, а также другие эффекты анализировали с молекулярной точки зрения. В работе [3] были определены для полиэтилена (ПЭ) (по собственным измерениям скорости УЗ) и для ПС и ПММА (по данным работ [1, 2]) коэффициенты γ Грюнайзена по соотношению

$$\gamma = \frac{1}{3} + \left(\frac{\partial \ln u}{\beta \partial P} \right)_T , \quad (1)$$

где u — скорость УЗ, P — давление, β — объемная сжимаемость. Численные значения γ оказались $\approx 4-6$ и слабо или почти не зависящими от температуры T . Для тел с ионными и металлическими связями $\gamma \approx 2$ [7].

Напомним, что γ является основной характеристикой ангармонизма потенциалов внутренних взаимодействий. В теории решеток он определяется, как

$$\gamma_i = - \frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} , \quad (2)$$

где V — объем, ω_i — i -я собственная частота колебаний частиц. Для ангармонической линейной цепочки, где потенциальная энергия U двух соседних частиц зависит от расстояния l между ними, как

$$U(l) = U(l_0) + e \frac{(l - l_0)^2}{2!} + b \frac{(l - l_0)^3}{3!},$$

коэффициент Грюнайзена выражается через силовые постоянные первого (e) и второго (b) порядков

$$\gamma = -\frac{l_0}{6} \cdot \frac{b}{e}$$

Показано [6, 8], что если в (2) γ не зависит от i и частоты, то усредненное число Грюнайзена для простой объемной решетки равно

$$\gamma = -\frac{1}{6} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln K}{\partial \ln V} \right)_T, \quad (3)$$

где K — макроскопический модуль объемной упругости. Уравнения (1) и (3) эквивалентны. Наконец, γ входит в уравнение состояния твердых тел и может быть определено [9] как

$$\gamma = \frac{aKV}{C}, \quad (4)$$

где a — коэффициент теплового расширения, C — теплоемкость.

Располагая значениями γ , a , K , V для твердых полимеров, Вада обнаружил [3], что рассчитываемые по (4) значения теплоемкости на порядок меньше экспериментальных. Отсюда, а также на основании других соображений был сделан вывод, что у и нелинейно-упругие эффекты в полимерах обусловлены исключительно ангармонизмом межмолекулярных (низкочастотных) взаимодействий. В [4] была предложена соответствующая этому предположению решеточная модель кристаллического полимера и проанализированы связанные с γ тепловые характеристики. Баркер [6] рассмотрел модель аморфного полимера в виде жестких изогнутых цепей с ван-дер-ваальсовым взаимодействием между ними и показал, что для такой системы

$$\gamma = \frac{m + n + 2}{4}, \quad (5)$$

где m и n — показатели в степенном потенциале взаимодействия. Для потенциала 6—12 γ , согласно (5), равно 5. Это хорошо совпадает с экспериментальными значениями Вады.

Таким образом, нелинейная упругость, численные значения коэффициента Грюнайзена и тепловых характеристик и другие факты, касающиеся изотропных твердых полимеров, могут быть прямо связаны с ангармонизмом межмолекулярных взаимодействий. Такой же вывод был сделан в работе [10], где был описан ряд эффектов изменения модуля нормальной упругости (модуля Юнга E) при деформировании и релаксации напряжений в различных полимерных системах.

Настоящая работа посвящена нелинейно-упругим эффектам в изотропных твердых полимерах.

Методы исследования

Измерения проводили на установке для определения комплексного динамического модуля упругости в режиме растяжение — сжатие на частотах 30—200 Гц [11]. Блок-схема установки приведена на рис. 1. Образец 1 (полоску пленки или моноволокно) закрепляли в двух зажимах 2, 3; на нижнем зажиме с помощью генератора механических колебаний 4 задавали синусоидальные смещения. Амплитуда x_0 смещений отвечаала амплитуде динамической деформации образца, не

Рис. 1. Блок-схема установки для измерения динамического модуля упругости (пояснения в тексте)

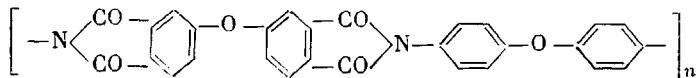
большей $2 \cdot 10^{-2} — 4 \cdot 10^{-2}\%$. Система 5 позволяла определять амплитуду \dot{x}_0 скорости смещения, равную $\dot{x}_0 = \omega x_0$, где ω — круговая частота. Пьезокерамический датчик и система 6 регистрировали амплитуду f_0 динамической силы. Фазометр 7 измерял угол сдвига фаз динамической силы и скорости смещения. Привод 8 позволял задавать статическую деформацию ε , емкостный динамометр и система 9 — регистрировали статическое напряжение σ . Жесткость подвижной системы, связанной с нижним зажимом, обычно была в 10—100 раз больше жесткости образцов; вклад ее в деформацию

