

УДК 541.64 : 536.4

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЭЛАСТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ
ПОЛИАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

Н. А. Платэ, Д. Х. Халиков, В. П. Шибаев,
В. А. Каргин

При высокоэластической деформации полимеров изменение внутренней энергии дает вклад в общую растягивающую силу f , которая может быть представлена в виде суммы энергетической f_e и энтропийной f_s составляющих

$$f = f_e + f_s = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{T,V} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,\lambda}, \quad (1)$$

где E — внутренняя энергия; S — энтропия; λ — степень растяжения; T — абсолютная температура; V — объем [1, 2]. Из-за экспериментальных трудностей определения температурного коэффициента напряжения в условиях постоянства объема его обычно рассчитывают из результатов опытов, выполненных при постоянном давлении. Упругая растягивающая сила при этом выражается следующим образом:

$$f = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{p,T} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{p,T} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p,\lambda}, \quad (2)$$

где p — давление, H — энтальпия.

Вопрос о причинах появления значительной величины f_e является дискуссионным и, несмотря на значительное число гипотез [3, 4], до сих пор не имеет однозначного решения. В предыдущей статье [5] было показано, что термоэластические свойства поликарбонатов хорошо описываются на основе статистической теории высокоэластичности, хотя величина f_e/fT составляет около 0,38 для полибутилакрилата и несколько возрастает при переходе к высшим гомологам, достигая величин 0,89 для полигексадецилакрилата.

Цель настоящего исследования — изучение особенностей термоэластического поведения поликарбонатов, различающихся длиной боковых ответвлений. Данные по полигексадецилакрилату были опубликованы нами ранее [5].

Экспериментальная часть

Исходные образцы. В качестве объектов были выбраны поликарбонаты, различающиеся длиной n -алкифатических ответвлений: полибутилметакрилат (ПМА-4), полигексадецилметакрилат (ПМА-6), полидекадецилметакрилат (ПМА-10) и полигексадецилметакрилат (ПМА-16). Способы приготовления спицтых образцов указанных полимеров и методика изучения термоэластических свойств аналогичны описанным в [5].

Характеристика исследованных спицтых образцов полимеров приведена в табл. 1.

Релаксацию напряжения при наивысшей температуре опыта (100°) проводили в течение от 3 до 8 суток в зависимости от типа образца.
Для образца ПМА-4 наблюдали незначительную остаточную деформацию (около 3%), которую учитывали в дальнейших расчетах.

Результаты и их обсуждение

Термоэластические кривые для изученных полимеров приведены на рис. 1. Значения равновесных напряжений, полученных при повышении и при понижении температуры, полностью совпадают между собой. В качестве примера на рис. 1, б для ПМА-6 приведены экспериментальные точки, соответствующие значениям σ (условное напряжение), полученным при нагревании (светлые точки) и охлаждении (темные точки).

Для ПМА-16 наблюдается линейная зависимость напряжения от температуры с положительным знаком температурного коэффициента напряжения $(\partial\sigma/\partial T)_{p,\lambda}$ для всех исследованных степеней растяжения, кроме $\lambda < 1,1$.

Несмотря на то, что для ПМА-4, ПМА-6 и ПМА-10 при деформации больше 10% значение $(\partial\sigma/\partial T)_{p,\lambda}$ положительно, характер зависимости σ от T не является линейным.

В ряду полиалкилметакрилатов с увеличением длины боковых ответвлений нелинейность зависимости напряжения от температуры уменьшается, пропадая полностью для ПМА-16; при этом наблюдается также закономерное снижение величины модуля.

Эта нелинейная зависимость является необычной, и поскольку определение наклона кривых по методу касательной приводит к значительным ошибкам, для описания этой зависимости нами было подобрано эмпирическое уравнение

$$\sigma = a_0 + a_1 T + a_2 T^2, \quad (3)$$

хорошо описывающее экспериментальные данные (константы a_0 , a_1 , a_2 были рассчитаны методом наименьших квадратов из экспериментальных значений σ и T). Для определения энталпийной $(\partial H/\partial \lambda)_{p,T}$ и энтропийной $-T(\partial S/\partial \lambda)_{p,T}$ составляющих упругой силы из уравнения (2) был рассчитан наклон кривой при данной температуре по производной σ по T .

На рис. 2 приведена зависимость упругой силы и ее энталпийной и энтропийной составляющих от степени растяжения для образцов ПМА-4 и ПМА-16.

Для всех полиметакрилатов характерно сильное изменение энталпийной составляющей упругой силы, особенно при малых степенях растяжения $\lambda = 1,1 - 1,2$. При этом изменение энталпии даже больше, чем изменение упругой силы. С увеличением степени растяжения наблюдается тенденция к «запределиванию», которое достигается быстрее при высоких температурах.

