

мент начала измерений;  $I_0$  — величина темнового тока, возникающего в системе при отсутствии образца;  $I$  — текущее значение тока.

На рис. 2 представлены зависимости интенсивности поляризованного света, проходящего через дисперсию эмульсионного сополимера винилхлорида с акрилнитрилом (50% АН) в нитропропаноле от времени термостатирования при заданной температуре. Сравнение приведенных кривых указывает на возможность определения времени окончания процесса набухания, скорости процесса и степени его завершенности, характеризуемой значением интенсивности проходящего через образец света по окончании набухания.

На рис. 3 показано изменение интенсивности поляризованного света, проходящего через 10%-ную дисперсию поливинилхлорида (ПВХ) С-70 ( $M=100\,000$ ) в диоктилфталате (ДОФ) при скорости нагревания 1 град/мин. Резкое уменьшение интенсивности при температурах выше 80° указывает на быстрое набухание полимера в результате увеличения сегментальной подвижности ПВХ при переходе из стеклообразного в высокэластическое состояние. Температура минимума термооптической кривой близка к так называемой критической температуре растворения ПВХ в ДОФ [4].

Предлагаемый метод исследования взаимодействия пластификаторов с полимерами показывает, что процесс взаимодействия в системе ПВХ — ДОФ не заканчивается на стадии образования оптически гомогенной системы. Во всем интервале температур система сохраняет анизотропность, которая резко увеличивается при повышении температуры от 113 до 125—135°. Такое повышение анизотропности при образовании полимерного геля, по-видимому, является следствием протекания ориентационных процессов в набухающем полимере. Можно полагать, что механизм этих процессов связан с явлением кинетического стимулирования кристаллизации полимера в присутствии сравнительно малоактивных пластификаторов.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
30 III 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Гузев, М. М. Хохлова, Высокомолек. соед., A10, 1438, 1968.
2. Н. С. Иванов, Т. Н. Сальникова, Д. В. Фильберт, Пласт. массы, 1965, № 11, 51.
3. Г. Г. Цуринов, В. А. Вольнова, Заводск. лаб., 10, 1253, 1952.
4. К. Тиниус, Пластификаторы, «Химия», 1964, стр. 34.

УДК 541.64 : 539.58

#### УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СЖИМАЕМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

О. Е. Ольховик, Э. С. Григорян

Описан метод измерения сжимаемости полимеров при гидростатических давлениях до 3 кбар при помощи тензодатчиков сопротивления. Методика позволяет определить зависимость объема от давления и температуры в области  $p-T-V$ . Приводятся результаты применения тензометрического метода для измерения сжимаемости пространственно-спиральных полимеров.

Сжимаемость или коэффициент изотермического сжатия  $1/V_0(\partial V/\partial p)_T$  является важной физической константой, характеризующей вязкоупругие свойства полимера.

Применяемые для исследования сжимаемости твердых тел тензометры [1—3] обладают рядом существенных недостатков, к которым относятся сложность конструкции, сравнительно малая чувствительность и необходимость введения большого количества поправок для определения абсолютного значения сжимаемости. В установке для исследования сжимаемости полимеров, описанной Мацуокой и Максвеллом [3], в которой образец помещался в цилиндр и сжимался двумя поршнями, не обеспечивалось всестороннее сжатие полимера в стеклообразном состоянии. Кроме того, оценка сжимаемости по перемещению поршня является весьма грубой.

Для определения сжимаемости нами были использованы образцы с тензодатчиками сопротивления типа ПКБ-10-200 [4].

В обычных условиях деформирования образца изменение сопротивления  $\Delta R$  тензодатчика связано с относительной деформацией  $\Delta e$  соотношением

$$\frac{\Delta R}{R} = K \Delta e, \quad (1)$$

где  $K$  — коэффициент тензочувствительности.

Проволочная решетка тензодатчика, установленного внутри полимера и помещенного в среду с давлением  $p$ , изменит сопротивления, во-первых, вследствие внешнего  $p$  и, во-вторых, вследствие деформации проволоки за счет сжимаемости полимера. Полное изменение сопротивления тензодатчика, находящегося внутри полимера при давлении  $p$ , будет равно

$$\Delta R_D = \Delta R_{\text{пр}} + \Delta \varepsilon \cdot K, \quad (2)$$

где  $\Delta R_{\text{пр}}$  — относительное изменение сопротивления свободной проволоки за счет гидростатического давления.

