

2,8 г KBrO₃, 5 мл конц. HCl (до pH 1) и 10 мл 10%-ного раствора KI. Его разбавляли 100 мл дистиллированной воды. Выделившийся иод оттитровывали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 1,0%-ного водного раствора крахмала.

Полученные соединения полимеризовали в массе в присутствии перекисных инициаторов. Мономер с одной аллильной связью малоактивен, с трудом вступает в реакцию полимеризации по свободнорадикальному механизму и приводит лишь к олигомерным продуктам с числом элементарных звеньев от 6 до 10 и молекулярной массой от 2000 до 3000. Мономер с двумя аллильными связями легко полимеризуется термически и в присутствии инициаторов радикальной полимеризации с образованием неплавкого и нерастворимого в органических растворителях и серной кислоте полимера. Полимеризацию проводили при температуре плавления мономера (240–250°) в течение 1 ч в токе азота в присутствии перекиси дикумила или трет-бутилпербензоата в количестве от 1 до 3 вес.%. N,N-Диаллилиминид прогревали в бане, предварительно нагретой до 250–260° с тем, чтобы избежать разложения инициатора раньше, чем система станет гомогенной.

Термическую стабильность оценивали термогравиметрическим методом на воздухе при скорости нагревания 8 град/мин. Полимер устойчив при нагревании до 370°. Сравнительный анализ термических свойств полученного полиаллилимида со свойствами полиефириомидов и имидоамидов на основе диаллильных соединений ароматических кислот — аллилового эфира N-аллил-4-фталилиминидкарбоновой кислоты (полимер 1) и N,N'-диаллил-4-фталилиминидкарбоксамида (полимер 2) показал более высокую термическую стабильность.

В результате исследования электрических свойств этого полимера выясено, что он относится к разряду органических диэлектриков (удельное объемное сопротивление $3 \cdot 10^{16}$ Ом·см, тангенс угла диэлектрических потерь $2 \cdot 10^{-2}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата, 1979. С. 252.
2. Жубанов Б. А., Любченко Н. П., Садчиков И. Я., Бадавамова Г. Л., Шварцман В. Е. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1983. № 6. С. 64.
3. Наумец Л. А., Тугова Л. И., Трохимец А. Г., Попов Е. И. // Пласт. массы. 1972. № 2. С. 20.
4. Рафиков С. Р., Жубанов Б. А., Алмабеков О. А., Деревянченко В. П. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1968. № 6. С. 51.
5. Жубанов Б. А., Соломин В. А., Мессерле П. Е., Авегисян Н. Г., Мусеев В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2500.
6. Groenestein E., Rao D. V., Taylor J. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 83. № 7. P. 1705.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
16.VII.1986

УДК 541.64:539.3

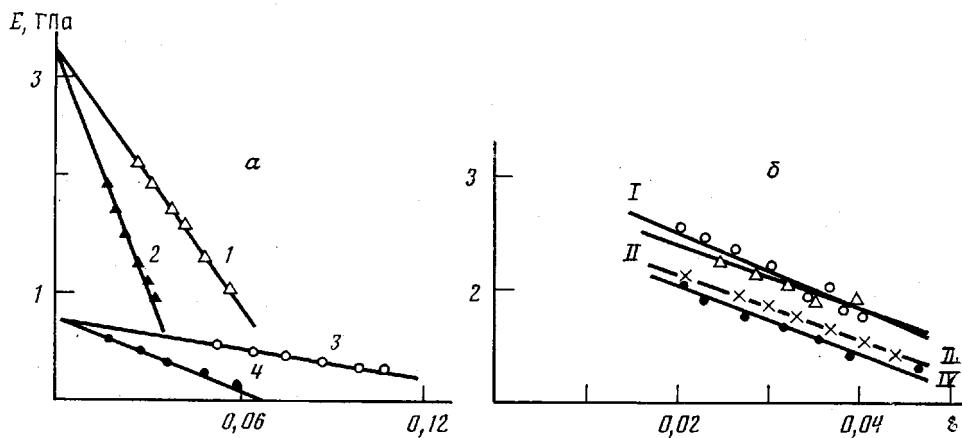
ЗАВИСИМОСТЬ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ПОЛИМЕРОВ ОТ АНГАРМОНИЗМА МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ

Козлов Г. В., Микитаев А. К.

