Таким образом, эффективность Sb-галогенсодержащих синергических смесей в ППУ может быть увеличена с использованием рекомендаций, разработанных для полиолефинов, а именно целенаправленным регулированием взаимодействия антипиренов в предпламенной зоне К-фазы с целью вывода максимального количества летучих соединений сурьмы в газовую фазу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Федеев С. С., Богданова В. В., Лесникович А. И., Румянцев В. Д., Свиридов В. В.* // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27. № 1. С. 56.
2. *Федеев С. С., Богданова В. В., Лесникович А. И., Майорова Н. З., Румянцев В. Д.* // Хим. физика. 1983. № 8. С. 1113.
3. *Федеев С. С., Богданова В. В., Суртаев А. Ф., Лесникович А. И., Румянцев В. Д., Свиридов В. В.* // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 11. С. 1020.

Научно-исследовательский институт физико-химических проблем при Белорусском государственном университете им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию 03.04.90

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. Д. С. Сандитов, В. В. Мантатов

КОЭФФИЦИЕНТ ПУАССОНА И ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Путем модификации термодинамического уравнения Грюнайзена на основе теории свободного объема, теории упругости и валентно-конфигурационной теории вязкого течения получена формула, связывающая коэффициент Пуассона, параметр Грюнайзена и долю флуктуационного свободного объема стеклообразных систем. Для линейных аморфных полимеров результаты расчета по этой формуле находятся в удовлетворительном согласии с другими данными. Показано, что для ряда систем порядок величины так называемого решеточного параметра Грюнайзена можно оценить только по данным о коэффициенте Пуассона.

В уравнения физики и механики твердых тел входит коэффициент Пуассона, который определяется отношением поперечной деформации тела ε к его продольному удлинению ε_x при одноосном растяжении: $\mu = -\varepsilon/\varepsilon_x$. Если верхний предел принимается равным $\mu=0{,}5$, то относительно нижнего предела нет общепринятого представления. С точки зрения термодинамики коэффициент Пуассона может оказаться и меньше нуля [1]. Действительно, на примере кристаллов никелевого сплава недавно показано, что μ принимает отрицательные значения и меняется в более широких пределах, чем принято считать [2].

В настоящее время нет физической теории механизма поперечной деформации твердых тел при их одноосном растяжении, поэтому делаются попытки выяснить природу коэффициента Пуассона путем установления корреляции μ с другими известными физическими характеристиками [3—11]. Из сравнения формул для максимального внутреннего давления [10, с. 24, 46]

$$p_{\text{макс}} = (1/6\gamma)E, \qquad p_{\text{макс}} = \frac{(1-2\mu)}{6(1+\mu)}E$$

(E — мгновенный модуль упругости при одноосном растяжении) следует приближенная связь между параметром Грюнайзена и коэффициентом

Пуассона [8–10]

$$\gamma \simeq \frac{1+\mu}{1-2\mu} \tag{1}$$

По определению параметр Грюнайзена выражает изменение частоты нормальных колебаний решетки ν в зависимости от изменения объема [11]: $\gamma = -d \ln \nu / d \ln V$.

Коэффициент Пуассона является параметром линейной теории упругости, а параметр Грюнайзена характеризует отклонения от линейности межатомных сил. Тем не менее между этими относительными объемными характеристиками вполне возможно существование корреляции, обусловленной, например, идентичностью потенциала межатомного взаимодействия сравниваемых веществ.

Ранее нами показана оправданность соотношения (1) для ряда стеклообразных систем [7, 8]. Настоящая работа посвящена выводу формулы (1) непосредственно из уравнения Грюнайзена и ее применению к аморфным полимерам.