не учитывали. Длина образцов при измерениях была ≈ 20 мм; если измерения проводили при комнатной температуре, длина образцов иногда была большей. Основную измеряемую величину — абсолютное значение динамического модуля упругости E — рассчитывали по формуле

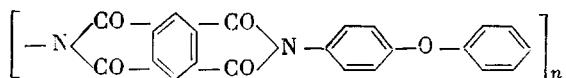
$$E = \frac{f_0}{x_0} \cdot \frac{l}{S} \approx \frac{f_0 l_0}{x_0 S_0} [1 + (1 + 2\mu) \varepsilon],$$

где l_0 , l , S_0 , S — начальные и текущие значения длины и площади поперечного сечения образца, μ — коэффициент Пуассона. В большинстве случаев деформация задавалась ступенчато.

Объектами исследования были изотропные ПС, ПММА, эбонит, поливиниловый спирт (ПВС), полимид ДФО строения



полимид ПМ строения



и ряд других полимеров.

Результаты и их обсуждение

Общий характер изменения E при растяжении изотропных полимеров иллюстрируется рис. 2, где для полимера ДФО приведены результаты одновременного измерения E , ε и σ . Видно, что при малых деформациях модуль упругости уменьшается, а после перехода через предел вынужденной эластичности — возрастает. Первый участок не связан с релаксационными явлениями. Это видно из рис. 3, а, где для того же материала показаны результаты регистрации временных изменений модуля. Изменения в пределах выдержек до 15 мин. наблюдаются только после перехода через предел вынужденной эластичности. Здесь при фиксированной деформации модуль упругости монотонно с затуханием возрастает (см. также [10]), при возобновлении растяжения — спадает примерно так же, как на первом участке, и в дальнейшем снова возрастает. Видно, что при изменении средней скорости растяжения наклон второго участка зависимости $E = E(\varepsilon)$ изменяется (ср. рис. 2 и 3, а). Отсутствие релаксационных явлений при малых деформациях доказывается также практическим совпадением результатов измерений для эбонита на существенно разных частотах (рис. 3, б).

Таким образом, первый участок зависимости $E = E(\varepsilon)$ (в дальнейшем именно он будет нас интересовать) имеет чисто упругое происхождение. Модуль упругости на нем изменяется пропорционально деформации ε , как

$$E = E_0 + B\varepsilon, \quad (6)$$

где E_0 — «начальный» модуль, коэффициент B является комбинацией упругих постоянных первого и второго рода *. В нашем случае $B < 0$.

При $\varepsilon < 0,5\%$ (рис. 2, 4) иногда наблюдалась отклонения от этого соотношения. Возможно, что при таких малых деформациях в точности соблюдается закон Гука ($B = 0$). Но скорее всего это связано с экспериментальными ошибками — неконтролируемым перекосом и короблением образцов, особенно опасным именно при малых деформациях. Действительно, на одном и том же образце результаты многих последовательных из-

* Следует отметить интересную работу [12], в которой измеряли статический модуль упругости Юнга по диаграммам растяжения нитей из стекла и плавленого кварца. Зависимость модуля от деформации оказалась аналогичной (6).

мерений значения $E = E(\epsilon)$ воспроизводились с точностью $\sim 1-2\%$ (рис. 4). При перезакреплении данного образца и повторении опытов на разных образцах данного материала погрешности средних значений E_0

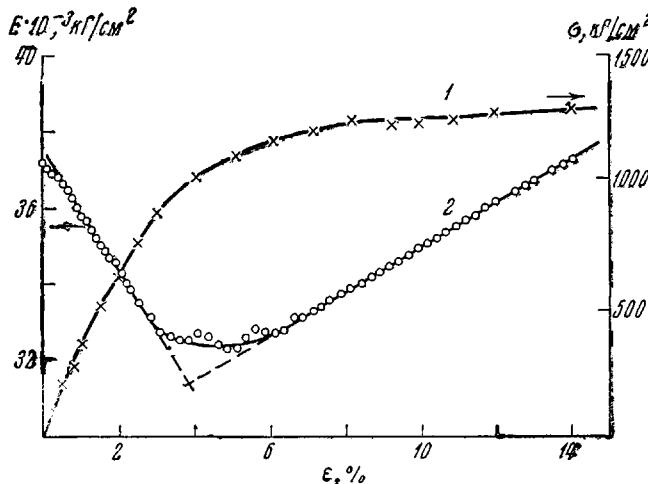


Рис. 2. Диаграмма растяжения (1) и зависимость модуля упругости от деформации (2) для полимера ДФО. Частота 72 гц, растяжение ступенчатое со средней скоростью $0,01\%/\text{сек}, 20^\circ$

