

Рис. 3. Зависимость конверсии начала автоускорения от степени полимеризации образующегося полимера для ММА (1), БМА (2) и ОМА (3): а — $q = q_{ig}$, б — $q = q_m$

версии, соответствующей минимуму скорости полимеризации и концентрации заполнения реакционного объема невозмущенными клубками θ -размера, сделанное нами в предыдущей работе [3]. Таким образом, вопрос о физической природе минимума скорости реакции и о причинах низких значений показателя α остается предметом дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность А. Р. Хохлову за участие в обсуждении полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочервинский В. В., Карапетян Э. А., Рощупкин В. П., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2425.
2. Dionisio J. M., O'Driscoll K. F. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, № 11, p. 3199.
3. Лачинов М. Б., Королев Б. А., Древаль В. Е., Череп Е. И., Зубов В. П., Виноградов Г. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 10, с. 2220.
4. Masaru Y., Junichi Y., Yoshiaki O. Makromolek. Chem., 1977, B, 178, № 2, S. 443.
5. Schulz G. V., Harborth G. Makromolek. Chem., 1947, B, 1, S. 106.
6. Dionisio J., Mahabadi H. K., O'Driscoll K. F., Abuin E., Lissi E. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 7, p. 1891.
7. Kurata M., Iwama M., Kamada K. Polymer Handbook / Ed. Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.: Interscience, 1967, v. IV, p. 28.
8. Otsu T., Ito T., Imoto M. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 6, p. 2901.
9. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980, с. 303.
10. Lachinov M. B., Simonian R. A., Georgieva T. G., Zubov V. P., Kabanov V. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 2, p. 613.
11. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 330.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.XII.1981

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Иванов Ю. М.

Температурно-временную зависимость прочности твердых тел [1, 2] анализировали в отношении отклонений значений долговечности от предсказываемых уравнением Журкова, наблюдавшихся как у непластифицированных [3, 4], так и у пластифицированных [5, 6] полимеров. При молекулярной пластификации [7] ориентированных полимеров основное влияние на долговечность оказывает, по-видимому, изменение межмолекулярного взаимодействия. С целью выяснения происходящих при этом явлений был исследован пластифицированный связанный влагой высококо-

ориентированный полимер растительного происхождения (древесина). Выбор этого модельного материала продиктован прежде всего возможностью проведения исследований при различных видах напряжений, а также значительным диапазоном концентраций (до 30%) пластификатора (связанной влаги) при ограниченном набухании. Ранее [8, 9] на основании анализа результатов испытаний образцов постоянной нагрузкой длительностью до 5 лет было установлено, что долговечность древесины описывается уравнением кинетической концепции прочности. Поведение древесины при силовых воздействиях определяется жесткоцепным стереорегулярным полимером — природной целлюлозой, как это следует из ра-

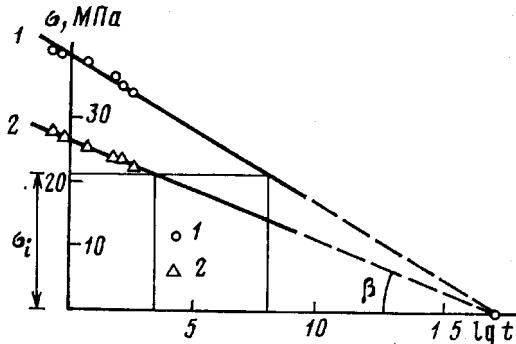


Рис. 1. Пучок лучей – зависимостей $\lg t$ от σ для разного содержания связанной влаги ($w=15$ (1) и 30% (2)) по результатам испытаний древесины сосны на сжатие вдоль волокон с разной скоростью нагружения (t – время испытания, приведенное к действию постоянного напряжения σ)

венства начальной энергии активации процесса разрушения ($U_0 = -170 \pm 4,55$ кДж/моль) [10] ее значению для гидратцеллюлозы [4, 11], получаемой делигнификацией древесины.