Рассмотрим следующее преобразование уравнения Грюнайзена [10, 11]:

$$\gamma = \frac{\alpha V K}{C_v} = \left(\frac{\alpha G V}{C_v}\right)\frac{K}{G}, \tag{2}$$

где α — коэффициент объемного теплового расширения, C_v — теплоемкость, V — атомный объем, G и K — мгновенные упругие модули соответственно сдвига и всестороннего сжатия. В теории упругости отношение упругих модулей K/G является функцией только коэффициента Пуассона [1]

$$\frac{K}{G} = \frac{2}{3}\left(\frac{1+\mu}{1-2\mu}\right) \tag{3}$$

Принимая во внимание эту зависимость и вводя обозначение

$$A = \frac{2}{3}\left(\frac{\alpha G V}{C_v}\right), \tag{4}$$

приходим к следующей модификации уравнения Грюнайзена:

$$\gamma = A\left(\frac{1+\mu}{1-2\mu}\right) \tag{5}$$

Покажем, что коэффициент A определяется долей флуктуационного свободного объема f_c и по порядку величины близок к единице.

С этой целью умножим A на отношение kT/kT

$$A = \frac{2k}{3C_v}\left[(\alpha T)\left(\frac{GV}{kT}\right)\right], \tag{6}$$

где k — постоянная Больцмана. Данное термодинамическое уравнение применим к стеклообразующему расплаву в области стеклования, где произведение GV имеет смысл свободной энергии активации вязкого течения [12]

$$E_\eta = GV \tag{7}$$

и отношение E_η/kT равно обратной величине доли флуктуационного свободного объема $f = V_f/V$ [10, с. 144]

$$E_\eta/kT \simeq 1/f \tag{8}$$

Тепловое расширение жидкости обусловлено главным образом увеличением флуктуационного свободного объема при нагревании за счет роста числа флуктуационных дырок атомных и молекулярных размеров, которые рождаются и захлопываются в результате тепловых флуктуаций плот-

Таблица 1

Расчет решеточного параметра Грюнайзена γ_L аморфных полимеров по данным о коэффициенте Пуассона μ и о доле флуктуационного свободного объема f_c [10, с. 150]

Стеклообразующее вещество	f_c	$\frac{2}{9}\ln\left(\frac{1}{f_c}\right)$	μ	γ_L по формуле	
				(12)	(1)
Полиакрилат	0,039	0,71	0,400	4,9	7,0
Поливинилацетат	0,038	0,74	0,390	4,6	6,3
Поливинилхлорид	0,036	0,74	0,380	4,2	5,7
Полиметилметакрилат	0,035	0,74	0,380	4,2	5,7
Полистирол	0,032	0,76	0,370	4,0	5,3
Полибутадиен	0,026	0,80	0,320	2,9	3,7
Полиизопрен	0,024	0,83	0,310	2,9	3,6
Тяжелый флинт SF64	0,054	0,65	0,264	1,7	2,7
Флинтглас F51	0,049	0,67	0,257	1,7	2,6
Листовое стекло	0,044	0,69	0,220	1,5	2,2
$Cs_2O\cdot 3B_2O_3$	0,025	0,82	0,290	2,5	3,1
$Na_2O\cdot 3B_2O_3$	0,021	0,85	0,215	1,8	2,1

ности [13]. При этом произведение αT является функцией только доли флуктуационного свободного объема [10, с. 31]

$$\alpha T = f\ln(1/f) \tag{9}$$

С учетом выражений (7)—(9) уравнение (6) упрощается

$$A = \frac{2k}{3C_v}\ln(1/f) \tag{10}$$

Стеклование жидкости можно объяснить уменьшением флуктуационного свободного объема до минимального значения [10, 14]

$$f_{T\leqslant T_c} = f_{T=T_c} = f_c \simeq \text{const},$$

при котором кинетические единицы уже не могут перемещаться друг относительно друга и структура системы фиксируется; f_c — доля флуктуационного свободного объема, замороженная при температуре стеклования T_c.

