

При неизменности конформации ангидридные звенья становятся более доступными реагенту (ТБТО), исключается тормозящее действие дисперсионного кооперативного взаимодействия, что влечет за собой скачкообразное увеличение констант скоростей.

Таким образом, конформационный переход, характерный для гребнеобразных полимеров в интервале 303–313 К, реализуется также для сополимеров, содержащих значительное количество ($\geq 70\%$) звеньев с длинными боковыми ответвлениями, например БМА, оказывая существенное влияние на кинетику процесса их этерификации ТБТО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. С. 256.
2. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкые кристаллы. М., 1981. С. 304.
3. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Ч. 1. М., 1977. С. 89.
4. Кузнецов Н. А., Смолянский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1271.
5. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М., 1978. С. 367.
6. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М. 1972. С. 1045.
7. Schmolke R., Mergen M., Grobe V. // Faserforsch. und Textiltechn. 1965. В. 16. С. 589.
8. Казачина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М., 1979. С. 238.
9. Колебательная спектроскопия. Современные взгляды. Тенденции развития/Под ред. Александрина В. Т. М., 1981. С. 480.

Комсомольский-на-Амуре
политехнический институт

Поступила в редакцию
20.10.88

УДК 541.64:539.3

© 1989 В. Н. Шогенов, Г. В. Козлов, А. К. Микитаев

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ ЖЕСТКОЦЕПЕНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Проведены испытания по квазистатическому растяжению пленочных образцов серии жесткокепенных полимеров. Полученные данные о параметрах процесса разрушения свидетельствуют о возможности их прогнозирования для жесткокепенных полимеров до механических испытаний. В качестве исходного пункта предлагается концепция разрушения неориентированных полимеров.

Для определения σ_p^* может быть применено соотношение, полученное в работе [1] для неориентированных полимеров

$$\sigma_p^* = 0,1E\alpha_m/\alpha_p,$$

где E — максимальный (гармонический) модуль упругости, α_m — модовый линейный коэффициент теплового расширения и α_p — линейный коэффициент теплового расширения в очаге разрушения.

В данной работе рассматривается возможность прогнозирования каждого из параметров, входящих в записанную формулу.

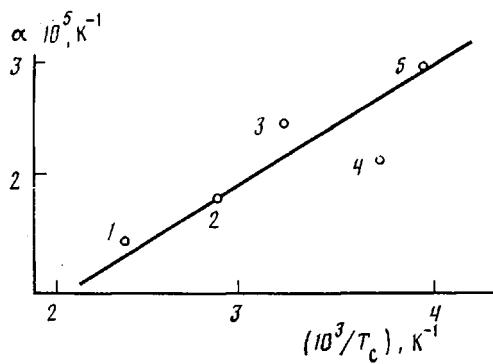


Рис. 1. Корреляция между значениями коэффициента теплового расширения межатомных связей полимерных макромолекул и величинами, обратными температурам стеклования для ПК (1), ПЭТФ (2), ПА-6 (3), ПП (4) и ПЭ (5)

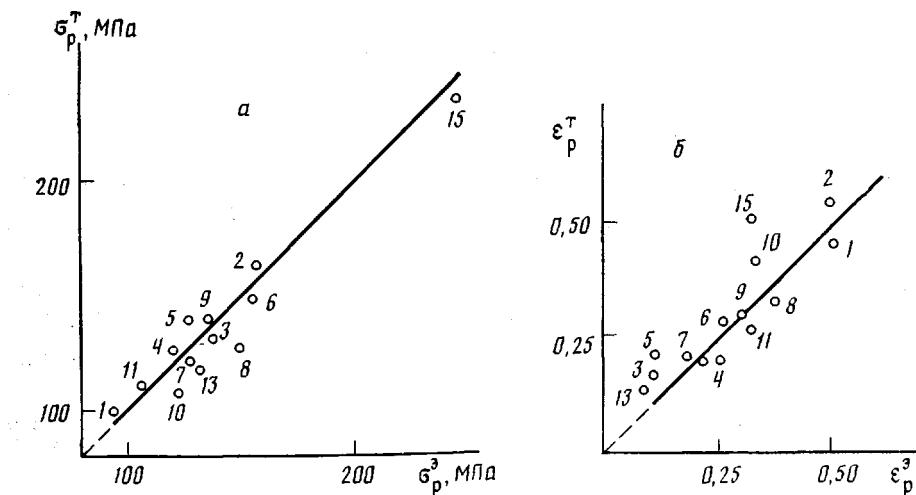


Рис. 2. Сравнение теоретически рассчитанных значений σ_p^T (а) и ϵ_p^T (б) с экспериментальными значениями этих величин. Цифры у точек соответствуют обозначению полимеров в работе [2]

В эксперименте использованы аморфные жесткоцепные полимеры с температурами стеклования T_c в интервале 423–650 К. Подробности, касающиеся полимеров, их характеристик и приготовления образцов, описаны в работе [2], а методы испытаний – в работе [3].

