

ФИЗИКА

Н. М. Кочарян, чл.-корр. АН Армянской ССР, Х. Б. Пачаджян,  
 Н. А. Налбандян и А. А. Агаронян

Физические свойства растянутого полиметилметакрилата

(Представлено 12/VII 1964)

ПА-5638.

В настоящей работе проводилось исследование изменения некоторых физических свойств растянутого ПММА, в зависимости от степени растяжения, при комнатной температуре.

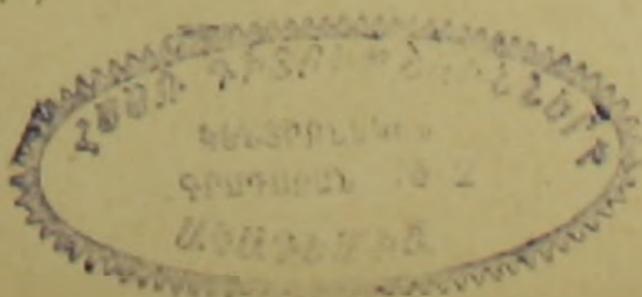
Высокоэластическому растяжению ПММА с молекулярным весом около 3000000 подвергались блоки сечением  $5 \times 5$  см длиной 20 см на видоизмененной разрывной машине типа РМИ-60 при температуре  $160^\circ\text{C}$ , со скоростью растяжения 4 мм/мин. Затем из растянутых блоков изготавливались цилиндрические образцы в направлениях растяжения (ось Z) и перпендикулярном направлении (ось X или Y). Цилиндры имели высоту 20—25 мм и диаметр 6—8 мм. Для исследования электрических свойств изготавливались тонкие пластины в двух направлениях толщиной 0,3—0,4 мм и площадью около  $3 \text{ см}^2$ .

Рассмотрим упругие свойства одноосно растянутого полимера. Полимер, подвергнутый одноосному растяжению, будет иметь ось симметрии бесконечного порядка ( $C_\infty$ ) в направлении растяжения. Исходя из общей теории упругости для анизотропных тел <sup>(1)</sup>, можно записать:

$$\begin{aligned} -P_{xx} &= a_{11}U_{xx} + a_{12}U_{yy} + a_{13}U_{zz}, \\ -P_{yy} &= a_{12}U_{xx} + a_{11}U_{yy} + a_{13}U_{zz}, \\ -P_{zz} &= a_{13}U_{xx} + a_{13}U_{yy} + a_{33}U_{zz}, \\ P_{yz} &= a_{44}U_{yz}, \\ P_{zx} &= a_{44}U_{zx}, \\ P_{xy} &= a_{00}U_{xy} = \frac{1}{2}(a_{11} - a_{12})U_{xy}. \end{aligned} \tag{1}$$

В формуле (1)  $P_{ik}$  — тензор напряжения, а  $U_{ik}$  — тензор деформации, который равен:

$$U_{ik} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial U_i}{\partial x_k} + \frac{\partial U_k}{\partial x_i} \right) \quad i, k = X, Y, Z, \tag{2}$$



где  $U_x$ ,  $U_y$  и  $U_z$  — компоненты вектора смещения. Как видно из уравнения (1), в растянутых полимерах имеется 5 упругих постоянных. При всестороннем сжатии  $P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = P$  и из уравнений (1) получаем значение для модуля Юнга в направлении осей  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , а также коэффициенты Пуассона:

$$\frac{1}{E_x} = \frac{1}{E_y} = \frac{a_{11}a_{33} - a_{13}^2}{\Delta}, \quad \frac{1}{E_z} = \frac{a_{11} - a_{12}^2}{\Delta}, \quad (3)$$

где

$$\Delta = a_{11}^2 a_{33} + 2a_{13}^2 a_{12} - 2a_{13}^2 - a_{12}^2 a_{33}.$$

Коэффициенты Пуассона:

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \frac{a_{12}a_{33} - a_{13}^2}{a_{11}a_{33} - a_{13}^2}, \quad (4)$$

$$\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \frac{a_{13}(a_{11} - a_{12})}{a_{11}a_{33} - a_{13}^2}; \quad \sigma_{zx} = \sigma_{zy} = \frac{a_{13}}{a_{11} - a_{12}}.$$