Рассмотрим данные испытаний стандартных образцов древесины сосны при содержании связанной влаги $w=15$ и 30% (при 20°) на сжатие вдоль волокон, при проведении которых разрушающее напряжение σ измеряли в диапазоне скоростей нагружения $0,25$ – 300 МПа·мин $^{-1}$ [12]. По нанесенным на график (рис. 1) опытным точкам (средним для 10–12 образцов) были проведены прямые с доверительными интервалами $\pm 2,10$ и $\pm 2,04\%$ соответственно при доверительной вероятности 0,95. Обе прямые пересекаются на оси $\lg t$ в одной точке с постоянным значением абсциссы при неизменных параметрах U_0 , t_0 и T , т. е. являются лучами пучка, как это впервые было установлено в работе [11]. Точка пересечения с прямой $\sigma=\sigma_i$ лучей пучка по мере уменьшения угла β наклона их к оси $\lg t$ при увеличении w и коэффициента γ (так как $\operatorname{tg} \beta = 2,3RT/\gamma$) смещается на рис. 1 влево, что соответствует уменьшению $\lg t$; так, при $\sigma_i=21,6$ МПа средняя долговечность для $w=15\%$ равна 2 годам ($\lg t=-7,80$), а для $w=30\%$ долговечность составляет ~ 15 мин ($\lg t=2,95$).

Приведем также пример с полиамидным волокном [11]; результаты, полученные при $\sigma \approx 4,5$ МПа в пластифицированных волокнах при $\lg t \approx 5,4$, т. е. для средней длительности опытов ~ 7 ч, подчиняются кинетической концепции прочности для непластифицированного полимера при значениях $\lg t$ до 9,2, т. е. до средней долговечности в ~ 50 лет. Таким образом, путем введения в полимер пластификатора в определенной концентрации можно моделировать среднюю долговечность, в данном примере на ~ 4 порядка превышающую фактическую длительность опытов, что позволяет использовать определения долговечности пластифицированных

полимеров в практических целях прогнозирования долговечности непластифицированного полимера.

Общее представление о происходящих изменениях долговечности можно пояснить диаграммой в координатах $\sigma - \lg t - w$ (рис. 2), построенной по усредненным величинам $\sigma(w)$ для сжатия вдоль волокон древесины дуба и растяжения поперек волокон древесины сосны и бука (при среднем квадратичном отклонении отдельных значений $\sigma(w)$ от средних $\pm 6,9\%$ [10]). Проекция диаграммы при $T_i = \text{const}$ на плоскость $\sigma - \lg t$ имеет вид указанного пучка. Следовательно, каждому значению $T_i = \text{const}$ отвечает свой пучок с полюсом на оси $\lg t$ и прямыми лучами для каждого значения T_i , как изображено на рис. 2 для 293 К.

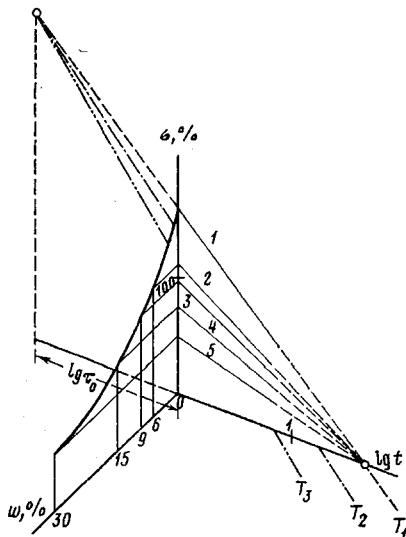


Рис. 2

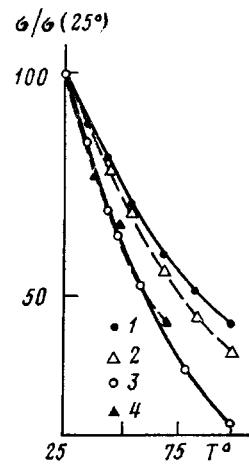


Рис. 3

Рис. 2. Диаграмма долговечности в координатах $\sigma - \lg t - w$ при значениях $w=0$ (1), 6 (2), 9 (3), 15 (4) и 30% (5)