Изменение энтропии также является необычным. В то время как для «классических» эластомеров в процессе растяжения характерно уменьшение энтропии, для полиалкилметакрилатов наблюдается ее увеличение

Таблица 1

Характеристика исследованных сшитых образцов полимеров

Полимеры	ρ^* , 21° г/см^3	α^{**} , $\cdot 10^4$, град^{-1}	$M_c^{***} \cdot 10^{-4}$, г/мол	v^{****} , $\cdot 10^3$, моль/л	Полимеры	ρ^* , 21° г/см^3	α^{**} , $\cdot 10^4$, град^{-1}	$M_c^{***} \cdot 10^{-4}$, г/мол	v^{****} , $\cdot 10^3$, моль/л
ПМА-4	1,070	2,29	7,05	13,25	ПМА-10	1,000	2,18	5,65	17,70
ПМА-6	1,054	1,99	8,44	11,23	ПМА-16	0,944	2,19	7,70	13,75

* Плотность.

** Коэффициент линейного расширения.

*** Молекулярный вес отрезков цепи между химическими узлами.

**** Число отрезков цепи между узлами в единице объема.

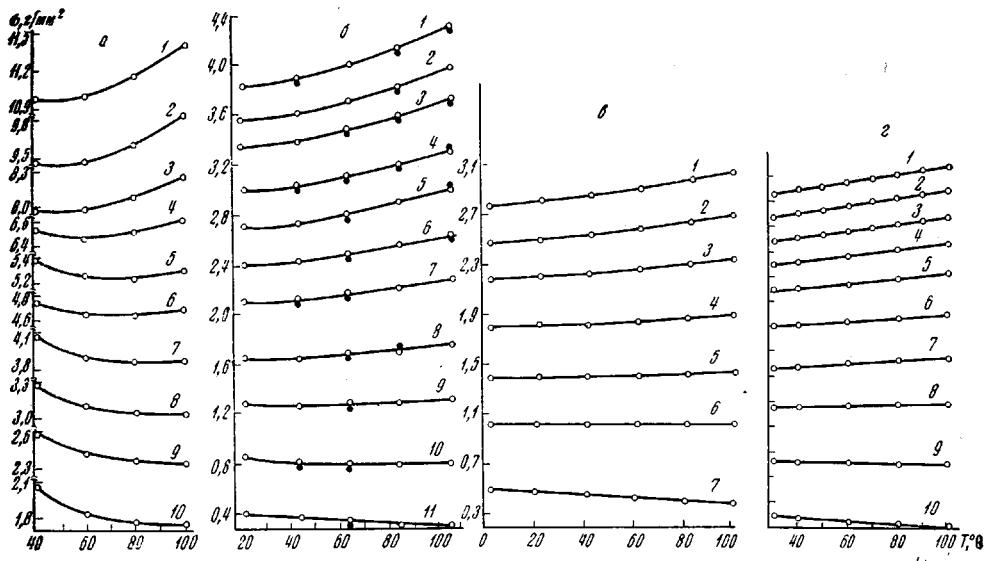


Рис. 1. Термоэластические кривые для полиалкилметакрилатов при различных степенях растяжения λ :

a — ПМА-4: $\lambda = 1,398$ (1); 1,318 (2); 1,256 (3); 1,199 (4); 1,148 (5); 1,131 (6); 1,096 (7); 1,069 (8); 1,052 (9); 1,026 (10); б — ПМА-6: $\lambda = 1,588$ (1); 1,529 (2); 1,480 (3); 1,409 (4); 1,355 (5); 1,300 (6); 1,252 (7); 1,182 (8); 1,130 (9); 1,079 (10); 1,026 (11); в — ПМА-10: $\lambda = 1,401$ (1); 1,342 (2); 1,286 (3); 1,220 (4); 1,173 (5); 1,113 (6); 1,046 (7); г — ПМА-16: $\lambda = 1,557$ (1); 1,508 (2); 1,453 (3); 1,409 (4); 1,358 (5); 1,296 (6); 1,232 (7); 1,175 (8); 1,102 (9); 1,043 (10)