Из уравнений (3) и (4) получаем также

$$\frac{\sigma_{xz}}{E_x} = \frac{\sigma_{zx}}{E_z}. \quad (5)$$

В коэффициенте Пуассона  $\sigma_{ik}$  первый индекс указывает направление сжатия, а второй индекс — направление поперечного расширения. Используя выражение (1), (3), (4), получаем для компонентов деформации:

$$U_{xx} = -\frac{P}{E_x} \left( 1 - \sigma_{xy} - \sigma_{zx} \frac{E_x}{E_z} \right),$$

$$U_{yy} = -\frac{P}{E_y} \left( 1 - \sigma_{xy} - \sigma_{zx} \frac{E_x}{E_z} \right), \quad (6)$$

$$U_{zz} = -\frac{P}{E_z} (1 - 2\sigma_{zx}).$$

Получим теперь скорость распространения упругих волн в растянутых полимерах. Для этого используем общее уравнение движения (1) в виде:

$$\rho \ddot{U}_i = \frac{\partial P_{ix}}{\partial x} + \frac{\partial P_{iy}}{\partial y} + \frac{\partial P_{iz}}{\partial z} \quad i = X, Y, Z.$$

Используя уравнение (1) и (3) имеем:

$$\rho \ddot{U}_x = a_{11} \frac{\partial^2 U_x}{\partial x^2} + \frac{a_{66}}{2} \frac{\partial^2 U_x}{\partial y^2} + \frac{a_{44}}{2} \frac{\partial^2 U_x}{\partial z^2} + \left( a_{12} + \frac{a_{66}}{2} \right) \frac{\partial^2 U_y}{\partial x \partial y} +$$

$$+ \left( a_{13} + \frac{a_{44}}{2} \right) \frac{\partial^2 U_z}{\partial x \partial z}.$$

$$\rho \ddot{U}_y = a_{11} \frac{\partial^2 U_x}{\partial y^2} + \frac{a_{22}}{2} \frac{\partial^2 U_x}{\partial x^2} + \frac{a_{31}}{2} \frac{\partial^2 U_x}{\partial z^2} + \left( a_{12} + \frac{a_{23}}{2} \right) \frac{\partial^2 U_x}{\partial x \partial y} +$$

$$+ \left( a_{13} + \frac{a_{34}}{2} \right) \frac{\partial^2 U_x}{\partial x \partial z}, \quad (7)$$

$$\rho \ddot{U}_z = \frac{a_{41}}{2} \frac{\partial^2 U_z}{\partial x^2} + \frac{a_{44}}{2} \frac{\partial^2 U_z}{\partial y^2} + a_{33} \frac{\partial^2 U_z}{\partial z^2} + \left( \frac{a_{44}}{2} + a_{13} \right) \frac{\partial^2 U_z}{\partial x \partial z} +$$

$$+ \left( \frac{a_{44}}{2} + a_{13} \right) \frac{\partial^2 U_z}{\partial y \partial z}.$$

Отсюда можно получить скорости распространения поперечных и продольных волн в направлении растяжения и в перпендикулярном направлении. Нас интересуют скорости распространения продольных (звуковых) волн.

Найдем решение распространения продольных волн в виде

$$U_x = U_0 e^{i(kx - \omega t)} \quad \text{и} \quad U_z = U_0 e^{i(kz - \omega t)},$$

тогда получим:

$$\rho \omega^2 = a_{11} k^2 \quad \text{или} \quad C_x = C_y = \sqrt{\frac{a_{11}}{\rho}}, \quad (8)$$

$$\rho \omega^2 = a_{33} k^2 \quad \text{или} \quad C_z = \sqrt{\frac{a_{33}}{\rho}}. \quad (9)$$

Из уравнений (1), (3), (4), (5), (6) получаем:

$$a_{11} = \frac{E_x (E_z - E_x \sigma_{zx}^2)}{(1 + \sigma_{xy}) (E_z - 2\sigma_{zx}^2 E_x - \sigma_{xy} E_z)},$$

$$a_{33} = \frac{E_z^2 (1 - \sigma_{xy})}{E_z - 2E_x \sigma_{zx}^2 - E_z \sigma_{xy}}.$$

Подставляя значения  $a_{11}$  и  $a_{33}$  в (8) и (9), имеем:

$$C_x = \sqrt{\frac{E_x (E_z - E_x \sigma_{zx}^2)}{\rho (1 + \sigma_{xy}) (E_z - 2E_x \sigma_{zx}^2 - E_z \sigma_{xy})}}, \quad (10)$$

