

сопоставление этих данных с данными рис. 2 свидетельствует о том, что изменение размера клубка с конверсией также не влияет на кинетику процесса.

Анализируя полученные данные, можно заключить, что конформационные эффекты не оказывают заметного влияния на скорость щелочного ал-

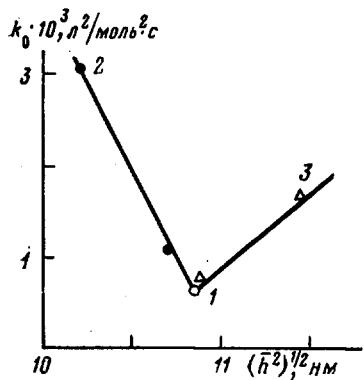


Рис. 3

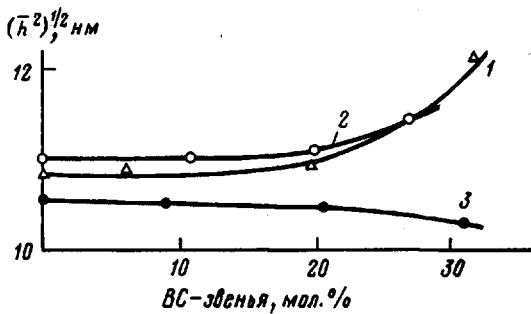


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость начальной константы скорости реакции щелочного метанолиза ПВА от размера поливинилацетатного клубка в смесях растворителей:

1 — метанол, 2 — метанол — гексан, 3 — метанол — СCl₄.

Рис. 4. Зависимость размера полимерного клубка (\bar{h}^2)^{1/2} от конверсии:

1 — метанол, 2 — метанол — СCl₄ (75 : 25 вес. %), 3 — метанол — гексан (75 : 25 вес. %)

коголиза ПВА. Вероятно, в изучаемой реакции большое значение имеет природа растворителя. Хотя конформация макромолекулы меняется с изменением структуры растворителя, определяющим фактором в реакции, по-видимому, является степень сolvатации макромолекулы растворителем.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
14 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. R. K. Tubbs, J. Polymer Sci., 1966, 4, A-1, 623.
2. А. Я. Сорокин, В. А. Кузнецова, А. Я. Брайтман, М. Э. Розенберг, В сб. Полимеры на основе винилацетата, под ред. М. Э. Розенберга, ОНПО «Пластполимер», 1978, стр. 84.
3. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», 1977, стр. 255.
4. E. Turska, R. Jantos, J. Polymer Sci., C47, 1974, 359.
5. В. А. Баландина, Д. Б. Гуревич, М. С. Клещева, В. А. Никитина, А. П. Николаева, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, «Химия», 1967, стр. 494.
6. С. Р. Рафиков, В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков, Введение в физикохимию растворов полимеров, «Наука», 1978, стр. 325.

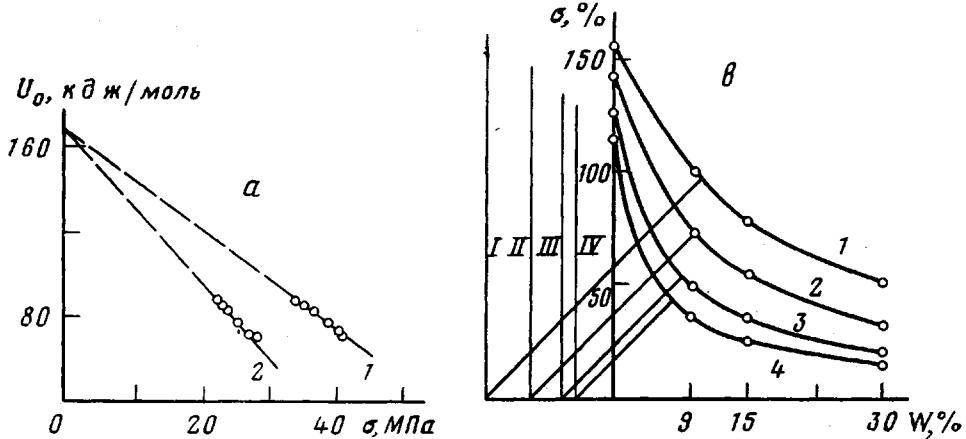
УДК 541.64:539.3

О ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА γ В УРАВНЕНИИ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА

Иванов Ю. М.