В работах, посвященных исследованию ангармонизма межмолекулярных связей (и количественной характеристики его — параметра Грюнайзена), неоднократно подчеркивалось, что важность подобных исследований определяется сущностью параметра Грюнайзена, связывающего тепловые и механические свойства твердых тел. Однако работы [1, 2] показали, что такое определение хотя и правильно, но неполно. Ангармонизм межатомных связей либо определяет, либо существенно влияет на важнейшие параметры, характеризующие поведение твердых тел (и полимеров в том числе) при деформировании и разрушении. Для полимеров ситуация осложняется наличием сильной анизотропии на молекулярном уровне: сильными ковалентными связями вдоль цепи и более слабыми

ван-дер-ваальсовыми связями между цепями. Это приводит к существованию в полимере колебаний двух типов: внутрицепных (высокочастотных, обладающих относительно слабым ангармонизмом) и межцепных (низкочастотных, с гораздо более сильно выраженным ангармонизмом). Между этими двумя видами колебаний нет резкого раздела, и изменение граничных условий может изменить вид и величину колебательного спектра [3]. В настоящей работе исследовано влияние ангармонизма на модуль упругости E для разных условий нагружения и ряда полимеров.

В работе [4] были получены высокие абсолютные значения макроскопического параметра Грюнайзена γ , оцененного по методике работы [2],



Зависимости модуля упругости E от деформации ϵ до разрушения в квазистатических (1, 3) и ударных (2, 4) испытаниях ПЭТФ (1, 2) и ПТФЭ (3, 4) (а); в квазистатических испытаниях сополиарилатов I–IV (б).

в условиях ударного нагружения. Предполагается, что эти высокие значения γ обусловлены увеличением кинетической жесткости макромолекул в процессе ударного нагружения и следующим отсюда уменьшением деформации макромолекул, т. е. уменьшением (или исключением) числа возбуждаемых внутри цепных мод колебаний. Как указывалось, выше, это изменение условий нагружения должно привести к смещению колебательного спектра в сторону низкочастотных межцепных мод, результатом чего является существенное увеличение γ .

Это предположение подтверждается следующими экспериментальными наблюдениями. Как известно [5], в квазистатических испытаниях гибкоцепных стеклообразных полимеров не удалось получить корреляцию между плотностью энергии когезии $\sum U$ и модулем упругости E . Это обусловлено вкладом в величину E параметра гибкости макромолекул, т. е. означает, что в квазистатических испытаниях деформируются как межмолекулярные связи, так и сами макромолекулы. Однако в условиях ударного нагружения гибкоцепных полимеров [6] и квазистатического нагружения жесткоцепных полимеров [7] получена линейная корреляция между E и $\sum U$. Это предполагает, что вследствие увеличения кинетической или термодинамической соответственно жесткости цепи резко уменьшается (или исчезает) вклад параметра гибкости цепи в модуль упругости, и его величина определяется только межмолекулярным взаимодействием.

Исходя из изложенного выше, следует ожидать, что величина γ гибкоцепных полимеров в квазистатических испытаниях должна быть близка к полученным ранее в аналогичных условиях, тогда как γ гибкоцепных полимеров при ударном нагружении и жесткоцепных полимеров при квазистатическом нагружении должны быть существенно выше.

Для проверки этого предположения были испытаны на растяжение пленочные образцы ПТФЭ и ПЭТФ промышленного производства и ряда жесткоцепных полимеров, методики синтеза и химическое строение которых описаны в работе [8]. Были использованы экспериментальные данные для сополиарилатов на основе ди-

хлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(*n*-карбоксифенил)этилена и бисфенолов тетрахлордиана (I), фенолфталеина (II), диана (III) и тетрабромфталеина (IV).