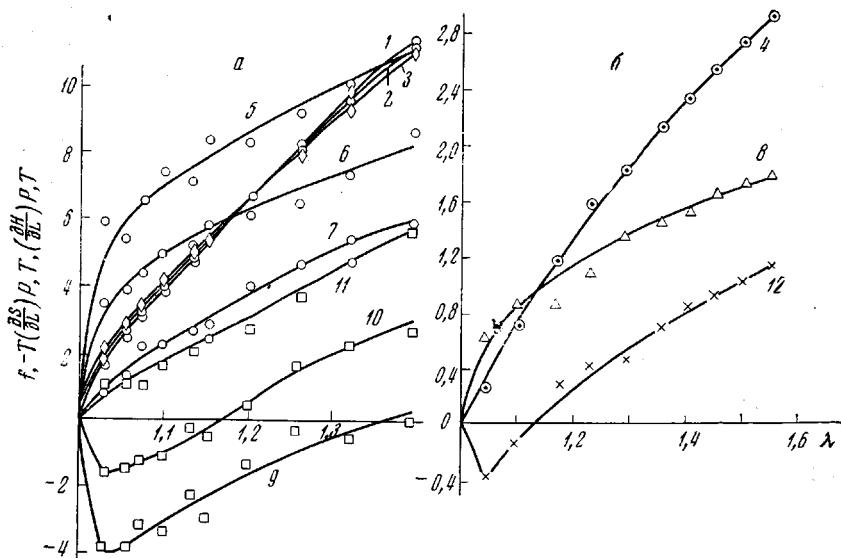


Рис. 2. Зависимость упругой растягивающей силы (1—4) и ее энталпийной (5—8) и энтропийной (9—12) составляющих (значения ординат в g/mm^2) от λ при 50 (4, 8, 12), 40 (1, 5, 9), 70 (2, 6, 10) и 100° (3, 7, 11) для ПМА-4 (а) и ПМА-16 (б)

На оси ординат вместо δl следует читать $\delta\lambda$

при малых степенях растяжения, причем кривые $T(\partial S / \partial \lambda)_{p,T}$ имеют характерную «петлю» и пересекают ось абсцисс, проходя при этом через нулевое значение.

Кроме того, обращает на себя внимание температурная зависимость указанных параметров. В ряду полиметакрилатов с увеличением длины

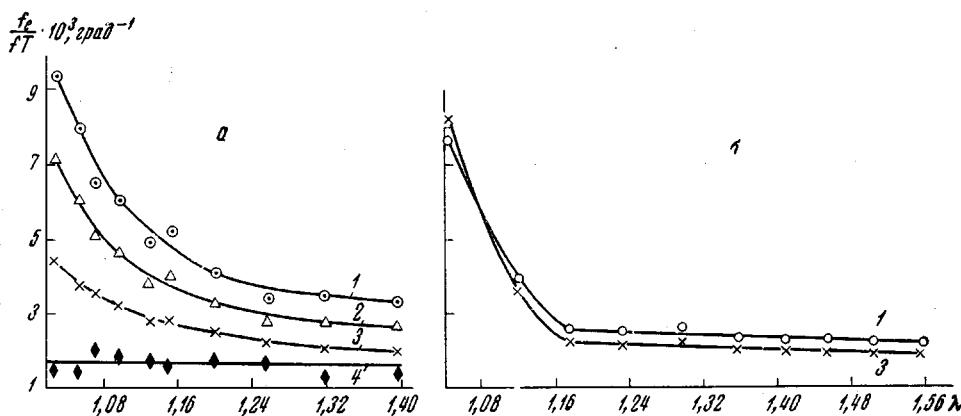


Рис. 3. Зависимость отношения энергетической составляющей упругой силы к общей упругой силе от λ для ПМА-4 (а) и ПМА-16 (б) при температурах:
1 — 40, 2 — 60, 3 — 80, 4 — 100°

боковых ответвлений температурная зависимость энталпийной составляющей упругой силы уменьшается и пропадает полностью для ПМА-16.

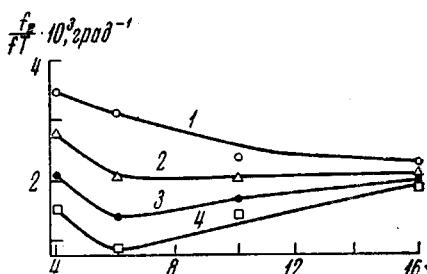
На основе уравнения

$$\frac{f_e}{f} = 1 - (T/f)(\partial f/\partial T)_{p,\lambda} + \frac{\beta T}{3}, \quad (4)$$

где β — коэффициент объемного расширения образца, нами были рассчитаны значения f_e/f для указанных образцов, зависимость которых от степени растяжения при различных температурах представлена на рис. 3. На данном рисунке приведена зависимость f_e/fT (а не f_e/f , как следует из уравнения (4)) с целью показать, что f_e/fT оказалась величиной, зависящей от температуры.

Рис. 4. Зависимость f_e/fT для полиалкилметакрилатов от числа углеродных атомов в боковых ответвлении n при температурах:

1 — 40, 2 — 60, 3 — 80 и 4 — 100° ($\lambda = 1,4$)



Для указанных образцов наблюдается уменьшение f_e/fT при малых степенях растяжения, причем наиболее резкое падение значений f_e/fT наблюдается для ПМА-4 и ПМА-6.

Кроме того, для образцов ПМА-4 и ПМА-6 значения f_e/fT очень сильно зависят от температуры, причем уменьшение значений f_e/fT тем больше, чем меньше степень растяжения. Для других образцов уменьшение f_e/fT с увеличением температуры значительно меньше.

Поскольку значение f_e/fT очень сильно зависит как от λ , так и от температуры, то зависимость f_e/fT от длины боковых ответвлений приведена в виде графика при различных температурах и одинаковых значениях λ (рис. 4). Из рисунка видно, что если при 40° с увеличением длины боковых ответвлений наблюдается уменьшение f_e/fT , то при 100° эта зависимость носит обратный характер.

