

Э. И. БАРГ, Д. М. СПИТКОВСКИЙ и Н. Н. МЕЛЬТЕВА

**К ВОПРОСУ ОБ ЭЛАСТИЧЕСКИХ УДЛИНЕНИЯХ ПОЛИМЕРОВ**

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 19 III 1952)

В настоящей статье приведены результаты исследования величины высокоэластичных удлинений поливинилацетатов различных молекулярных весов. Целью исследования являлось получение характеристики гибкости цепей полимера путем определения максимальной величины обратимого удлинения. Как известно, наиболее вероятная протяженность макромолекулы определяется числом звеньев и степенью гибкости цепи.

В зависимости от величины внутримолекулярного потенциального барьера, или, согласно представлениям М. В. Волькенштейна, от разности энергий поворотных изомеров (1), цепи могут иметь различную гибкость. В табл. 1 приведены значения средних квадратичных расстояний между концами изолированной макромолекулы, рассчитанных для цепей различной гибкости и различных степеней полимеризации.

Таблица 1

Характер потенциалов, тормозящих внутреннее вращение звеньев в цепочке макромолекулы	Среднее квадратичное расстояние между концами молекулы $\bar{r}^2$
Свободное вращение звеньев, $\eta = 0$ (для больших $N$ ) *	$Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha}$ (2)
Слабое торможение в очень длинной цепочке, $\eta \ll 1$	$Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} (1 + 2\eta)$ (3)
Для различных степеней торможения, кроме случая, когда $\eta$ близко к 1 (для больших $N$ )	$Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}$ (4)
Для сильных торможений при $\eta$ , близких к 1 (предположение, являющееся исходным в работе С. Е. Бреслера и Я. И. Френкеля) и больших $N$	$Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{2}{1 - \eta}$ (5)

\*  $N$  — степень полимеризации;  $l$  — расстояние между — С — С-связями;  $\alpha$  — угол, дополнительный к валентному;  $\eta = \left[ \int_{-\pi}^{+\pi} e^{V(\varphi)/kT} \cos \varphi d\varphi \right] : \left[ \int_{-\pi}^{+\pi} e^{V(\varphi)/kT} d\varphi \right] = \overline{\cos \varphi}$ ;  $V(\varphi)$  — тормозящий потенциал;  $\varphi_i$  — угол вращения вокруг  $i$ -й связи.

Все формулы табл. 1 можно получить как частные случаи из опубликованной М. В. Волькенштейном и О. Б. Птицыным (6) общей формулы при наложении соответствующих условий.

Как видно из таблицы, стерический эффект в линейных полимерах, тормозящий вращение звеньев вокруг простых связей, приводит к увеличению длины цепи по сравнению с той длиной, которую она имела бы в случае неограниченно свободного вращения.

В последнем случае максимально возможная степень обратимого удлинения определялась бы отношением между наиболее вероятной длиной молекулы  $\bar{r}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha}$  и максимальной длиной вытянутой молекулы, соответствующей чистой транс-конфигурации,  $\bar{r}^2 = N^2 l^2 \cos^2 \frac{\alpha}{2}$ . Во всех других случаях максимально возможная степень обратимого удлинения полимера будет тем меньше, чем выше тормозящий потенциал, чем меньше гибкость цепи.

Известные по литературным данным обратимые удлинения (главным образом для каучуков) обычно не превышают 2000—2500%. Они во многих случаях значительно ниже, чем теоретически возможные удлинения. Трудность реализации более высоких удлинений объясняется, повидимому, наступлением преждевременного разрыва образца в связи с резким возрастанием напряжения в процессе растяжения, что неизбежно при растяжениях на стандартных аппаратах, работающих по принципу постоянной скорости деформации или постоянной скорости напряжения.

Для достижения максимальных обратимых удлинений существенное значение имеет также температура растяжения. Она должна лежать в области минимальных значений модуля высокоэластичности

(значительно выше  $T_c$ ) и в то же время ниже температур, где уже превалирует пластическое течение.

Таким образом, выбор метода и условий растяжения для каждого полимера имеет существенное значение.