Используя зависимость (2) для двух различных материалов и вычитая одно из другого, получаем при давлении  $p$

$$\Delta R_{D_1} - \Delta R_{D_2} = K(\Delta \varepsilon_1 - \Delta \varepsilon_2) \quad (3)$$

При дифференциальном методе измерения с помощью моста Уитстона, когда датчики  $R_1$  и  $R_2$  составляют полумост, и используя в качестве одного из образцов веще-

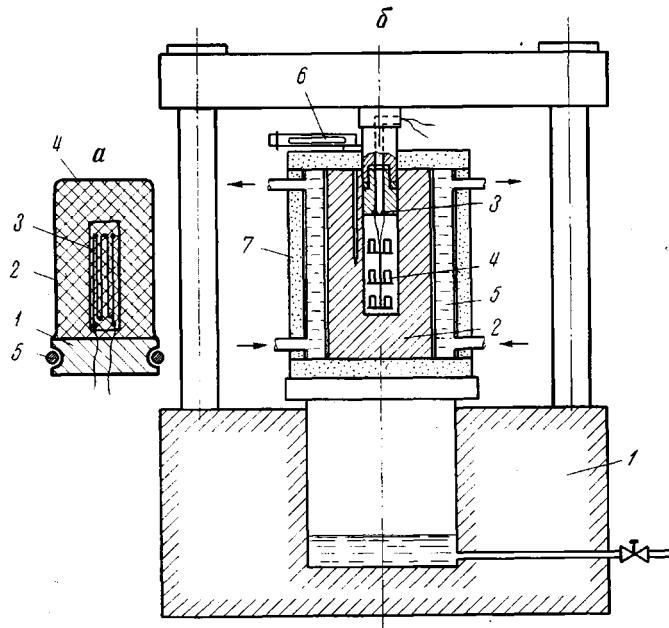


Рис. 1. Схема установки для исследования сжимаемости полимеров:

*a*: образец: 1 — основание, 2 — исследуемый материал, 3 — тензодатчик, 4 — эластичная резиновая оболочка, 5 — кольцевой зажим; б: установка: 1 — гидравлический пресс, 2 — контейнер высокого давления, 3 — плунжер с электроводами, 4 — образцы, 5 — термостабилизирующая рубашка, 6 — электроконтактный термометр, 7 — теплоизоляция

ство с известной сжимаемостью, можно найти сжимаемость другого образца по изменению сопротивления датчиков. При изменении температуры образцов с датчиком приращение сопротивления равно

$$\Delta R_{D_1} - \Delta R_{D_2} = (a_1 - a_2) \cdot K \Delta T, \quad (4)$$

где индексы 1 и 2 относятся к соответствующим образцам. При одновременном действии температуры и давления показания тензодатчиков равны сумме эффектов давления и температуры

$$(\Delta R_{p,T})_{D_1} - (\Delta R_{p,T})_{D_2} = K[\Delta \varepsilon_1 - \Delta \varepsilon_2 + (a_1 - a_2) \Delta T] \quad (5)$$

Обычно измерения проводятся по изобарическому или изотермическому циклам, поэтому члены, связанные с  $p$  или  $T$ , становятся постоянными и зависимость (5) сводится к (3) или (4).

В данной работе компенсационный датчик наклеивали kleem горячего отверждения (смола ЭДЛ+МА) на металлическую пластинку из инвара. Это позволило существенно упростить зависимости (3) и (4). В этом случае, поскольку сжимаемость металлов на два порядка ниже полимеров, в уравнении (3) членами  $\Delta R_{D_2}$  и  $\Delta \varepsilon_2$  можно пренебречь. Учитывая, что коэффициент линейного расширения полимеров на полтора-два порядка выше, чем у инвара в формуле (4), параметры  $\Delta R_{D_1}$  и  $a_2$

можно положить равными нулю. Тогда зависимость (5) примет следующий вид

$$\Delta R_{p,T} = K[\Delta\varepsilon + \alpha\Delta T] \quad (6)$$

Это даёт возможность определять зависимость объема полимеров не только от давления и температуры в области  $p-T$ , но и установить связь между  $p$  и  $T$  при постоянном объеме. Для этого необходимо в процессе квазистатического нагрева увеличивать давление так, чтобы  $\Delta R_{p,T}$  в течение опыта равнялось нулю.