Современная статистическая теория высокоэластической деформации предсказывает изменение внутренней энергии в процессе растяжения, связывая это изменение с переходом одного поворотного изомера в другой,

т. е. только с внутримолекулярными взаимодействиями. Одно из основных положений этой теории заключается в том, что в процессе растяжения межмолекулярные взаимодействия должны оставаться постоянными; вследствие чего f_e/fT не должно зависеть от степени растяжения.

Однако термоэластические данные для различных полимеров, полученные различными исследователями [1—4], а также результаты настоящей работы показывают, что отношение f_e/fT зависит от степени растяжения, что находится в противоречии со статистической теорией высокомеханическости.

В ранее опубликованной работе Ро и Кригбаум, основываясь на модели кубической решетки, предсказывают постепенное падение f_e/fT при

Таблица 2

Температуры стеклования для полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов

Число атомов углерода в боковой цепи	Полиалкилакрилаты, °C	Полиалкилметакрилаты, °C	Число атомов углерода в боковой цепи	Полиалкилакрилаты, °C	Полиалкилметакрилаты, °C
1	8—10	104—105	10	—48	—30
4	—55	19—20	16	36—38 *	20—22 *
6	—57	—5			

* Температура плавления.

растяжении, в то время как из эксперимента следует резкое уменьшение значений f_e/fT [3].

В нескольких работах были сделаны попытки проанализировать ход изменения f_e/fT на основе эмпирического уравнения Муни — Ривлина [7, 8].

Как видно из рис. 3, а также из работы [5], для полиалкилакрилатов, несмотря на то, что экспериментальные условия одинаковы во всех случаях, зависимость f_e/fT от λ как в пределах класса полиметакрилатов, так и при сравнении поведения полиметакрилатов с полиакрилатами для различных полимеров различна. Поэтому скорее всего причину зависимости f_e/fT от степени растяжения следует искать в структурных особенностях изученных полимеров.

Как известно, при низких температурах сетки каучукоподобных полимеров всегда содержат вторичные узлы «нехимического» происхождения, образование которых обусловлено локальными межмолекулярными связями.

В работах [9, 10] электронно-микроскопическим методом было обнаружено существование надмолекулярных структур с размером 10^{-19} — 10^{-13} см^3 для ряда эластомеров, что было подтверждено также на основе анализа механических свойств и структуры [11, 12].

На основании этих данных можно предположить, что для всех полимеров существуют упорядоченные микрообласти флюктуационного типа, которые устойчивы вблизи температуры стеклования и разрушаются при нагревании и под действием механического поля.

В табл. 2 приведены значения температур стеклования для изученных нами полимеров, откуда видно, что области температур, при которых проводили термоэластические измерения, в различной степени отделены от температуры стеклования для исследованных полимеров.

Как следует из сравнения табл. 2 и соответствующих термоэластических кривых, температурный интервал изучения термоэластических свойств у ПМА-4 наиболее близок к его температуре стеклования.

Резкое падение f_e/fT при малых степенях растяжения и его сильная температурная зависимость, а также значительное увеличение внутренней энергии в процессе растяжения и нелинейный ход термоэластических кривых, по-видимому, как раз и связаны с разрушением упорядоченных областей, которые ограничивают число возможных конформаций в исходном состоянии. Это особенно ярко выражено для ПМА-4, температура стеклования которого близка к изученному интервалу температур. В свете этого становится ясным и возрастание энтропии при деформации, которое связано с разрушением исходных структур и увеличением вследствие этого конформационного набора.

В ряду полиалкилметакрилатов с увеличением длины боковых ответвлений наблюдается ослабление межцепных связей, и как следствие,