Для решения поставленной задачи нами были синтезированы поливинилацетаты различных молекулярных весов (от 3000 до 200000). Полимеризация производилась «бисерным» методом в среде 5% поливинилового спирта. Инициатор (перекись бензоила) предварительно растворялся в свежеперегнанном винилацетате. Получение полимеров различных молекулярных весов достигалось изменением концентрации инициатора (от 0,01 до 5%) при одной и той же температуре полимеризации (70—90°). Полученный полимер в виде гранул легко отмывался, растворялся в спирте, осаждался в воду, тщательно промывался водой и сушился при 40—50° в вакууме до постоянного веса.

Молекулярный вес определялся вискозиметрическим методом определением характеристической вязкости и рассчитывался по формуле  $[\eta] = 2,8 \cdot 10^{-4} M^{0,67}$ , а также в некоторых случаях параллельно осмометрическим методом.

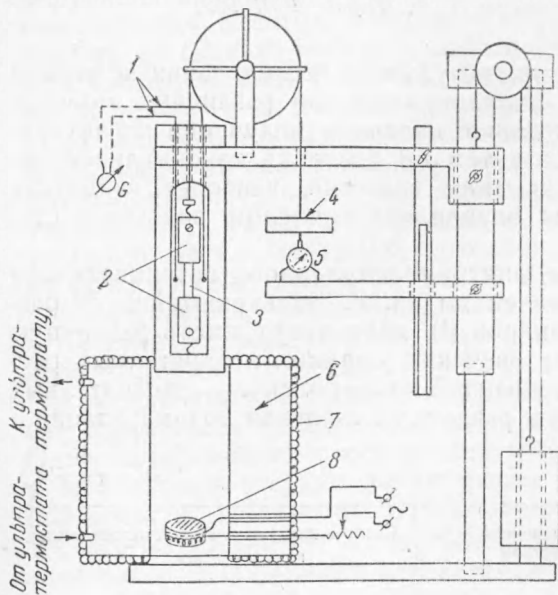


Рис. 1. 1 — термопара, 2 — зажимы, 3 — пленка, 4 — площадка для груза, 5 — индикатор, 6 — кожух, 7 — теплоизоляция, 8 — нагрев

Из полученных поливинилацетатов различных молекулярных весов отливались пленки. Растяжение пленок производилось на аппарате, устройство которого видно из рис. 1. Пленки шириной 16—18 мм, толщиной 0,15—0,25 мм и длиной 50—70 мм закреплялись в гофрированных стальных зажимах. Расстояние между зажимами составляло от 10 до 1,5 мм, в зависимости от ожидаемой величины удлинения. Оптимальная температура 75—80°. Первоначальная нагрузка, составляла 300—200 г (6—5 кг/см<sup>2</sup>) и по мере удлинения пленки непрерывно уменьшалась, с расчетом сохранения этого напряжения на действительную поверхность сечения пленки. Конечная нагрузка в зависимости от степени удлинения, составляла 10—2 г. Процесс растяжения продолжался 30—40 мин.

Релаксация растянутой пленки производилась в основном при 90—110° в термошкафе, куда вносилась пленка вместе с зажимами. Постепенно сближая зажимы и медленно подымая температуру в течение 40—60 мин., мы достигали почти полного сокращения пленки. Остаточная деформация практически не наблюдалась. Доказательством того, что образец не вытекает из зажимов, служит тщательно проверенное нами постоянство веса и объема частей пленки вне и внутри зажимов после растяжения. Результаты испытания приведены в табл. 2.

В табл. 3 приведены значения полученных нами обратимых удлинений поливинилацетатов, расчетные (теоретические) удлинения для соответствующих молекулярных весов (при учете свободного вращения звеньев), а также молекулярные веса и степени полимеризации, которые теоретически должны были бы соответствовать полученным удлинениям.

Как видно из табл. 3, экспериментально установленные обратимые удлинения в десятки раз превышают теоретически допустимые, или же необходимо принять, что молекулярные веса соответствующих поливинилацетатов составляют десятки миллионов вместо десятков и сотен тысяч, полученных вискозиметрическим и осмометрическим методами.