Основу экспериментальной установки (рис. 1) составлял стальной цилиндр 2, в канале которого создавалось давление с помощью поршня типа некомпенсированной площади 3 [1]. Цилиндр с поршнем помещали между плитами гидравлического двухсоттонного пресса 1. В качестве среды, подающей давление на образцы 4, использовали кремнийорганическую жидкость ПЭС-5. Давление измеряли манометром. Нагрев контейнера производили с помощью медной рубашки 2, в которой циркулировала жидкость с заданной температурой. Регулирование температуры производили ртутным контактным термометром 6. Для регистрации деформации использовали мост Уитсона. В качестве чувствительного гальванометра применяли четырехразрядный цифровой вольтметр Ф4203 с выходом на цифровую печать. Одна единица четвертого разряда соответствовала относительной деформации порядка 0,005%.

Схема образца показана на рис. 1, а. Тензодатчик 1 приклеивали к основанию 4 из эпоксидной смолы и заливали исследуемым полимером 2. Резиновая оболочка 3 с зажимом 5 исключала проникновение жидкости внутрь полимера.

При помощи описанной установки было проведено деформирование при всестороннем сжатии полимеров сетчатого строения на основе эпоксидных смол при различных температурах, исследована зависимость давления от температуры при постоянном объеме полимера и влияние давления на тепловое расширение.