Рис. 3. Относительное снижение разрушающего напряжения σ , обусловленное повышением температуры: при растяжении (1), скальвании (2), сжатии вдоль волокон древесины дуба (3) и при растяжении поперек волокон древесины бука (4). Содержание связанной влаги в древесине во всех случаях 30%

Описанные изменения долговечности обусловлены зависимостью коэффициента γ от количества введенного в полимер пластификатора w и T , графически изображаемой пучком с прямыми лучами для каждого значения $T_i = \text{const}$ [10] и выражаемой эмпирической формулой [13]

$$\gamma(w; T) = \gamma(0) \left(1 + \frac{w}{ae^{-bT}} \right),$$

где a , b и $\gamma(0) = \gamma(w)_{w=0}$ — постоянные. При переменном коэффициенте γ долговечность становится функцией трех аргументов (σ , T и w), что приводит к усложнению общезвестной температурно-временной аналогии прочности полимеров. С увеличением в древесине содержания w возрастает коэффициент γ и повышается коэффициент термического линейного расширения (у набухшей целлюлозы этот коэффициент в ~ 2 раза больше [14]).

Полученное в различных случаях изменение влияния температуры на коэффициент γ показано на рис. 3 графиком зависимости разрушающего напряжения σ от T , где значения σ отнесены к величинам, измеренным при 25° . Из рис. 3 следует, что влияние температуры на коэффициент γ

пластифицированного полимера меньше при действии вдоль волокон растягивающих напряжений, чем сжимающих: в первом случае постоянная $b_1=0,01014$, а во втором $-b_3=0,02006$ и, следовательно, приращения при одинаковом повышении температуры $\Delta\gamma_1<\Delta\gamma_3$ и $-\Delta\sigma_1>-\Delta\sigma_3$. Это согласуется с установленным в работе [15] фактом снижения молекулярной подвижности ориентированного непластифицированного полимера, эквивалентного эффекту охлаждения, при действии растягивающего напряжения вдоль оси ориентации (в данном случае переход от сжатия к растяжению при 373 К и $w=30\%$ эквивалентен влиянию снижения температуры на 30°). При этом величина постоянной b_1 близка к b_3 (различие между ними не достоверно) при скальвании вдоль волокон (сдвиг с отрывом поперек волокон) $b_2=0,01248$ и приближается к значению b_3 при растяжении поперек волокон $b_4=0,01789$.

В отличие от данных для гидратцеллюлозного волокна, приводимых в работе [16], во всех упомянутых выше опытах изменений начальной энергии активации процесса разрушения $U_0=170\pm4,55$ кДж/моль [10] не установлено. Коэффициент γ закономерно изменяется согласно приведенной выше эмпирической формуле в зависимости от w и T [10, 13], оставаясь неизменным при росте напряжения и постоянных значениях w и T , как и в работе [11]. Кроме того, растяжение вдоль волокон древесины в присутствии связанной влаги оказалось эквивалентным охлаждению [15].

Гидратцеллюлозное волокно, исследованное в работе [16], предварительно «отжигали в вакууме 10^{-3} торр, а затем в вакууме же выдерживали под нагрузкой при 160° в течение 5 мин (0,02–0,03 от долговечности в этих условиях). Такая обработка (свообразная закалка) не могла не вызвать изменений в строении волокна по сравнению с обычным, к которому относится упомянутая величина U_0 , полученная из испытаний волокон на растяжение только после их тщательного высушивания [11]. Известна весьма чувствительная реакция целлюлозы на силовое воздействие, выражющаяся в изменении концентрации физических связей даже при незначительном изменении содержания связанной влаги [17]; подобная реакция имеет место и у гидратцеллюлозы при прогревании с изменением влагосодержания [18].