Так как не были достигнуты пределы высокоэластичных удлинений, не представляется воз-

Таблица 2  
Обратимые удлинения поливинилацетатов

Мол. вес	% удлинения	% остат. удлинения	Расстояние между зажимами в мм
3500	Образец хрупкий и для испытаний не годится		
20 000	2 300	0	5
	4 800	0	3
	10 000	100	3
	20 000	50	1,5
	25 000	11	1,5
100 000	4 800	0	3
	8 500	50	3
	10 000	50	3
	25 300	50	1,5
	26 600	100	1,5
200 000	26 600	100	1,5
	26 600	100	1,5
Заводской образец 30 000 (вискозиметр) 76 400 (осмометр)	40 000	0	1,5

Таблица 3

Мол. вес поливинилацетатов	Степень полимеризации $N$	Максим. длины цепи $1,25 N$ в Å	Наиболее вероятн. длина цепи $2,5 N^{1/2}$ в Å	Теоретич. возможн. удлинения в % $(0,5 N^{1/2} \cdot 100)$	Эксперим. получ. удлинения в %	Мол. вес, соответств. эксперим. получ. удлинениям
20 000	232	290	38	900	25 000	21 500 000
76 000	880	1100	74	1500	40 000	55 000 000
100 000	1168	1460	85	1700	26 600	24 000 000
200 000	2320	2900	120	2400	26 600	24 000 000

можно судить о зависимости их от молекулярного веса. Представляется возможным, что после достижения некоторой определенной степени полимеризации величина обратимых удлинений стремится к пределу и уже практически мало зависит от молекулярного веса. Были изучены зависимости прочности поливинилацетатных пленок от степени полимеризации как для изотропных пленок, так и для пленок, растянутых на 25000 %. Результаты показаны на рис. 2.

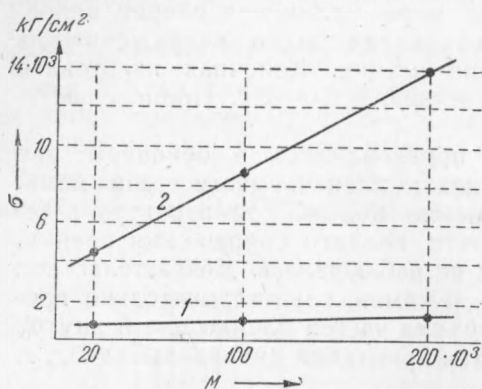


Рис. 2. Зависимость прочности поливинилацетатов от молекулярного веса. 1 — неориентированный, 2 — ориентированный (25000 % удлинения)

В отличие от изотропных пленок, где прочность в малой степени зависит от степени полимеризации (в пределах исследуемых молекулярных весов), прочность высокоориентированных пленок (на 25000 %) находится в линейной и весьма резкой зависимости от молекулярного веса.

Достигнуты весьма высокие значения прочности (до 14000  $\text{кг/см}^2$ ), которые объясняются наложением различных закономерностей, ведущих к упрочнению полимеров: 1) ориентации цепей; 2) уменьшения толщины ( $\approx 10 \mu$ ); 3) увеличения средней длины цепей.

**З а к л ю ч е н и е.** Получены обратимые удлинения поливинилацетатов, в десятки раз превосходящие теоретически возможные. Повидимому, это явление может быть обнаружено и у других полимеров, обладающих гибкими цепями.

Объяснение этого явления возможно, по нашему мнению, при учете взаимного влияния переплетенных молекул, которое не учитывается кинетической теорией высокоэластичности.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
30 I 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. В. Волькенштейн, УФН, 42, 4, 485 (1951). <sup>2</sup> Н. Eyring, Phys. Rev., 39, 746 (1932). <sup>3</sup> С. Sardon, *ibid.*, 43, 145 (1946). <sup>4</sup> W. Taylor, Journ. Chem. Phys., 15, 412 (1947). <sup>5</sup> С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 1094 (1939). <sup>6</sup> М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын, ДАН, 78, № 4 (1951).