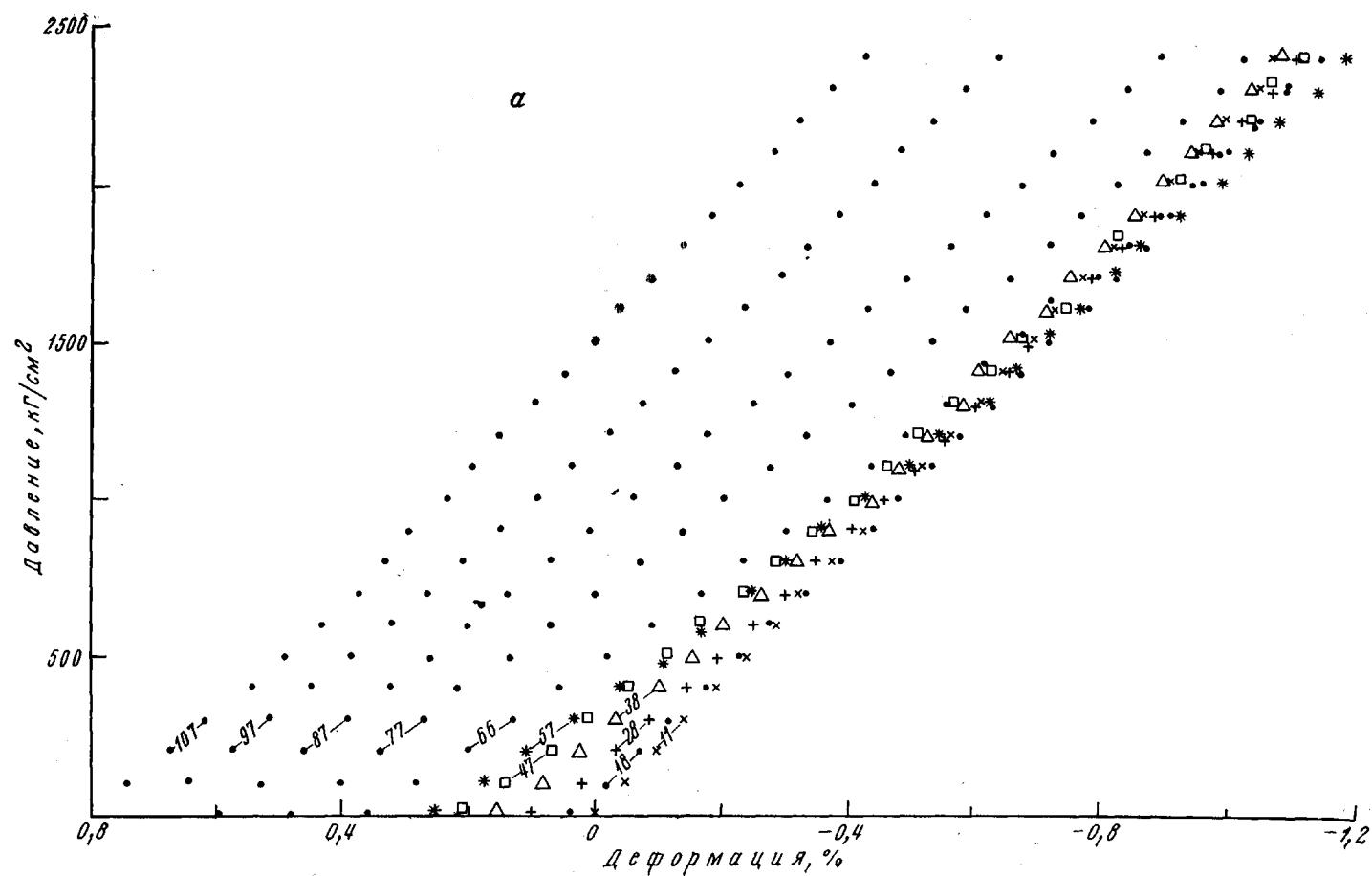
Кривые изотермического сжатия эпоксилининовой смолы (ЭА), отверженной триэтаноламинититанатом, полученные при постоянной скорости деформирования 0,2%/мин, представлены на рис. 2, а. Из анализа кривых следует, что в указанном температурном диапазоне объемный модуль упругости сохраняет постоянное значение до определенной величины деформации, т. е. в этом диапазоне деформаций объемный модуль упругости не зависит от плотности полимера. С увеличением температуры численное значение объемного модуля упругости снижается до температуры стеклования ( $T_c=58^\circ$ ) и затем увеличивается. Для всех температур на диаграмме сжатия наблюдается излом. Авторы работ [3, 5] считают, что этот излом обусловлен переходом полимера из высокоэластического состояния в стеклообразное. Изменение объема полимера происходит за счет изменения температуры и давления. В первом случае относительное изменение объема равно  $\Delta V=\alpha_V\cdot\Delta T$ , во втором —  $\Delta V=p/K$ . По условию эквивалентности [6] действия температуры и давления можно полагать, что сжатие аналогично охлаждению полимера, следовательно, излом на диаграмме всестороннего сжатия в стеклообразном состоянии указывает на наличие перехода ниже температуры опыта, а величина деформации, при которой наблюдается излом, указывает его положение. На кривой изотермического сжатия при  $18^\circ$  излом имеет место при  $\varepsilon=0,60\%$ , это значит, что после температурного сжатия данного полимера на величину  $\varepsilon=0,60\%$  ( $\alpha=60\cdot10^{-6}$  град $^{-1}$ ) должен быть пизотемпературный переход при  $-80^\circ$ . Действительно, дилатометрические исследования, проведенные по методу, изложенному в работе [7], показали, что для данной полимерной композиции наблюдается переход при  $-85^\circ$ .

Экспериментальные результаты, представленные на рис. 2, а, могут быть использованы для определения величины коэффициента линейного расширения (КЛР) при постоянном давлении (рис. 2, б). Анализ полученных результатов указывает, что в области  $\alpha$ -перехода КЛР имеет отрицательное значение. Следует отметить, что дилатометрические кривые (рис. 2, б), полученные из изотерм сжатия, отвечают режиму нагревания с очень высокой скоростью, которую невозможно реализовать при прямых измерениях.

Реакцию полимера на всестороннее сжатие следует рассматривать как сокращение свободного объема вместе с уменьшением объема, связанным с искажением молекулярных областей, которое происходит при сжатии твердых тел. При этом не происходит изменений длинных конформаций, хотя сокращение свободного объема носит локальный характер. Очевидно, увеличивая давление, можно достичь такого состояния, когда свободный объем в достаточной степени будет выбран. Этому состоянию соответствует излом на кривой всестороннего сжатия. Экстраполируя второй участок изотермы сжатия после излома до пересечения с осью деформаций, можно получить величину, характеризующую свободный объем.

Квазистатические измерения деформации от температуры при различных давлениях, полученные в режиме охлаждения, а также давления от температуры при постоянном объеме, показаны на рис. 3.  $T_c$  повышается с изменением давления со скоростью  $0,015$  град/ $\text{kG}/\text{cm}^2$  в диапазоне давления от 0 до  $1250$   $\text{kG}/\text{cm}^2$  и со скоростью  $0,0065$  град/ $\text{kG}/\text{cm}^2$  при давлении от  $1250$  до  $2500$   $\text{kG}/\text{cm}^2$ .