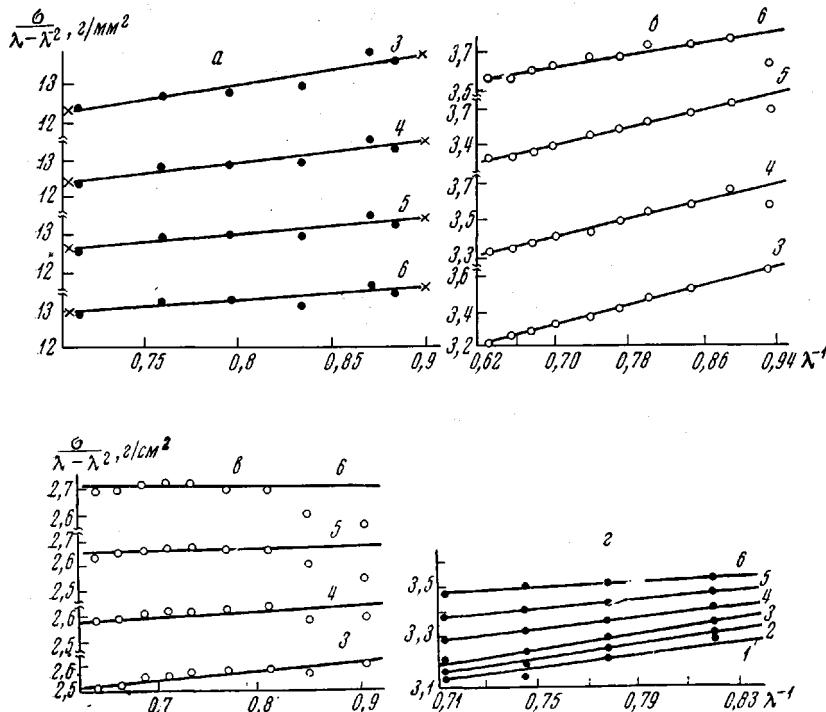


Рис. 5. Зависимость $\sigma / (\lambda - \lambda^{-2})$ от λ^{-1} для ПМА-4 (а), ПМА-6 (б), ПМА-16 (в) и ПМА-10 (г) при температурах:

1 — 0, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60, 5 — 80 и 6 — 100°

уменьшение значения модуля, а также уменьшение степени нелинейности термоэластических кривых и незначительное увеличение значения f_e/fT при 100° (рис. 4).

При понижении температур для полиалкилметакрилатов кроме внутримолекулярных взаимодействий на значение f_e/fT влияет и межцепное взаимодействие (что особенно существенно при малой длине боковых цепей). Последнее приводит, наоборот, к уменьшению значения f_e/fT при увеличении длины боковых ответвлений.

Все сказанное выше заставляет сделать вывод, что термоэластическое поведение полиалкилметакрилатов не укладывается в статистическую теорию высокомеханическости. Однако при этом оказывается, что эти свойства достаточно хорошо описываются с помощью эмпирического уравнения Муни — Ривлина [13]

$$\sigma = (C_1 + C_2\lambda^{-1})(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (5)$$

На рис. 5 приведена зависимость $\sigma/\lambda - \lambda^{-2}$ от λ^{-1} для ПМА-4, ПМА-6, ПМА-10 и ПМА-16 при различных температурах.

Расчет C_1 и C_2 проводили из линейной зависимости $\sigma/\lambda - \lambda^{-2}$ от λ^{-1} методом наименьших квадратов на электронно-вычислительной машине БЭСМ-6. Численные значения констант C_1 и C_2 уравнения Муни — Ривлина при различных температурах приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы, константы C_2 для всех полиметакрилатов отличаются от нуля. Константа C_1 растет с температурой, в то время как константа C_2 уменьшается. По определению константа C_1 — это модуль сдвига при бесконечной степени растяжения. Поэтому обычно появление численного значения константы C_2 связывают с наличием физических узлов в образце полимера, скольжение которых при растяжении в направлении химических связей вызывает образование плотного узла при бесконечном растяжении. При таком подходе константа C_2 не должна зависеть от температуры и, что самое главное, от природы полимера. Действительно, в работе [14] показано, что константа C_2 для образцов полизобутилена и силиконового каучука в широком температурном интервале остается постоянной.

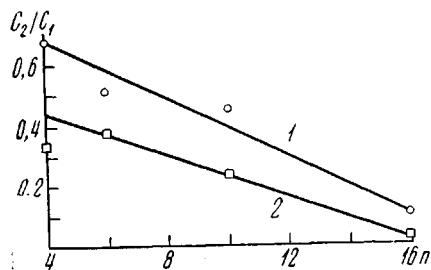


Рис. 6. Зависимость отношения C_2/C_1 от n при 60° (1) и 90° (2)

Кроме того, несмотря на то что все полиалкилметакрилаты были получены в одинаковых условиях и имели примерно равную длину отрезков между спивками, значения константы C_2 между собой сильно различаются. Из рис. 6 видно, что отношение C_2/C_1 уменьшается с увеличением длины бокового радикала. При этом для полиалкилакрилатов [5], полученных в аналогичных условиях, константа C_2 равна нулю. Все эти данные указывают на то, что константа C_2 сильно зависит от природы полимера. На основании структурных данных, а также из рассмотрения атомных моделей полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов можно заключить, что замена атома водорода в основной цепи на CH_3 -группу приводит к увеличению напряженности основной цепи в полиалкилметакрилатах, следствием чего является ее большая спирализация с периодом идентичности, близким к 3 [16].

Образование таких напряженных спиралей, способствующих большей жесткости макромолекул, должно приводить к большей стабильности упорядоченных областей флуктуационного типа по сравнению с полиалкилакрилатами. Возможно, что появление константы C_2 в этом случае как раз и связано с разрушением подобного типа упорядоченных образований, играющих роль физических узлов сетки. При такой интерпретации константы C_2 становится понятной и ее температурная зависимость.

Константа C_1 зависит главным образом от густоты сетки, поэтому ее обычно интерпретируют как модуль G в уравнении Флори.

