

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.3

МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ
В УДАРНЫХ ИСПЫТАНИЯХ ПОЛИМЕРОВ

Козлов Г. В., Шетов Р. А., Микитаев А. К.

Показано, что результаты определения в ударных испытаниях модуля упругости ПММА по имеющимся в настоящее время трем методикам полностью согласуются между собой, если учитывать ослабление межмолекулярных связей в процессе деформирования вследствие их нелинейности (ангармонизма).

В последнее время предложен ряд методик измерения модуля упругости полимеров E в условиях ударных испытаний [1–3]. Полученные по разным методикам значения E различаются по абсолютной величине. Так, значения E для ПММА, определенные как в работах [1–3] соответственно равны 2,16; 4,87 и 7,2 ГПа при одинаковых условиях испытаний. Поэтому применение указанных методик требует разъяснения и уточнения, что и является целью настоящей работы.

На рис. 1 приведены осциллограммы, полученные в ударных испытаниях ПММА и используемые для определения величины модуля упругости. По методике [2] величину E определяют из диаграммы нагрузка – время ($P-t$), полученной при отскоке ударника в неразрушающих испытаниях при небольшом (порядка нескольких градусов) угле подъема (рис. 1, а). На рис. 1, б показан в увеличенном масштабе начальный участок диаграммы $P-t$, полученной в разрушающих испытаниях при полном угле подъема маятника (15°). Хорошо виден небольшой пик в начале диаграммы $P-t$, который определяется отскоком маятника (или образца) в начале испытаний. Время, соответствующее этому пику, достаточно мало (порядка 40–60 мкс), чтобы этот отскок можно было считать упругим. По методике [4] можно определить E , используя характеристики этого пика. Найденные таким образом значения E приведены в работе [3]. Из этой же диаграммы (рис. 1, в) можно определить E по наклону линейного участка [5] согласно хорошо известным уравнениям линейной упругой механики разрушения [6]. Как уже упоминалось, абсолютные величины E , рассчитанные по методикам [1–3], существенно отличаются. При более детальном изучении экспериментальных данных было обнаружено, что величина E возрастает по мере уменьшения продолжительности испытания t или, более точно, деформации образцов ε . Подобная закономерность отмечалась ранее в условиях квазистатических испытаний [7]. Поэтому была построена аналогичная зависимость $E=f(\varepsilon)$ для ПММА, где величины E были определены по методикам [1, 2], а значения ε измерены варьированием пролета L , толщины образца D и длины надреза a . Величина ε оценена по формуле [8]

$$\varepsilon = \frac{6vtD}{L^2}, \quad (1)$$

где v – скорость маятника в момент контакта с образцом, t – продолжительность деформирования.

Полученная зависимость модуля упругости от деформации ε показана на рис. 2. Как следует из рисунка, независимо от методики определения E и способа варьирования ε , определена линейная корреляция $E=f(\varepsilon)$, состоящая из двух участков. Известно [7], что такая зависимость обусловлена нелинейностью (ангармонизмом) межатомных связей и аналитически выражается следующим образом:

$$E = E_0 + B\varepsilon, \quad (2)$$

где E_0 – «начальный» модуль, $B < 0$ – коэффициент нелинейности. Отношение B/E_0