Деформация полимера при неизменном объеме, т. е. в термодинамических условиях, определенных требованием  $V=\text{const}$ , показана на рис. 3. Угловой коэффициент, равный  $(\partial p/\partial T)_V$ , на основании третьего уравнения Максвелла [8] есть не что



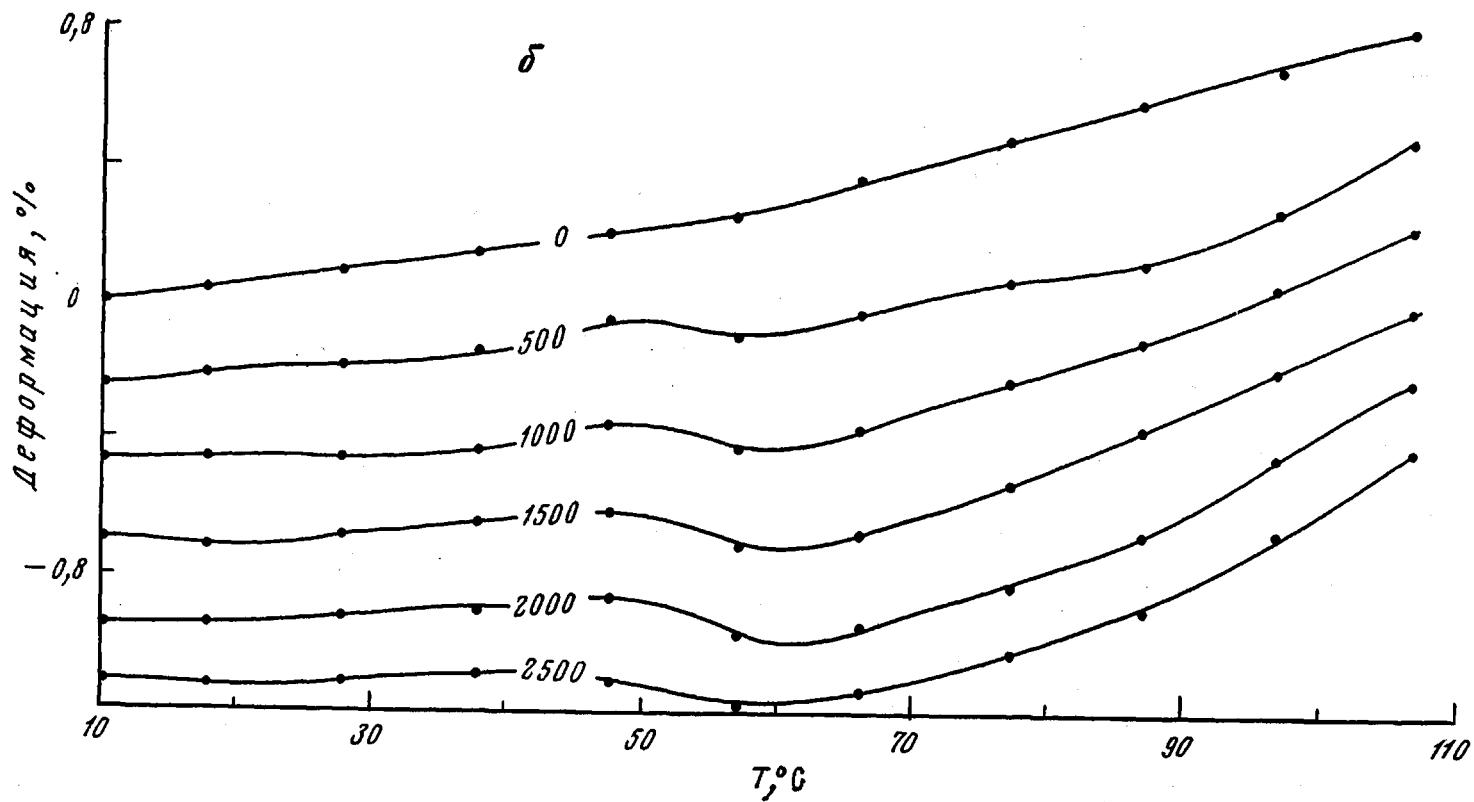


Рис. 2. а – Диаграммы сжатия эпоксидной композиции при различных температурах – цифры на рисунке ( $^{\circ}\text{C}$ ); б – дилатометрические кривые при различных давлениях ( $\text{kG}/\text{cm}^2$ ) (цифры на кривых)