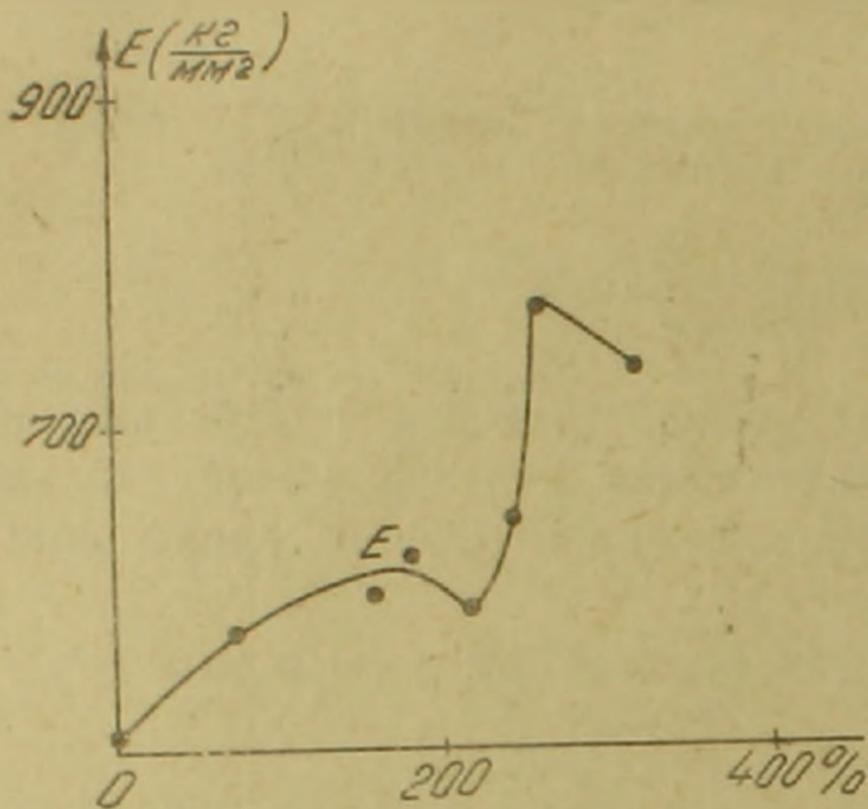
$$C_z = \sqrt{\frac{E_z^2 (1 - \sigma_{xy})}{\rho (E_z - 2E_x \sigma_{zx}^2 - E_z \sigma_{xy})}}. \quad (11)$$

Для скорости распространения упругих продольных волн в тонких стержнях получаем (1)

$$C_x^{ст} = \sqrt{\frac{E_x}{\rho}} \quad \text{и} \quad C_z^{ст} = \sqrt{\frac{E_z}{\rho}}, \quad (12)$$

где  $C_x^{ст}$  и  $C_z^{ст}$  — скорости звуковых волн в стержнях в направлении оси  $X$  и  $Z$  соответственно.

Модуль Юнга измерялся для цилиндрических стержней ПММА ультразвуковым методом, описанным в работе (2). С помощью формулы (12) мы определяли  $E_z$  и  $E_r$ . На рис. 1 приведена кривая зависимости модуля Юнга  $E_z$  в зависимости от степени растяжения. Как видно из



Фиг. 1. Зависимость модуля Юнга  $E_z$  от растяжения.

рисунка, вначале модуль Юнга увеличивается до растяжения на 180%, затем получается небольшой спад с минимумом при растяжении на 220%, с последующим повышением и спадом. Данные на кривой фиг. 1 находятся в полном согласии с результатом (3), где приводятся изменения второго момента растянутого ПММА в зависимости от степени растяжения. Эти результаты показывают, что при растяжении ПММА в направлении оси  $Z$  в начальной стадии увеличиваются межмолекулярные взаимодействия, затем при растяжении на 220% происходит его уменьшение. Дальнейшее растяжение снова приводит к увеличению межмолекулярных связей с ее дальнейшим уменьшением. Измеряя скорость звука по формулам (10) и (11), мы получаем коэффициенты Пуассона  $\nu_{xy}$ ,  $\nu_{xz}$  и  $\nu_{zx}$ . Эти данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

	0	70%	160%	180%	220%	245%	260%	320%
$\nu_{xy}$	0,39	0,405	0,375	0,573	0,372	0,437	0,535	0,510
$\nu_{xz}$	0,39	0,288	0,313	0,215	0,321	0,274	0,163	0,197
$\nu_{zx}$	0,39	0,356	0,362	0,341	0,371	0,332	0,242	0,289