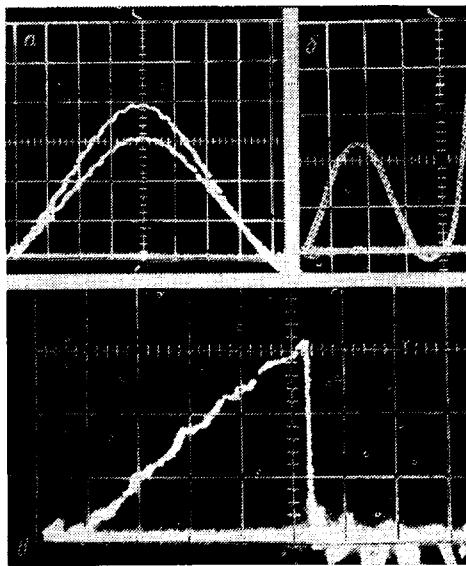


Рис. 1

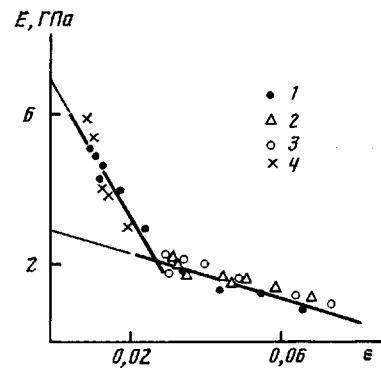


Рис. 2

Рис. 1. Типичные осциллограммы нагрузка – время для определения модуля упругости по методикам [2] (а) и [1, 3] (б, в). Цена деления шкалы сетки: а – 5,2 Н и 0,2 мс; б – 13 Н и 0,02 мс; в – 150 Н и 0,1 мс

Рис. 2. Зависимость модуля упругости E ПММА от деформации ε . Величина E определена по методикам [2] (1) и [1] (2–4). Величина ε варьировалась изменением пролета L (1, 3), толщины образца D (2) и длины надреза a (4)

связано с известной характеристикой ангармонизма межатомных связей в твердых телах – параметром Грюнайзена γ [7]

$$\gamma = -\frac{1}{6} - \frac{1}{2} \frac{B}{E_0} \frac{1}{1-2\nu}, \quad (3)$$

где ν – коэффициент Пуассона.

Таким образом, «начальный» модуль представляет собой модуль упругости при нулевой деформации. Поскольку величины E по методике [3] получены при очень малых t (т. е., при малых ε), по абсолютной величине они должны быть близки к значениям E_0 . Сравнение величин E , определенных по методике [3], и E_0 приведено ниже.

Полимер	ПТФЭ	ПЭВП	ПП	ПС	ПММА	ПК	ПВХ
E , ГПа	2,50	4,60	5,80	6,50	7,20	7,0	8,0
E_0 , ГПа	1,71	3,60	4,85	6,75	6,80	6,80	6,50

Как видно, между ними наблюдается хорошее соответствие. Следовательно, методики [1–3] эквивалентны при определении модуля упругости полимеров в условиях ударных испытаний. Для получения одинаковых значений E необходимым условием является равенство величин деформации ε полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов Г. В., Мильман Л. Д., Микитаев А. К. // Пласт. массы. 1985. № 11. С. 37.
2. Casiraghi T. // Polymer Engng Sci. 1983. V. 23. № 16. P. 902.
3. Микитаев А. К., Козлов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 4.
4. Glathart J. L., Preston F. W. // Glass Technol. 1968. V. 9. № 1. P. 89.
5. Lubert W., Rink M., Pavan A. // J. Appl. Polymer Sci. 1976. V. 20. № 4. P. 1107.
6. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М., 1978. С. 230.
7. Бессонов М. И. Физические свойства полиимидов // Полиимиды – класс термостойких полимеров/Под ред. Бессонова Н. И. Л., 1983. С. 222.
8. Кауш Г. Разрушение полимеров. М., 1981. С. 270.

Научно-исследовательский институт
высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском
государственном университете

Поступила в редакцию
9.VII.1986

**TECHNIQUES OF MEASURING OF MODULUS OF ELASTICITY
IN IMPACT TESTING OF POLYMERS**

Kozlov G. V., Shetov R. A., Mikitaev A. K.

Summary

The results of determination of modulus of elasticity of PMMA in impact testing following three known techniques are shown to completely coincide when taking into account the weakening of intermolecular bonds in the course of deformation because of their nonlinearity (anharmonism).

УДК 541.64:543.422.23

**ОЦЕНКА РАЗНОЗВЕНИОСТИ НИТРАТОВ АМИЛОЗЫ
МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C -СПЕКТРОСКОПИИ**

Усманов Т. И., Каримова У. Г., Сулейманова Р. Т., Таушуплатов Ю. Т.