Изменение деформации до разрушения ε , необходимое для применения методики [2], получено испытанием образцов с разными длинами острых надрезов. Кроме того, выполнены измерения E при ударном нагружении для ПТФЭ и ПЭТФ согласно методике, описанной в работе [9].

Результаты испытаний показаны в виде зависимостей модуля упругости E от деформации (до разрушения) ε на рисунке. Отметим, что зависимости $E=f(\varepsilon)$ для ПЭТФ и ПТФЭ независимо от вида испытаний экстраполируются к одной и той же величине E_0 (при $\varepsilon=0$). Это наблюдение предполагает два вывода. Во-первых, высокие значения γ , полученные в ударных испытаниях, нельзя отнести за счет погрешностей методики [9], поскольку измерения и расчеты E и ε для хрупкого разрушения пленок с надрезом в квазистатических испытаниях исключают какие-либо ошибки ввиду своей простоты. Во-вторых, можно предположить, что величина E_0 контролируется общим для разных типов испытаний параметром — силами межмолекулярного взаимодействия.

Величины γ , рассчитанные по методике работы [2], приведены в таблице. Как и ожидалось, значения γ для ПТФЭ и ПЭТФ, полученные в

Рассчитанные и литературные значения параметра Грюнайзена γ

Полимер	Вид испытаний	Параметр Грюнайзена γ	
		данные работы	литературные данные
ПТФЭ	К	6,53	8 [3]
	У	14,4	—
	К	12,0	12,52 [10]
ПЭТФ	У	23,8	—
	К	11,9	—
	К	11,5	—
	К	11,5	—
IV	К	19,1	—

Примечание. К — квазистатические испытания, У — ударные.

квазистатических испытаниях, по абсолютной величине меньшие γ соответствующих полимеров для ударного нагружения, но хорошо согласуются с ранее полученными для этих же полимеров значениями макроскопического параметра Грюнайзена [2, 10]. Значения γ для жесткоцепных полимеров находятся в интервале $11,5 \div 19,1$, что в ~ 2 раза больше величин γ , полученных для гибкоцепных полимеров в аналогичных условиях испытаний [3].

Таким образом, различие величин E , полученных в разных условиях механических испытаний (даже при одинаковых значениях деформации), обусловлено различной степенью ангармонизма межатомных связей в полимере, которая, в свою очередь, определяется конкретным колебательным спектром полимера, т. е. конкретными условиями нагружения.

ЛИТЕРАТУРА

- Журков С. Н., Петров В. А. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 6. С. 13116.
- Бессонов М. И. // Полиимиды — класс термостойких полимеров. Л. 1983. С. 222.
- Warfield R. W. // Macromol. Chem. 1974. V. 175. P. 3285.
- Шетов Р. А., Козлов Г. В. // Тез. докл. регион. конф. «Полимеры в сельском хозяйстве». Нальчик, 1985. С. 84.
- Willbourn A. H. // Polymer. 1975. V. 17. № 11. P. 965.
- Микутаев А. К., Козлов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 4.
- Микутаев А. К., Козлов Г. В., Шогенов В. Н. // Пласт. массы. 1985. № 2. С. 32.
- Козлов Г. В., Кехарсаева Э. Р., Шогенов В. Н., Кештев М. М., Микутаев А. К. Черт-касссы, 1983.—Деп. в ВИНТИ, № 796-Д83. // РЖХим. 1984. № 1. 1C193.
- Castraghi T. // Polymer Engng Sci. 1983. V. 23. № 9. P. 902.
- Sharma B. K. // Acustica. 1981. V. 48. № 3. P. 193.

Институт высокомолекулярных соединений
при Кабардино-Балкарском государственном
университете

Поступила в редакцию
16.VII.1986