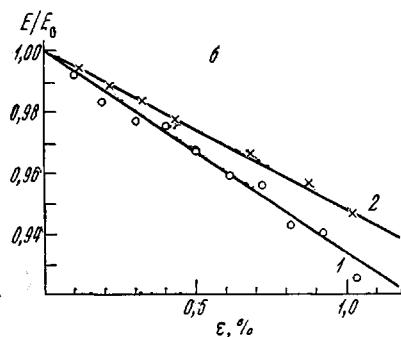
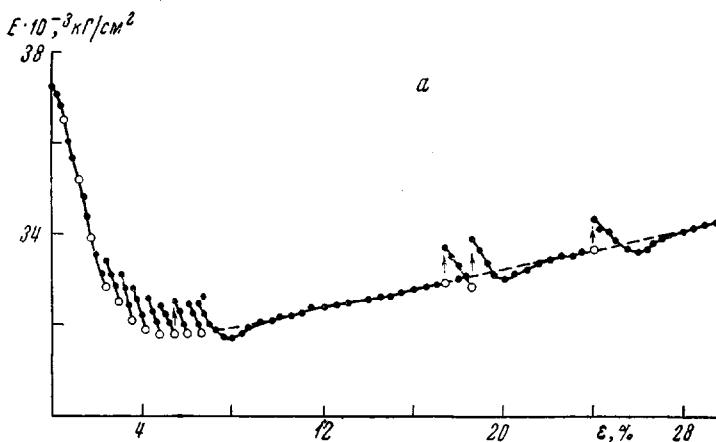


Рис. 3. *a* — Зависимость модуля упругости от деформации для полимера ДФО. Частота 72 гц, 20° , растяжение ступенчатое с остановками в точках, отмеченных значками \circ , средняя скорость растяжения $\approx 0,005\%/\text{сек};$ *б* — относительные изменения модуля упругости эбонита при растяжении. Частота 72 (1) и $7 \cdot 10^5$ (2) гц; измерения на УЗ — на специальной, не описанной здесь установке

и *B* возрастали соответственно до ± 5 и $\pm 15-20\%.$ Кроме того, в опытах на УЗ-частоте на массивных образцах, где имелась возможность регистрировать зависимость $E = E(\epsilon)$ как при растяжении (рис. 3, *б*), так и при сжатии отклонений от соотношения (6) не наблюдалось, хотя в этих условиях они должны были быть еще более явными.

На рис. 4 приведены результаты определения начальных участков зависимости $E = E(\varepsilon)$ в широком диапазоне температур для изотропных пленок ПВС. Видно, что при понижении температуры начальные значения модуля E_0 и наклон прямых B возрастают. То же самое наблюдалось для всех других объектов. Указанное обстоятельство приводит к тому, что отношение этих величин B/E_0 в пределах точности его определения оказывается в широком диапазоне температур практически постоянным (рис. 5).

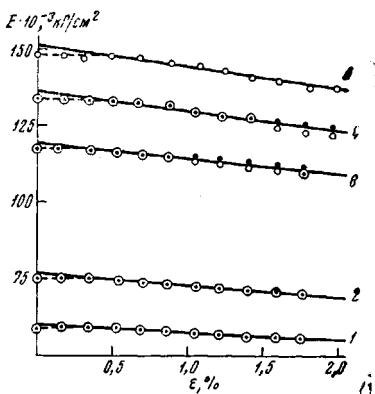


Рис. 4

Резкие изменения величины B/E_0 наблюдаются только в области β -максимума динамических потерь (ДФО) и вблизи температуры размягчения (ПВС, $T_p \sim 120^\circ$;

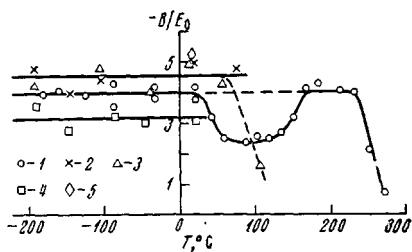


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость модуля упругости от деформации при разных температурах для ПВС. Температура, $^\circ\text{C}$: 1—57, 2—25, 3—36, 4—104,5—190°. Частота 72 гц, знаки \circ и \bullet относятся к разным измерениям

Рис. 5. Значения отношения $-B/E_0$ при различных температурах для ДФО (1), ПММА (2), ПВС (3), ПМ (4), ПС (5)

ДФО, $T_p = 270^\circ$). Для ПС величины E_0 и E/B_0 могли быть также рассчитаны по данным работы [2]. Они оказались равными соответственно $36 \cdot 10^3$ и $-6,6 \text{ кГ/см}^2$ против наших значений $38 \cdot 10^3$ и $-5,5 \text{ кГ/см}^2$.