Для полимерных волокон (вискозного, капронового) было установлено в работах [1, 2] увеличение коэффициента γ при молекулярной пластификации [3]. Представляло интерес определить вид зависимости коэффициента γ от содержания пластификатора W . С этой целью был использо-

Определение U_0 на графике $U - \sigma$ с лучами 1 и 2 для степени набухания 15 и 30% соответственно (а), а также зависимость γ (б) и σ (в) от содержания пластификатора при 293 (1), 323 (2), 353 (3) и 373 К (4). σ выражено в процентах к $\sigma_{\text{ср}}$ для $W=9\%$ и $T=293\text{ K}$



ван пластифицированный связанный влагой высокоориентированный природный полимер растительного происхождения (древесина). Как было показано ранее [4], древесина разных пород при различных способах нагружения подчиняется уравнению долговечности. Образцы древесины подвергались механическим испытаниям с постоянной скоростью нагружения; по величине разрушающего напряжения σ можно было вычислить

$$\gamma \left(\frac{\text{кдж}}{\text{моль} \cdot \text{МПа}} \right) \quad \text{из выражения [2]}$$

$$\gamma = \frac{2,3RT(\lg A - \lg t)}{\sigma}, \quad (1)$$

где $A = \tau_0 e^{U_0/RT}$; R — газовая постоянная $\sim 8,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кдж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$; T —

температура, К; τ_0 — постоянная; U_0 — энергия активации процесса разрушения кдж/моль; t — время, приведенное к неизменному действию σ , с [5].

Необходимая для определения $\lg A$, при T_i в уравнении (1) величина $U_0 \sim 170$ кдж/моль была найдена графически экстраполяцией лучей 1 и 2 до $\sigma = 0$ (рисунок, а) из опытов с древесиной сосны при двух степенях набухания (15 и 30%) и разной скорости нагружения (скорость варьировалась в диапазоне от 0,25 до 300 МПа·мин⁻¹ [6]) стандартных образцов при сжатии вдоль волокон. Вычисленные из выражения (1) значения $\gamma(W)$ при разной температуре представлены пучком прямых лучей с полюсом при $W = 0$ (рисунок, б). Зависимость напряжения $\sigma(W, T)$ при $\lg t = \text{const}$ изображается семейством гипербол (рисунок, в) с асимптотами — осью OW и параллельными оси Ob прямыми, проходящими через точки пересечения с осью OW на рисунке, б соответствующих лучей пучка $\gamma(W, T)$. Выразив напряжение для каждой породы и способа нагружения

в относительных величинах (в процентах к $\sigma_{\text{ср}}$ при $W=9\%$ и $T=293\text{K}$), можно было нанести точки кривых на рисунок, в по средним значениям σ при сжатии вдоль волокон древесины дуба и при растяжении поперек волокон древесины сосны и бука (среднее квадратическое отклонение $\pm 6,9\%$).

Установленная линейная зависимость коэффициента γ от содержания пластификатора при $T=\text{const}$, очевидно, связана с линейным изменением объема полимера со степенью набухания W . В отличие от непластифицированного полимера, имеющего не зависящий от температуры коэффициент γ , у пластифицированного полимера последний является функцией температуры, влияние которой на его величину возрастает по мере повышения содержания пластификатора.

Центральный научно-исследовательский институт
строительных конструкций им. В. А. Кучеренко

Поступила в редакцию
14 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
2. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 64, 79.
3. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
4. Ю. М. Иванов, Лесной журнал, 1975, № 5, стр. 90.
5. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Сб. Некоторые проблемы прочности твердых тел. Изд-во АН СССР, 1959, стр. 68.
6. М. И. Любощиц, Сб. научных работ Белорусского политехнического ин-та, Изд-во АН БССР, 1952, вып. 4, стр. 218.

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В МОЛЕКУЛЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Балабаев Н. К., Гризцов А. Г.

В данной работе рассмотрены при помощи молекулярно-динамических вычислительных экспериментов [1] средние кинетические энергии атомов в полимерной молекуле, имеющей геометрию связей, массы атомов и потенциалы межатомного взаимодействия, характерные для полиэтилена. Знание локального распределения кинетической энергии представляется важным для выяснения закономерностей физико-химической кинетики полимера.

Ранее [2, 3] было показано, что методы молекулярной динамики позволяют вычислить, используя только молекулярные данные, локальное распределение кинетической энергии для модели линейной полимерной цепочки с учетом дальних взаимодействий. В частности, было установлено, что концевые атомы цепочки движутся в среднем быстрее внутренних независимо от длины цепи и наличия растворителя. Этот эффект нашел теоретическое объяснение в работе Шноля [4], однако количественные результаты для цепей сложной конфигурации и с учетом дальних взаимодействий могут быть получены, по-видимому, только методами молекулярной динамики.

В приводимых расчетах использовалась модель полимера, все валентные связи которой считались абсолютно жесткими и имели длину $l_{\text{C-C}}=1,54$, и $l_{\text{H-C}}=1,10 \text{ \AA}$. Массы атомов приняли равными 1 (M_{H}) и 12 а.е.м. (M_{C}). Потенциальную энергию молекулы считали равной сумме парных потенциалов

$$U = U_{\text{C-C-C}} + U_{\text{H-C-C}} + U_{\text{H-C-H}} + U_{\text{C-C}} + U_{\text{H-C}} + U_{\text{H-H}} \quad (1)$$

Первые три слагаемых в правой части уравнения (1) эффективно определяют валентные углы