

мость линейна для малых степеней переохлаждения (рис. 3). Истинное значение температуры плавления $T_{\text{пп}}^0$ должно соответствовать точке пересечения прямых $T_{\text{кп}}=T_{\text{пп}}^*$ (рис. 3, кривая 2) и $T_{\text{пп}}^*=f(T_{\text{кп}})$ (рис. 3, кривая 1). Значение $T_{\text{пп}}^0$ определяется по формуле [3]

$$T_{\text{пп}}^0 = \frac{T_{\text{пп}} + T_{\text{кп}}}{2} \quad (1)$$

Путем линейной экстраполяции кажущейся температуры плавления (рис. 3) получено значение истинной температуры плавления полибромопрена, равное 95°.

Отличие структуры молекулы полибромопрена от полихлоропрена приводит к изменению морфологии и температуры плавления. Поляризационно-микроскопические исследования показали, что в полибромоцрене из зародыша развиваются совершенные плотноупакованные сферолиты. В полихлоропрене (наирит НП) рост сферолитов идет по механизму дендритного ветвления через спонообразование [4]. Сравнительная температура кристаллизации полихлоропрена при $T_{\text{пп}}=80^\circ$ [1, 3], соответствующая переохлаждению полибромопрена ($\Delta T=77^\circ$ и $T_{\text{кп}}=18^\circ$), близка к температуре максимальной скорости кристаллизации ($T_{\text{макс}}=0^\circ$) [5]. В отличие от полибромопрена показатель степени Аврами наирита НП при $T_{\text{кп}} \leq 20^\circ$ имеет значение, близкое к $n=3$, и ему соответствует двухмерный рост при спорадическом зародышебразовании. Скорость кристаллизации полибромопрена при одинаковых степенях переохлаждения в 4–5 раз меньше скорости кристаллизации полихлоропрена наирита НП [5, 6].

Поступила в редакцию
6 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973.
2. Г. Т. Ованесов, Ю. К. Кабалян, Изв. АН АрмССР, Физика, 7, 64, 1972.
3. Л. М. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
4. Г. Т. Ованесов, К. А. Гаспарян, Ю. К. Кабалян, В. Г. Баранов, Высокомолек. соед., Б15, 436, 1973.
5. Г. Т. Ованесов, Д. А. Нерсесян, Ю. К. Кабалян, Изв. АН АрмССР, Физика, 8, 297, 1973.
6. В. Г. Баранов, Г. Т. Ованесов, К. А. Гаспарян, Ю. К. Кабалян, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 217, 119, 1974.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ МАСШТАБНОГО ФАКТОРА НА ШЕЙКООБРАЗОВАНИЕ В ПОЛИМЕРАХ

Натов М., Василева Ст., Христова Хр.

Шейкообразование полимера считается характерным явлением, наблюдающимся при растяжении полимерных образцов [1, 2]. Шейкообразование обычно рассматривается как свойство всех линейных полимеров, независимо от размера исследуемых образцов. Оно, однако, по своей сущности должно зависеть от структуры образцов в самом широком смысле этого понятия, включая и зависимость от размеров образцов. Этот вывод является следствием результатов, полученных нами при изучении долговечности полимеров.

Известно, что зависимость между долговечностью и напряжением описывается известным уравнением Журкова – Бартенева [3, 4] лишь в определенных интервалах напряжения. Нами была исследована долговечность некоторых линейных полимеров в широком интервале напряжения [5–7]. При этом было установлено, что графическая зависимость $\ln \tau - \sigma$ имеет

S-образный характер, показанный на рис. 1 (кривая 1). Первый участок описывается уравнением Журкова и характеризует хрупкое разрушение полимеров путем появления и разрастания микротрещин. Второй участок дает зависимость долговечности от напряжения при пластическом разрушении полимера, так как одновременно с процессом разрушения полимера наблюдается пластическая деформация. Это хорошо иллюстрируется максимальной деформацией, возникающей в образцах до их разрушения. На рис. 1 (кривая 2) показана также деформация образцов, которая имеет

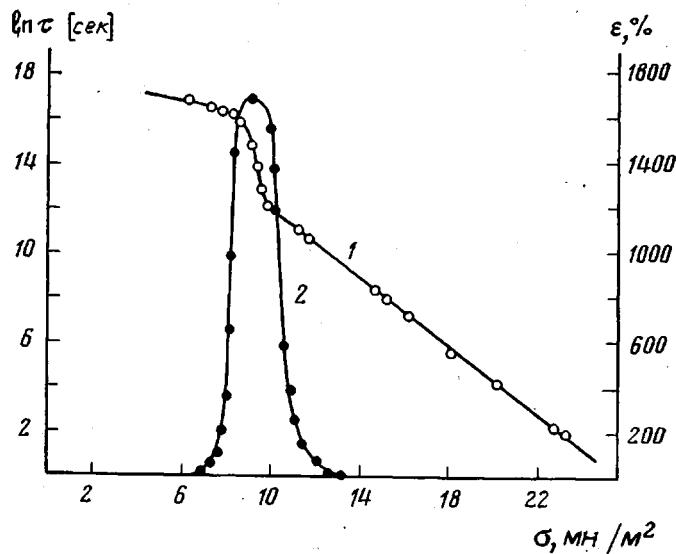


Рис. 1. Зависимость логарифма долговечности (1) и максимальной деформации (2) при разрушении от статистически приложенного механического напряжения для ПЭВП