Величина B/E_0 по своему смыслу (если также учитывать ее независимость от температуры) должна иметь прямое отношение к коэффициенту Грюнайзена. Действительно, если перейти по обычным формулам от скорости звука и модуля объемной упругости к модулю упругости Юнга и предположить, что изменение модуля при растяжении связано только с изменением объема, то уравнения (1) и (3) преобразуются в

$$\gamma = -\frac{1}{6} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln E}{\partial \varepsilon} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln V} \right)_T$$

При малых деформациях растяжения

$$\ln V \simeq \ln V_0 + (1 - 2\mu) \varepsilon \text{ и (с учетом (6)) } \ln E \simeq \ln E_0 + (B/E_0) \varepsilon$$

Окончательно получим, что

$$\gamma \simeq -\frac{1}{6} - \frac{1}{2} \frac{B}{E_0} \cdot \frac{1}{1 - 2\mu} \quad (7)$$

Из (7) следует, что при $\mu = 0,3$ и $B/E_0 = -4$ $\gamma = 5$. Это близко к измеренным и рассчитанным в работах [4, 6] значениям числа Грюнайзена. Такой результат еще раз показывает, что упругость изотропных твердых полимеров определяется межмолекулярными взаимодействиями, а зависимость $E = E(\varepsilon)$ при малых деформациях связана с их ангармонизмом.

Простота методики измерения модуля упругости Юнга на звуковых частотах, возможность значительного повышения точности и усовершенствования этой методики, более строгий анализ зависимости $E = E(\epsilon)$ в соответствии с современными моделями строения изотропных аморфных и кристаллических полимеров могут быть хорошей основой для изучения многих особенностей межмолекулярных взаимодействий в твердых полимерах, например зависимости их от химического строения и надмолекулярной структуры. Весьма перспективно сочетание таких исследований с тепловыми и спектроскопическими.

Выводы

1. Проведено исследование закономерностей изменения динамического модуля упругости при деформировании (растяжении) изотропных полимеров.
2. Показано, что в области малых деформаций модуль и деформация связаны линейным соотношением, коэффициенты которого связаны с числом Грюнайзена. Объяснение нелинейно-упругого эффекта сводится к ангармонизму межмолекулярных взаимодействий.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. D. S. Hughes, E. B. Blanckenship, J. Appl. Phys., 21, 294, 1950.
2. D. S. Hughes, J. L. Kelly, Phys. Rev., 92, 1145, 1953.
3. Y. Wada, T. Nishi, A. Itani, S. Nagai, Rep. Progress Polymer. Phys. in Japan, 10, 247, 1967.
4. Y. Wada, A. Itani, T. Nishi, S. Nagai, J. Polymer Sci., 7, A-2, 201, 1969.
5. R. E. Barker, J. Appl. Phys., 34, 107, 1963.
6. R. E. Barker, J. Appl. Phys., 38, 4234, 1967; 39, 1922, 1968.
7. Г. Лейбфрид, Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов, ГИФМЛ, 1963.
8. J. C. Slater, Chemical Physics, N. Y., 1939, p. 220.
9. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, 1967.
10. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Физика твердого тела, 10, 3519, 1968.
11. А. П. Рудаков, Диссертация, 1969.
12. Ф. Мюллиндер, Б. Проктор, Сб. Прочность стекла, под ред. В.А. Степанова, изд-во «Мир», 1969, стр. 216.

УДК 541.64 : 547.412.4

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРИСТОГО ВИНИЛА В ПРИСУТСТВИИ НЕКОТОРЫХ 1,3-ДИОКСОЛАН-4-МЕТИЛЕНИЛПЕРОКСИДИ- КАРБОНАТОВ

Ю. А. Зверева, В. Р. Лихтеров, В. С. Этмис

В мировой практике производства поливинилхлорида нашли широкое применение такие радикальные инициаторы, как перекись бензоила, перекись лаурила и азосоединения. Однако в последнее время наметилась тенденция к переходу от этого типа инициаторов к более активным, среди которых ведущее место принадлежит пероксидикарбонатам [1—5]. Это позволило снизить в несколько раз исходную концентрацию инициатора, а следовательно, и снизить количество остаточного инициатора и продуктов его распада в готовом полимере, резко увеличив при этом скорость процесса полимеризации. Эти ценные качества пероксидикарбонатов обуслов-