Полагая в твердом стеклообразном состоянии $C_v \simeq 3k$ и $f = f_c$, окончательно приходим к следующей формуле для коэффициента A:

$$A \simeq \frac{2}{9}\ln(1/f_c) \tag{11}$$

Величина f_c, тем более ее логарифм, слабо зависит от природы аморфных веществ [10, 14]. Поэтому A можно принять фактически за константу, по крайней мере у стекол одного структурного типа (табл. 1), причем коэффициент A близок к единице ($A \approx 1$). При «универсальном» значении $f_c = 0{,}025$ по Ферри [14] имеем $A = 0{,}82$.

Таким образом, модифицированное уравнение Грюнайзена (5)

$$\gamma = \frac{2\ln(1/f_c)}{9}\left(\frac{1+\mu}{1-2\mu}\right) \tag{12}$$

практически совпадает с полученным ранее соотношением (1). В свою очередь из приведенного анализа следует, что корреляция (1) справедлива для тех твердых тел, к которым применимо приближение

$$A = \frac{2}{3}(\alpha GV/C_v) \simeq \frac{2}{9}\ln(1/f_c) \approx 1$$

Таблица 2

Решеточный γ_L и термодинамический γ_T параметры Грюнайзена для ряда полимеров при 298 К [11, с. 100]

Полимер	γ_T	γ_L
Полипропилен (изотактический)	1,0	9,0
Политетрафторэтилен	0,4	8,0
Полиэтилен низкой плотности	0,4	6,4
Полиэтиленоксид	1,0	5,0
Полиэтилен высокой плотности	0,5	4,1
Полиметилметакрилат	0,8	4,0

В дальнейшем представляет интерес проверка равенства $\frac{2}{3}(\alpha GV/C_v)\approx 1$ для различных твердых тел.

Для ионных кубических кристаллов с центрально-симметричным потенциальным полем межатомного взаимодействия параметр Грюнайзена является практически постоянным, как и коэффициент Пуассона. В приближенных расчетах обычно принимают $\gamma\simeq 2$. Для большинства металлов коэффициент Пуассона μ составляет около 0,20—0,25. Подстановка этих значений в нашу формулу (1) приводит к данным $\gamma=2{,}0-2{,}5$, которые удовлетворительно согласуются с результатами расчета по уравнению Грюнайзена (2).

В физике полимеров различают термодинамический γ_T и решеточный γ_L параметры Грюнайзена [11]. Величина γ_T отражает ангармоничность, усредненную по всем колебательным модам, а γ_L — лишь межцепные колебательные моды, связанные с межмолекулярным взаимодействием. Ангармонизм для межцепных колебаний выражен значительно сильнее, чем для внутрицепных и других мод. Поэтому для аморфных полимеров решеточный параметр Грюнайзена $\gamma_L=4-9$ существенно больше термодинамического $\gamma_T=0{,}5-1$ (табл. 2). Для ионных кристаллов и металлов $\gamma_L\simeq\gamma_T$.

Очевидно, коэффициент Пуассона линейных полимеров определяется межмолекулярным взаимодействием между цепями. Поэтому следует ожидать, что γ в нашей формуле (1) имеет смысл решеточного параметра Грюнайзена γ_L. Таблица 1 подтверждает такое предположение. Значения $\gamma_L=3-7$, следующие из данных о μ, по порядку величины согласуются с величинами γ_L, полученными другими способами (табл. 2).

Для двух полимеров сравним результаты расчета по формуле (12) с данными других авторов. У ПММА коэффициент Пуассона $\mu=0{,}38$ и $f_c=0{,}035$, откуда, согласно формуле (12), имеем

$$\gamma_L=0{,}74\left(\frac{1+\mu}{1-2\mu}\right)\simeq 4{,}2,$$

что практически совпадает со значением $\gamma_L=4{,}0$, следующим из уравнения Грюнайзена (2), где вместо полного значения теплоемкости C_v использована лишь та часть, которая соответствует межцепному (межмолекулярному) вкладу в C_v [11]. Для ПС $\mu=0{,}37$ и $f_c=0{,}032$. Подстановка этих данных в (12) дает значение $\gamma_L=4{,}0$, которое также близко к величине $\gamma_L=4{,}4$, полученной другим способом [11].