место перед разрушением материала, как функция постоянного напряжения, под действием которого наступило разрушение. Из рисунка видно, что лишь в узком интервале напряжений наблюдается пластическое разрушение, которое осуществляется в интервале от 9 до 11 $\text{мн}/\text{м}^2$ [5].

Последний участок кривой долговечности связан с механо-химическим разрушением материала и является определяющим при прогнозировании эксплуатационных показателей изделий из полимеров. Когда полимеры разрывают на динамометре с постоянно увеличивающейся во времени деформацией, напряжение возрастает нелинейно. Как известно, для каждого напряжения в полимерах наступают частичные процессы разрушения, суммирующиеся до полного разрушения образца в момент приложения максимального напряжения. Обычно при этом напряжение проходит через величины, которым соответствуют механо-химическое, пластическое и хрупкое разрушения. Ясно, что в полимерах под действием механических напряжений протекают два процесса: разрастание микротрещин, которое ведет к разрушению, и деформирование, что очень часто способствует появлению пластической деформации, т. е. шейкообразование. Временная зависимость прочности, которая проиллюстрирована кривой 1 (рис. 1), зависит от размеров исследуемых образцов [7], из чего следует, что шейкообразование тоже должно зависеть от масштабного фактора.

Были исследованы образцы из полиэтилена низкой плотности марки «Ролотен» (ПЭНП) и из полиэтилена высокой плотности марки «Булен» (ПЭВП) (низкомолекулярный с индексом расплава, равным 12, и высокомолекулярный с индексом расплава, равным 6) с рабочим сечением в границах от 1 до 600 мм^2 и с соотношением размеров поперечного сечения $a : b = 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1$. Образцы получали прессованием

при оптимальном режиме для каждого вида полимера и размера образцов. Затем образцы подвергали отжигу при температуре 90° в течение 6 час. (для ПЭНП) и при температуре 105° в течение 3 час. (для ПЭВП). Измерение прочности на растяжение осуществляли на обычном динамометре; определение долговечности при постоянном напряжении было проведено при температуре 20°.

На рис. 2 показана деформация образцов ПЭ в момент их разрушения при растяжении как функция поперечного сечения рабочего участка образцов. Как видно, деформация (соответственно, шейкообразование) является функцией размеров полимерных образцов. Эти результаты показывают, что шейкообразование может и не наступать при прочих равных условиях, если образцы имеют большое поперечное сечение.

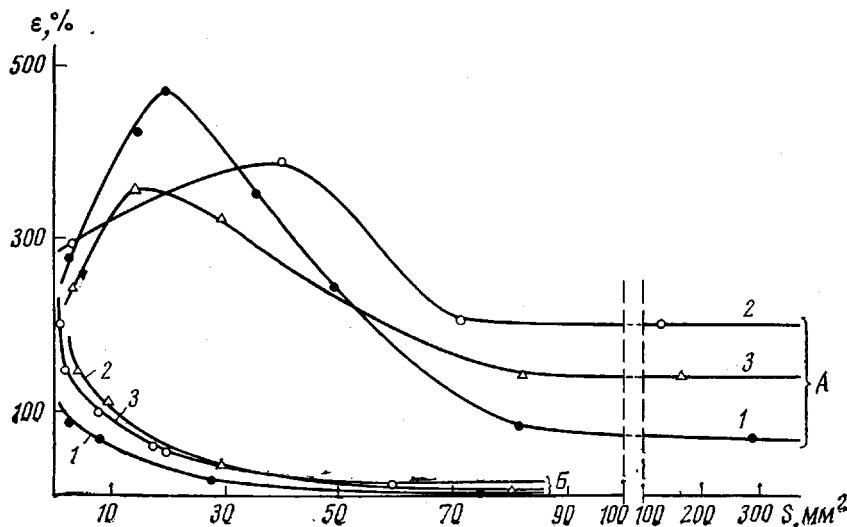


Рис. 2. Деформация образцов из ПЭНП (A) и ПЭВП (B) в момент их разрушения как функция поперечного сечения образцов; 20°. Соотношение размеров поперечного сечения: $a:b=1:1$ (1), $3:1$ (2), $2:1$ (3)

Известно, что разрастание микротрещин в полимерах под действием механических усилий начинается с дефектов надмолекулярной структуры. Эти дефекты статистически распределены по всему материалу, и у образцов больших размеров наличие опасных дефектов более вероятно. Следовательно, процесс разрушения будет более вероятным у образцов с большим поперечным сечением, а пластическое деформирование — у образцов с малым поперечным сечением.