Принимая все указанное во внимание, нами была рассчитана густота сетки по уравнению

$$G = [\text{X}]RT \cdot 10^{-3} \quad (8)$$

Сравнение этих данных с густотой сетки, рассчитанной из исходных соотношений мономера и спиввателя, показывает расхождение между этими величинами так же, как и для полиалкилакрилатов.

Значение фронт-фактора для полиалкилметакрилатов наряду с значе-

Таблица 3

Значения констант C_1 и C_2 уравнения Муни — Ривлина для поликарбонатов при различных температурах

Темпера- тура, °C	ПМА-4				ПМА-6				ПМА-10				ПМА-16			
	C_1	C_2	$C_1' \cdot 10^2$	$C_2' \cdot 10^2$	C_1	C_2	$C_1' \cdot 10^2$	$C_2' \cdot 10^3$	C_1	C_2	$C_1' \cdot 10^2$	$C_2' \cdot 10^3$	C_1	C_2	$C_1' \cdot 10^2$	$C_2' \cdot 10^3$
0	—	—	—	—	—	—	—	—	1,972	1,610	7,219	5,894	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	1,993	1,606	7,039	5,672	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	—	—	2,070	1,529	7,061	5,216	—	—	—	—
30	—	—	—	—	2,230	1,548	7,360	5,110	2,187	1,401	7,204	4,625	2,226	0,495	7,343	1,402
40	6,780	7,760	2,165	2,478	2,335	1,426	7,460	4,550	2,307	1,276	7,367	4,075	2,291	0,371	7,316	1,185
50	7,690	6,520	2,380	2,018	2,440	1,324	7,550	4,100	2,327	1,294	7,201	4,004	2,379	0,285	7,362	0,881
60	8,340	5,700	2,503	1,711	2,506	1,284	7,520	3,850	2,493	1,126	7,483	3,380	2,441	0,235	7,327	0,705
70	9,250	4,600	2,700	1,340	2,585	1,238	7,530	3,610	2,607	1,028	7,597	2,995	2,517	0,164	7,335	0,478
80	9,820	3,970	2,781	1,124	2,685	1,168	7,600	3,330	2,751	0,891	7,790	2,523	2,601	0,082	7,365	0,232
90	10,340	3,450	2,847	0,950	2,820	1,055	7,760	2,910	2,940	0,593	8,096	1,908	2,646	0,058	7,286	0,160
100	10,810	3,030	2,897	0,812	2,984	0,909	8,000	2,440	3,070	0,578	8,227	1,548	2,730	0,000	7,316	0,000

Примечание. C_1 , C_2 выражены в $\text{г}/\text{мм}^2$; C_1' , C_2' — в $\text{г}/\text{мм}^2 \cdot \text{град}$.

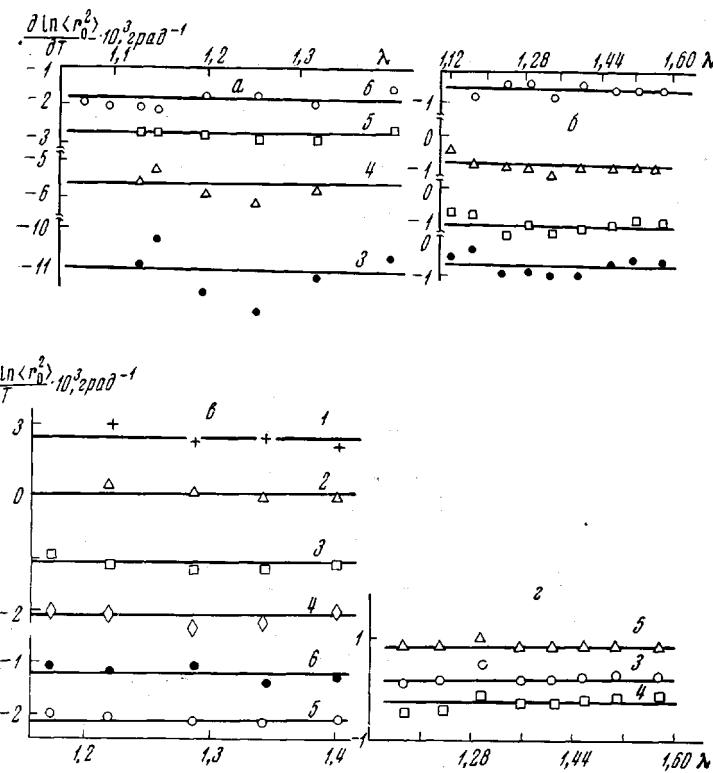


Рис. 7. Зависимость температурного коэффициента невозмущенных размеров макромолекул ПМА-4 (а), ПМА-6 (б), ПМА-10 (с) и ПМА-16 (д) от λ при температурах:

1 — 0, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60, 5 — 80 и 6 — 100°

ниями густоты сетки, рассчитанной из данных по модулю и из исходного соотношения мономера и спивателя, приведены в табл. 4.