В настоящее время получены экспериментальные значения α_m для ряда полимеров, в том числе и жесткоцепных [4, 5]. Было отмечено [5], что по мере увеличения жесткости макромолекулы α_m уменьшается. Следовательно, если в качестве меры жесткости макромолекулы выбрать T_c , то следует ожидать существование корреляции между α_m и T_c . На рис. 1 показана зависимость α_m от параметра $1000/T_c$ для пяти полимеров, для которых известны T_c и α_m [4]. Несмотря на некоторый разброс, зависимость $\alpha_m = f(1000/T_c)$ достаточно хорошо аппроксимируется прямой. Однако при переходе к ароматическим жесткоцепным полимерам, содержащим бензольные кольца, величины α_m вновь возрастают. Этот рост был приписан увеличению теплоемкости (поскольку α_m прямо пропорциональна величине теплоемкости) вследствие появления большего числа степеней свободы у сложных по химическому строению макромолекул [5]. Поскольку, согласно работе [5], экспериментальные результаты предполагают увеличение α_m в 2 раза для жесткоцепных полимеров, в дальнейшем величины α_m для исследуемых полимеров определены по зависимости, показанной

на рис. 1, но с поправочным множителем, равным двум. Естественно, что справедливость этого допущения доказывается степенью соответствия экспериментальных и расчетных результатов.

Величина $0,1E$ представляет собой теоретическую прочность полимера [6]. Так как в качестве предельной силы при расчете теоретической прочности используется сила разрыва межатомной связи в гармоническом приближении [7], естественно использование для этой же цели гармонического (максимального) модуля, величина которого связана с плотностью энергии когезии полимера ΣE_k либо теоретическим соотношением $E=24 \sum E_k$ [8] либо экспериментальной формулой $E=21,7 \sum E_k$ [9]. Как видно, обе оценки дают близкие по величине значения E . В настоящей работе использована экспериментальная зависимость.

Ранее было показано [1], что величина α_p близка по абсолютным значениям коэффициенту теплового расширения полимера выше T_c . Такое соответствие становится понятным, если рассматривать процесс вынужденной эластичности как процесс механического стеклования [10]. В этом случае можно сделать оценку величины α_p , используя соотношение $\alpha_p \approx 0,0547/T_c$ [11].

Таким образом, для оценки всех параметров, входящих в формулу для σ_p^u , необходимо знать плотность энергии когезии и температуру стеклования — величины, которые можно прогнозировать исходя из химического строения полимера, например, с помощью метода групповых вкладов [7].

Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин σ_p^u показано на рис. 2, а; видно достаточно хорошее соответствие между ними. Иначе говоря, принятное для определения параметра α_p допущение с введением поправочного множителя, равного двум, оправдано и предложенная методика может быть использована для прогнозирования σ_p^u жесткоцепных полимеров.

Записанные выше соотношения позволяют также оценить деформацию при разрушении ϵ_p . Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений ϵ_p приведено на рис. 2, б. Как видно, между ними наблюдается хорошее соответствие. Все исследованные полимеры разрушались после достижения состояния вынужденной эластичности. Если же они разрушаются хрупко, величину ϵ_p можно оценить исходя из химического строения полимера и величины ΣE_k [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Г. В., Микитаев А. К. // Изв. Сев.-Кавк. науч. центра высш. шк. Естеств. науки. 1988. № 1. С. 94.
2. Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 547.
3. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М., 1978. С. 205.
4. Веттегрен В. И. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 6. С. 1699.
5. Титенков Л. С., Веттегрен В. И., Бронников С. В., Зеленев Ю. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 857.
6. Баргенев Г. М., Разумовская И. В. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 133. № 2. С. 341.
7. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. С. 42.
8. Милагин М. Ф., Шишкин М. И. // Проблемы прочности. 1981. Т. 139. № 1. С. 106.
9. Микитаев А. К., Козлов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 4.
10. Андрианова Г. П., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 3.
11. Boyer R. F. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1973. V. 7. № 3. P. 487.
12. Козлов Г. В., Кехарсаева Э. Р., Шогенов В. Н., Берикетов А. С., Хараев А. М., Микитаев А. К. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 3.

Кабардино-Балкарский государственный
университет

Поступила в редакцию
10.11.88