Синтезированы нитраты амилозы различных степеней замещения и исследованы спектры ЯМР ^{13}C в растворе. Проведена полная интерпретация всех сигналов ядер ^{13}C , определено содержаниеmono-, ди-, три- и незамещенных α -D-глюкопиранозных звеньев в макромолекуле нитратов амилозы. Установлено, что реакционная способность гидроксильных групп в реакции нитрования амилозы уменьшается в ряду $\text{C}_6 > \text{C}_3 > \text{C}_2$.

В последние годы появился ряд работ, посвященных исследованию химического строения, конформации, конфигурации, разнозвениности НЦ с применением метода ЯМР ^{13}C -спектроскопии высокого разрешения [1–5]. В то же время исследования реакционной способности гидроксильных групп в реакциях нитрования других представителей полисахаридов практически отсутствуют. Эти обстоятельства и определили необходимость исследования реакции нитрования амилозы (полисахарида, макромолекула которого построены подобно целлюлозе из ангидро-Д-глюкопиранозных звеньев, но соединенных α -1,4-глюкозидными связями) с целью оценки разнозвениости ее макромолекулы с применением метода ЯМР ^{13}C -спектроскопии.

Нами синтезированы нитраты амилозы (НА) с различной степенью замещения из амилозы-V с молекулярной массой $M_w = 4,2 \cdot 10^5$, полученной по методу Хоземана [6]. Нитрование проводили смесью состава $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{HNO}_3 = 1 : 1$ в присутствии P_2O_5 (4% от нитрующей смеси). Время реакции варьировали от 10 до 70 мин.

3,6-динитрат амилозы (3,6-ДНА) синтезировали реакцией денитрования три-нитрата амилозы (ТНА), согласно методике [7], в среде гидроксиламина и пиридина (1 : 6) при 20°, степень замещения составляла 1,89 (т. е. число замещенных групп OH в одном элементарном звене макромолекулы амилозы). Отсутствие свободных гидроксильных групп у C_6 было доказано методом ЯМР ^{13}C -спектроскопии по исчезновению сигнала при $\delta \approx 60,5$ м. д., где обычно наблюдаются сигналы ядер ^{13}C незамещенных групп CH_2OH для производных полисахаридов [8]. Общую степень замещения синтезированных образцов определяли ферросульфатным способом, которая составляла 1,34–2,97.

ЯМР ^{13}C -спектры НА в ацетоне-Д₆ регистрировали на спектрометре XL-100-15 «Varian» с частотой для ядер ^{13}C 25,2 МГц, в режиме развязки от протонов $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ с использованием техники Фурье-преобразования, а с целью сведения времени релаксации к малой величине соблюдали условие: времена релаксации между импульсами были значительно больше, чем время спин-решеточной релаксации всех атомов углерода. Хим. сдвиги сигналов ^{13}C отсчитывали относительно центрального сигнала ядер ^{13}C метильных групп ацетона-Д₆ и приводили δ-шкалу относительно ТМС. Для обеспечения надежности интегральных измерений, а также соблюдения пропорциональности между площадями сигналов ядер ^{13}C и содержанием соответствующих атомов углерода был предварительно изучен спектр ЯМР ^{13}C исходной амилозы. Количественные данные о степени замещения и разнозвениности НА были получены интегрированием резонансных сигналов соответствующих ядер ^{13}C .

На рисунке, а приведен спектр ЯМР ^{13}C ТНА, стереорегулярного полимера, где D-глюкозные остатки с тремя нитратными группами у C_2 , C_3 и C_6 атомов соединены α -1,4-глюкозидными связями. Полимер содержит шесть неэквивалентных атомов углерода, которые и дают в спектре шесть резонансных сигналов в области $\delta = 70$ –100 м. д. при полном подавлении спин-спинового взаимодействия ядер ^{13}C с ядрами ^1H . Отнесение линий в спектре ТНА сделано на основании работ по исследованию тринитрата целлюлозы (ТНЦ) и замещенных олигосахаридов [8–10].

Представляет интерес сравнить данные по хим. сдвигам в спектрах ТНА и ТНЦ. По имеющимся в литературе данным [1] выявлено различие в хим. сдвигах ядер