Как видно из рис. 2, для образцов ПЭВП с сечением $S > 50 \text{ mm}^2$ шейка не образуется и разрушение хрупкое, в то время как для образцов меньшего поперечного сечения из того же самого полимера деформация может достигнуть 200%. При ПЭНП для образцов с $S = 20 \text{ mm}^2$ разрывное растяжение может достигать почти 500%, в то время как образцы большего поперечного сечения (выше 100 mm^2) показывают значительно меньшие разрывные деформации, равные 50%, т. е. деформация меняется в 10 раз с тенденцией понижения при дальнейшем увеличении поперечного сечения.

Известно, что податливость и пластическая деформация нарастают с повышением температуры, в то время как скорость процессов разрушения полимеров слабо зависит от температуры. Поэтому испытания образцов были проведены и при 70°. Зависимость деформации при разрушении полимеров от поперечного сечения образцов имеет точно такой же экспоненциальный характер, как и на рис. 2.

Высший химико-технологический институт,
София

Поступила в редакцию
13 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973, стр. 173.
2. И. Уорд, Механические свойства твердых полимеров, «Химия», 1975, стр. 249.
3. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, Ж. техн. физики, 23, 1, 1953.
4. Г. М. Бартенев, В. Е. Гуль, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 394, 1961.
5. М. Натов, Ст. Василева, Вл. Кабаиванов, Высокомолек. соед., A11, 1291, 1969.
6. M. Natov, St. Vassileva, Angew. Makromolek. Chem., 20, 181, 255, 1971.
7. M. Natov, St. Vassileva, Plaste und Kautschuk, 23, 213, 1976.

УДК 541.64:547.458.82

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ РАСТВОРОВ

*Ташмухамедов С. А., Цагараев Э. Т., Сагдиева З. Г.,
Фузаилов Ш., Гулямов М. М.*

Известно, что первичное упорядочение макромолекул в растворе во многом определяет структуру и физико-химические свойства полимерного тела, причем известную роль в этом играет природа растворителя [1]. Особенно это относится к жесткоцепным полимерам, таким, как ацетаты целлюлозы (АЦ) [2–4]. В отношении же привитых сополимеров важным в процессах структурообразования является влияние не только разветвленной структуры макромолекул, но и различие в термодинамическом качестве растворителя по отношению к компонентам привитого сополимера, определяющее конформацию макромолекул в растворе. Поэтому в исследованиях такого рода представляло интерес изучение растворов привитых сополимеров диацетата целлюлозы (ДАЦ) с полиакриламидом (ПАА) и поли-2-винилпиридином (П-2-ВП), содержащих функциональные группы, способные взаимодействовать с протонодонорными растворителями с образованием водородной связи или ионных пар.

Синтез исследуемых привитых сополимеров описан ранее [5, 6]. Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью электронного микроскопа Tesla-242Б. Препараты готовили высушиванием капли раствора определенной концентрации на угольной подложке с последующим оттением платиной. Вязкость растворов измеряли в вискозиметре Уббелоде с временем истечения растворителя ~ 100 сек. Величины $[\eta]$ находили двойной экстраполяцией η_{ud}/c и $\ln \eta_{отн}/c$ к $c \rightarrow 0$. Сорбционные измерения проводили на вакуумной сорбционной установке Мак-Бена при 25° . В качестве растворителей использовали ледянную уксусную кислоту.

Как показывает рис. 1,а, в случае уксуснокислых растворов ДАЦ агрегирует в виде фибриллярных структур, что соответствует данным работы [7]. В работе же Козлова и Герт [8] было показано, что ацетаты целлюлозы, несмотря на нерегулярное строение своих макромолекул, способны кристаллизоваться и образовывать высшие формы кристаллических структур, если имеет место набухание их в полярных жидкостях при повышенных температурах, способствующее ослаблению водородных связей макромолекул за счет взаимодействия молекул жидкости с гидроксильными группами АЦ. Поэтому в протонодонорном растворителе, каковым является уксусная кислота, взаимодействие молекул последней с гидроксильными группами ДАЦ является фактором, определяющим конформацию макромолекул, и, тем самым, структуру полимера.

Для растворов ПАА наблюдается образование структур, формирующихся наподобие типа «лист папоротника» (рис. 1, б).