Таким образом, формула (12) оправдана для линейных аморфных полимеров и для них по данным о коэффициенте Пуассона и f_c можно оценить решеточный параметр Грюнайзена.

Между параметром Грюнайзена и относительной деформацией $\varepsilon_в$, соответствующей пределу вынужденной эластичности, существует определен-

ная взаимосвязь [5,6]

$$\varepsilon_в = {}^1/_2\gamma \qquad (13)$$

Известно, что вынужденно-эластическая деформация связана с преодолением барьеров межмолекулярного происхождения. Поэтому в формуле (13) под γ следует понимать решеточный параметр Грюнайзена. Действительно, по данным $\varepsilon_в$=0,05—0,15 для жесткоцепных полимеров [5] получаем значения $\gamma_L = {}^1/_2\varepsilon_в$=3—10, которые хорошо согласуются с результатами других методов расчета.

Использование уравнения (12) для решеточного параметра Грюнайзена в уравнении (13) дает возможность оценить величину $\varepsilon_в$ по данным о коэффициенте Пуассона и о доле флуктуационного свободного объема

$$\varepsilon_в = \frac{9}{4\ln(1/f_c)}\left(\frac{1-2\mu}{1+\mu}\right)$$

или с учетом $A \approx 1$

$$\varepsilon_в \simeq \frac{1}{2}\left(\frac{1-2\mu}{1+\mu}\right) \qquad (14)$$

Преимуществом этого выражения в сравнении с уравнением (13) является простота измерения коэффициента Пуассона.

Коэффициент Пуассона аморфных полимеров меняется обычно в пределах μ=0,30—0,45. Подстановка этих значений в уравнение (14) приводит к результатам ($\varepsilon_в$=0,05—0,15), которые находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными [5, 6, 15]. Предельная деформация полимера $\varepsilon_в$ с ростом температуры меняется незначительно [15], что хорошо согласуется со слабой температурной зависимостью решеточного параметра Грюнайзена и μ [11]. Величина $\varepsilon_в$ практически не зависит от гидростатического давления, несмотря на существенное изменение предела вынужденной эластичности (рис. П.15 из работы [15]).

Соотношение типа (13) предлагалось и в других работах [8, 16, 17], но с разным численным коэффициентом пропорциональности. В частности, простейшая одномерная модель приводит к формуле [8, 10, с. 24] $\varepsilon_в = {}^1/_6\gamma$, по которой можно оценить критическую деформацию разрыва твердых тел.

Для аморфных полимеров характерны линейная, линейно-разветвленная и сетчатая структуры. При переходе от линейной к сетчатой структуре растет концентрация поперечных межцепных связей. Линейную структуру имеют, например, линейные аморфные полимеры, которые отличаются высоким значением коэффициента Пуассона μ=0,35—0,45. Фосфатные, боратные и силикатные стекла, которые можно рассматривать как неорганические полимеры [10], имеют линейно-разветвленную структуру. Для них μ составляет около 0,20—0,30. Кварцевое стекло, GeO_2 и другие стеклообразные системы с сетчатой структурой характеризуются низким значением μ=0,17—0,19.

Таким образом, коэффициент Пуассона вполне закономерно зависит от типа структуры стекол. Решеточный параметр Грюнайзена, характеризующий ангармонизм тепловых колебаний участков цепей, также определяется структурными особенностями: он растет при переходе от сетчатой к линейной структуре.

Для полимеров с громоздкими боковыми группами и резко выраженным ангармонизмом тепловых колебаний характерны высокие значения коэффициента Пуассона и решеточного параметра Грюнайзена. Так, для поливинилфторида μ=0,34 и γ_L=4,2, а для ПЭВП μ=0,25 и γ_L=2,5 в одинаковых температурных условиях [18].