Из этих данных видно, что с увеличением длины боковых ответвлений значение фронт-фактора уменьшается и во всех случаях отличается от единицы.

Недавно Фуджита с сотр. [7] и независимо от них Пут [8] предложили метод расчета температурного коэффициента невозмущенных размеров на основе уравнения Муни — Ривлина с использованием констант C_1 и C_2 . Этот метод основан на предположении о том, что константа C_1 имеет такой же смысл, как константа упругости G в уравнении Флори.

Было получено следующее выражение:

$$\frac{\partial \ln \langle r_0^2 \rangle}{\partial T} = \left\{ \frac{\beta}{\lambda^3 - 1} + \left[\frac{\partial \ln (f/T)}{\partial T} \right]_{p,l} \right\} \left(1 + \frac{C_2'}{C_1' \lambda} \right) + \frac{C_2'}{C_1' \lambda} \left(\frac{\partial \ln C_2'}{\partial T} \right)_p, \quad (9)$$

где C_1 и C_2 определяются из выражений

$$C_1 = C_1'(T) \cdot T; \quad C_2 = C_2'(T) \cdot T \quad (10)$$

$$C_1' = \frac{v k T}{V^{1/3}} \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \quad (12)$$

Подставляя соответствующие величины в уравнение (9), нами были рассчитаны значения температурного коэффициента невозмущенных размеров макромолекул, зависимость которых от λ представлена на рис. 7.

Эти значения наряду со значениями $\partial \ln \langle r_0^2 \rangle / \partial T$, рассчитанными из прямолинейной зависимости f_e/fT от λ при некоторых выбранных температурах, приведены в табл. 5.

Прежде всего обращает на себя внимание следующее: значения $\partial \ln \langle r_0^2 \rangle / \partial T$, рассчитанные по уравнению (9), в отличие от значений $\partial \ln \langle r_0^2 \rangle / \partial T$, рассчитанных на основе уравнения (4), не зависят от степени растяжения, что свидетельствует о возможности применения уравнения (9) к расчету температурного коэффициента невозмущенных размеров макромолекул. Однако значение $\partial \ln \langle r_0^2 \rangle / \partial T$ при расчете по этому методу имеет отрицательный знак, причем зависимость $\partial \ln \langle r_0^2 \rangle / \partial T$ от температуры нелинейна. Литературные данные [7, 14] также показывают, что при расчете $\partial \ln \langle r_0^2 \rangle / \partial T$ по методу Флори в основном получается положительное значение, в то время как метод Фуджита дает отрицательное значение.

Как видно из рис. 8, значения $\partial \ln \langle r_0^2 \rangle / \partial T$ не только сильно изменяются с температурой, но и меняют знак.

Таким образом, при изучении термоэластических свойств полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов обнаруживается существенное отличие в поведении этих полимеров, несмотря на их близкое химическое строение.

Появление энергетической силы для полиалкилакрилатов, по-видимому, полностью обусловлено внутримолекулярными взаимодействиями. Подтверждением этого является независимость $\partial \ln \langle r_0^2 \rangle / \partial T$ от степени

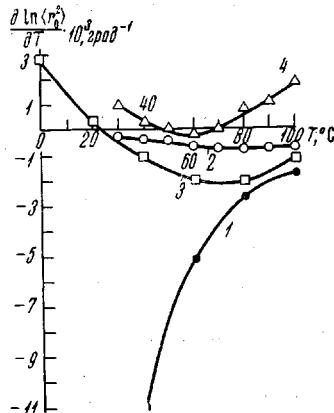


Рис. 8. Зависимость температурного коэффициента невозмущенных размеров макромолекул полигексилметакрилатов от температуры:

1 — ПМА-4, 2 — ПМА-6, 3 — ПМА-10 и 4 — ПМА-16

Значения густоты сетки и фронт-фактора для полиалкилметакрилатов

Полимер	[X] * · 10³, моль/л	[X] · 10³, моль/л	Фронт-фактор	Полимер	[X] * · 10³, моль/л	[X] · 10³, моль/л	Фронт-фактор
ПМА-4	13,25	29,52	2,23	ПМА-10	17,70	8,82	0,50
ПМА-6	11,23	8,87	0,79	ПМА-16	13,75	8,64	0,63

* Густота сетки, рассчитанная из исходного соотношения мономера и спивающего агента.