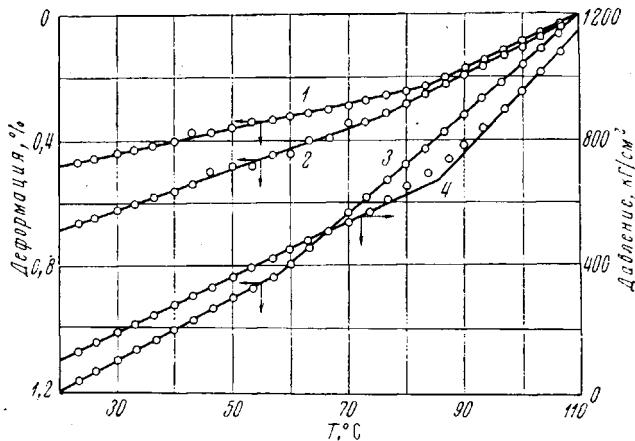


Рис. 3. Зависимость деформации теплового расширения при различных давлениях (1—3) и давления (4) от температуры при постоянном объеме;  $p=2500$  (1), 1250 (2) и  $1 \text{ кг}/\text{см}^2$  (3)

иное, как  $(\partial S/\partial V)_T$ , т. е. изменение энтропии, приходящейся на единицу изменения объема при изотермическом сжатии. Зависимость  $(\partial S/\partial V)_T$  при  $84^\circ$  испытывает излом, соответствующий  $T_c$ . До  $T_c$  численное значение  $(\partial S/\partial V)_T=8,9 \text{ кГ}/\text{см}^2 \cdot \text{град}$  и выше температуры стеклования  $19 \text{ кГ}/\text{см}^2 \cdot \text{град}$ .

Ленинградский технологический  
институт холодильной промышленности

Поступила в редакцию  
8 VI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений, ОНТИ, 1935, стр. 153.
2. Ю. С. Геншафт, Л. Д. Лившиц, Ю. Н. Рябинин, Прикладная механика и техн. физика, 1962, № 5, 107.
3. Matsuoka, B. Maxwell, J. Polymer Sci., 32, 132, 1958.
4. О. Е. Ольховик, Л. В. Сергеев, Высокомолек. соед., Б12, 60, 1970.
5. I. O'Reilly, J. Polymer Sci., 57, 429, 1962.
6. С. Б. Айнбандер, Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 253.
7. О. Е. Ольховик, А. Я. Гольдман, Механика полимеров, 1972, 374.
8. К. А. Пугилов, Термодинамика, «Наука», 1971.

УДК 541(64+24) : 543.422.4

#### ИДЕНТИФИКАЦИЯ УЗЛОВ ВЕТВЛЕНИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИКАПРОАМИДА, ПОЛУЧЕННОГО АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В. Н. Михеев, Ю. В. Глазковский, Л. А. Михеева

Сравнение ИК-дифференциальных спектров в области 1500—1880  $\text{см}^{-1}$  поликапронамида, полученного анионной полимеризацией, со спектрами модельных соединений доказывает присутствие в макромолекулах малонамидных звеньев в качестве узлов ветвлений.

Разветвленность макромолекул поликапронамида, полученного анионной полимеризацией, постулируется уже давно [1]. Косвенными доказательствами этому являются данные фракционирования [2] и измерения индекса расплава [3]. В работе [4] разветвленность цепей установлена сравнением данных определения концевых групп и молекулярного веса полимера. О наличии реакции передачи цепи на полимер во время полимеризации капролактама, приводящей к образованию разветвленных макромолекул, сообщалось в работах [5, 6].

В данной работе для обнаружения узлов ветвлений и возможной их идентификации применен метод дифференциальной ИК-спектроскопии. С этой целью регистрировали спектры образцов поликапронамида (I), полученного анионной полимеризацией капролактама, в сравнении с поликапронамидом (II), полученным гидролитической полимеризацией.