Для древесины с удаленной связанной влагой (путем медленного высушивания до $\sim 10\%$ влажности с последующим досушиванием в шкафу при $103^\circ\pm2^\circ$ до постоянной массы), т. е. при $w=0$, можем найти U_0 , например, при сжатии вдоль волокон древесины дуба по прямой $\sigma(T)$ с доверительным интервалом $\pm 1,22\%$. Так как у непластифицированного полимера коэффициент $\gamma=\text{const}$ то, приравнивая правые части выражения

$$\gamma = \frac{U_0 - 2,3RT(\lg t + 13)}{\sigma}$$

для двух температур и соответствующих им значений σ , получим для U_0 формулу

$$U_0 = 2,3R(\lg t + 13) \frac{T_2\sigma_2 - T_1\sigma_1}{\sigma_2 - \sigma_1}$$

Произведенные подсчеты (при $\lg t=1,62$) дали значение $U_0=173,1$ кДж/моль, не выходящее из доверительного интервала, что свидетельствует о неизменности U_0 как в увлажненной, так и в абсолютно сухой древесине.

Из изложенного следует, что изменения долговечности ориентированного полимера при молекулярной пластификации определяются величиной структурно-чувствительного коэффициента γ . В широком диапазоне концентраций w пластификатора (связанной влаги) от 0 до 30% и при разной температуре механизм разрушения древесины, т. е. разрыв химических

связей природной целлюлозы, носит термофлуктуационный характер. Этот вывод распространяется и на гидратцеллюлозу с нормальным строением, если она не подвергалась «закалке».

ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н., Нарзуллаев Б. Н. Ж. техн. физики, 1953, т. 23, вып. 10, с. 1678.
2. Журков С. Н. Физика твердого тела, 1980, т. 22, вып. 11, с. 3344
3. Регель В. Р. Механика полимеров, 1971, № 1, с. 98.
4. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 391.
5. Шерматов М., Султанов У., Куксенко В. С., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1613.
6. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред. Киев: Наукова думка, 1975. 206 с.
7. Козлов П. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, № 5, с. 660.
8. Иванов Ю. М. Лесной журнал, 1972, № 4, с. 76.
9. Иванов Ю. М. Лесной журнал, 1975, № 5, с. 90.
10. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 119.
11. Журков С. Н., Абасов С. А. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 450.
12. Любощиц М. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Минск: Белорусс. политехн. ин-т, 1950. 316 с.
13. Иванов Ю. М. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 585.
14. Ramiah M. V., Goring D. A. I. J. Polymer Sci. C, 1965, № 11, p. 27.
15. Журков С. Н., Егоров Е. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 5, с. 1155.
16. Берштейн В. А., Егорова Л. М. Механика полимеров, 1977, № 5, с. 854.
17. Иванов Ю. М. В кн.: Пластификация и модификация древесины. Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1970, с. 17.
18. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М.: Химия, 1972, с. 59.

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

Поступила в редакцию
11.XII.1981

УДК 541.64:539.199

СВЯЗЬ КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ И МОРФОЛОГИИ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА

Озерецковский Б. В.

Надмолекулярные структуры полимеров изучают в настоящее время в основном электронно-микроскопическими методами. Известно, что надмолекулярная структура полимеров и конформация макромолекул зависят от температуры, скорости охлаждения, концентрации растворителя, условий полимеризации. Поэтому можно предположить, что образование той или иной надмолекулярной структуры вызвано в первую очередь изменением конформации полимерной цепи и межмолекулярных взаимодействий в этих условиях. Общую задачу можно сформулировать следующим образом: описать определенную надмолекулярную структуру полимера параметрами, характеризующими конформацию цепи (частота колебательных спектров, интенсивности полос поглощения и др.) и межмолекулярное взаимодействие. Если электронно-микроскопические методы позволяют только констатировать наличие тех или иных морфологических форм, то решение этой задачи поможет более полно понять механизм и причины возникновения большого многообразия надмолекулярных структур полимеров.

Данная работа посвящена сопоставлению конформации ПОМ, полученного в определенных условиях, с возникающей в этих же условиях морфологией полимера. Выбор объекта исследования обусловлен тем, что конформация макромолекулы ПОМ в кристалле известна. Сделано отнесение всех полос поглощения атомных групп [1–4] и детально изучены