Таблица 5

Зависимость $\frac{\partial \ln \langle r_0^2 \rangle}{\partial T}$ от температуры для исследованных полимеров

Температура, °C	$\frac{\partial \ln \langle r_0^2 \rangle}{\partial T} \cdot 10^3, \text{град}^{-1}$							
	ПМА-4		ПМА-6		ПМА-10		ПМА-16	
	по уравнениям							
	(9)	(15)	(9)	(15)	(9)	(15)	(9)	(15)
40	3,55	-11,11	2,54	-0,38	2,42	-1,16	2,26	0,26
60	2,86	-5,62	1,97	-0,71	2,04	-2,21	2,10	-0,18
80	2,20	-2,68	1,43	-1,01	1,78	-2,17	1,95	+0,87
100	1,58	-1,80	0,95	-0,91	1,55	-1,27	1,82	-

растяжения, а также близкое совпадение значений $\partial \ln \langle r_0^2 \rangle / \partial T$ для ПА-16, полученное из измерения термоэластических свойств и изучения свойств разбавленных растворов. Термоэластическое поведение полиалкилметакрилатов свидетельствует о существенном вкладе межмолекулярных взаимодействий и структурированности системы.

Тот факт, что термоэластические свойства полиалкилметакрилатов не описываются статистической теорией высокоЭластичности, но удовлетворительно описываются на основе уравнения Муни — Ривлина, еще не свидетельствует о корректности этого уравнения, поскольку до сих пор константы C_1 и C_2 не выводились на основе молекулярных параметров полимера и, следовательно, основное предположение об идентичности C_1 и модуля эластичности в уравнении Флори пока еще не доказано.

Выводы

1. Изучены термоэластические свойства сплошных образцов полиалкилметакрилатов с длиной боковых алифатических ответвлений от 4 до 16 углеродных атомов в широком интервале температур и степеней растяжения.

2. Обнаружено существенное различие в механизме высокоЭластической деформации полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов, имеющих одинаковую длину боковых ответвлений. Полиалкилметакрилаты деформируются с увеличением энтропии и существенным изменением внутренней энергии, причем величина вклада последнего зависит от степени растяжения. Термоэластические свойства полиалкилакрилатов хорошо описываются на основе статистической теории высокоЭластичности, в то время как термоэластические свойства полиалкилметакрилатов подчиняются феноменологическому уравнению Муни — Ривлина.

3. Проведен расчет температурного коэффициента невозмущенных размеров макромолекул полиалкилметакрилатов. Зависимость отношения энергетической составляющей упругой силы (f_e) к общей упругой силе от степени растяжения для полиалкилметакрилатов дает основания считать, что не только внутримолекулярное, но и межмолекулярное взаимодействие вносят основной вклад в величину f_e .

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. W. R. Krigbaum, R. J. Roe, Rubber Chem. and Technol., 38, 1039, 1965.
2. B. M. Van Der Hoff, E. J. Buckner, J. Macromolec. Sci., A1, 747, 1967.
3. R. J. Roe, W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 61, 167, 1962.
4. M. C. Shen, D. A. McQuarrie, J. Appl. Phys., 38, 791, 1967.
5. Д. Халиков, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А14, 218, 1972; В. А. Каргин, Д. Халиков, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, А. Ф. Лемановская, Докл. АН СССР, 190, 376, 1970.
6. A. Ciferri, C. Hoeve, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1015, 1961.
7. K. Yamamoto, S. Kusamizu, H. Fujita, Makromolek. Chem., 99, 212, 1966.
8. D. Preutt, Makromolek. Chem., 100, 200, 1967.
9. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, Докл. АН СССР, 166, 874, 1966.
10. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 906, 1964.
11. Г. М. Бартенев, А. М. Кучерский, Высокомолек. соед., А12, 794, 1970.
12. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 170, 1368, 1966.
13. M. Mooney, J. Appl. Phys., 11, 582, 1940.
14. T. Smith, J. Polymer Sci., C16, 841, 1967.
15. T. Ishikawa, K. Nagai, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1123, 1969.
16. Б. С. Петрухин, Диссертация, 1969.

**PECULIARITIES OF THE THERMOELASTIC BEHAVIOR
OF POLY(ALKYL METHACRYLATES)**

N. A. Plate, D. Kh. Khalikov, V. P. Shibaev,

V. A. Kargin

S u m m a r y

The thermoelastic properties of cross-linked samples of poly(alkyl methacrylates) with the length of the side aliphatic branches equal to 4–16 carbon atoms have been studied in a wide temperature and extension ratio ranges. The mechanisms of high-elastic deformation of poly(alkyl methacrylates) and poly(alkyl acrylates) with the same length of side branches have been found to differ significantly. Deformation of poly(alkyl methacrylates) is accompanied by entropy increase and a considerable change in internal energy, which is a function of the extension ratio. The thermoelastic properties of poly(alkyl acrylates) are adequately described by the statistical theory of high-elasticity, whereas those of poly(alkyl methacrylates) obey the phenomenological Mooney — Rivlin equation. The thermal coefficient of undisturbed dimensions of poly(alkyl methacrylates) macromolecules has been calculated. Owing to the dependence of the ratio of the energy component of the elastic force to the total elastic force on the extension ratio in the case of poly(alkyl methacrylates), it can be assumed that not only the intramolecular but also the intermolecular interaction makes the main contribution to the value of f_e .