Таким образом, приведенные выше данные указывают на наличие определенной корреляции между коэффициентом Пуассона и решеточным параметром Грюнайзена ряда аморфных полимеров.

Авторы выражают благодарность Г. М. Бартеневу за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория упругости. М., 1965. С. 204.
2. *Светлов И. Л., Епишин А. И., Кривко А. И., Самойлов А. И., Одинцов И. Н., Андреев А. П.* // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 6. С. 1372.
3. *Микитишин С. И.* // Физ.-хим. механика материалов. 1982. Т. 18. № 3. С. 84.
4. *Рысюк Б. Д., Носов М. П.* Механическая анизотропия полимеров. Киев, 1978. С. 232.
5. *Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1766.
6. *Шогенов В. Н., Козлов Г. В., Микитаев А. К.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 547.
7. *Сандитов Д. С., Мантатов В. В.* // Физика и химия стекла. 1989. Т. 15. № 5. С. 699.
8. *Сандитов Д. С., Бартенев Г. М., Мантатов В. В.* // Сб. докл. Всесоюз. семинара «Нелинейные эффекты в кинетике разрушения». Л.: ФТИ АН СССР, 1988. С. 129.
9. *Сандитов Д. С., Бартенев Г. М., Цыдыпов Ш. Б.* // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 3. С. 301.
10. *Сандитов Д. С., Бартенев Г. М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск, 1982. С. 259.
11. *Годовский Ю. К.* Теплофизика полимеров. М., 1982. С. 280.
12. *Немилов С. В.* // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 662.
13. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. М.; Л., 1945. С. 424.
14. *Ферри Д. Ж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. С. 535.
15. *Аскадский А. А.* Деформация полимеров. М., 1973. С. 448.
16. *Петров В. А., Новак И. И., Якименко И. Ю.* // Сб. докл. Всесоюз. семинара «Нелинейные эффекты в кинетике разрушения». Л.: ФТИ АН СССР, 1988. С. 12.
17. *Хрущев М. М.* // Сб. докл. Всесоюз. семинара «Нелинейные эффекты в кинетике разрушения». Л.: ФТИ АН СССР, 1988. С. 64.
18. *Сорокин В. Е., Перепечко И. И.* // Механика полимеров. 1974. № 1. С. 18.

Бурятский государственный
педагогический институт
имени Доржи Банзарова

Поступила в редакцию
03.04.90

УДК 541.64:543.422.4

© 1990 г. З. С. Нуркеева, В. Б. Голубев, Г. А. Мун, Д. Б. Шалтыкова, В. Б. Сигитов, Е. Е. Ергожин

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ РАЗВЕТВЛЕННОЙ И СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ

Механизм формирования макромолекулярной структуры простых виниловых эфиров гликолей под действием γ-излучения исследовали методами ИК-, КР- и ЭПР-спектроскопии. Из количественного анализа ИК- и КР-спектров растворимых и сшитых образцов полимеров следует, что с увеличением поглощенной дозы излучения происходит формирование разветвленной и сетчатой структуры полимеров, связанное с расходом гидроксильных групп макромолекул, сопровождающимся одновременным ростом содержания фрагментов С–О–С. Методом ЭПР на модельных системах с применением спиновой ловушки получена прямая количественная информация о кинетике и механизме протекающих радикальных процессов, в частности, установлено, что возможность образования разветвленной и сетчатой структуры полимеров в значительной степени обусловлена высокой активностью метиленовых групп боковых заместителей макромолекул в реакциях отрыва Н-атома.

Новые типы водорастворимых и водонабухающих полимеров получены нами на основе моновиниловых эфиров гликолей и аминоспиртов под действием γ-излучения [1, 2]. Другими методами осуществить синтез