Мы одновременно измеряли коэффициент линейного расширения  $\alpha_z$  в зависимости от степени растяжения для образцов, вытянутых в направлении оси  $Z$ . Кривая этой зависимости приведена на фиг. 2. С увеличением степени растяжения до 180% коэффициент теплового расширения уменьшается. Затем  $\alpha_z$  увеличивается, и там, где для модуля Юнга получен небольшой спад, значение  $\alpha_z$  проходит через максимум. Этот результат также свидетельствует об увеличении в начале межмолекулярных связей, с дальнейшим его уменьшением.

так как для одного и того же вещества величина  $\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta t}$  будет

тем больше, чем меньше силы Ван-дер-Ваальса (например, увеличение  $\alpha$  с температурой для всех твердых тел).

Имея в виду, что ПММА является полярным полимером, мы решили одновременно измерить электрические характеристики исследуемых нами образцов. Диэлектрические потери и электрическое сопротивление также могут характеризовать структурные изменения при растяжении. На фиг. 3 приведены значения тангенса угла потерь от степени растяжения для различных частот. На этих кривых, особенно в области малых частот, виден заметный максимум  $\operatorname{tg} \delta$  в области растяжения около 180% и минимум в области 220%.

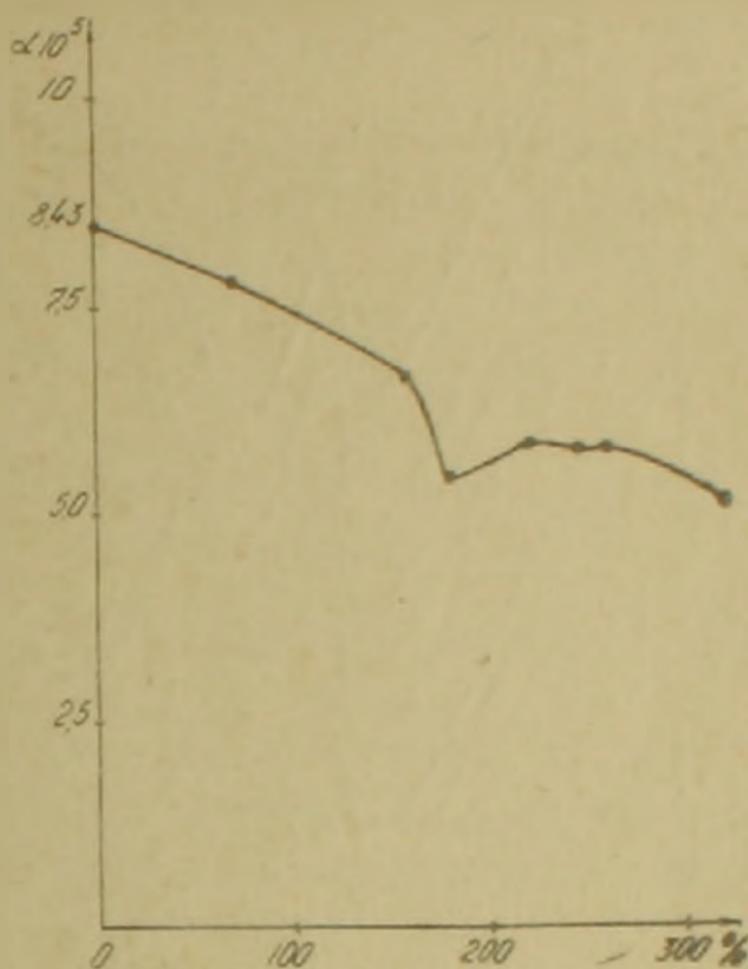
Этот результат очень важен. Он указывает на увеличение дипольного момента растянутого ПММА при растяжении на 180% и его уменьшение при растяжении на 220%. Увеличение дипольного момента приводит к изменению межмолекулярных сил, наблюдаемых нами при измерениях модуля Юнга  $E_2$  и коэффициента температурного расширения  $\alpha_2$ .

Как известно, с увеличением полярности уменьшается электрическое сопротивление полимера, и наоборот. Результат измерения сопротивления на фиг. 4 показывает, что в точке растяжения на 220% дипольный момент ( $\mu$ ) боковых цепочек ПММА уменьшается и, следовательно, сопротивление полимера в этой части кривой увеличивается.

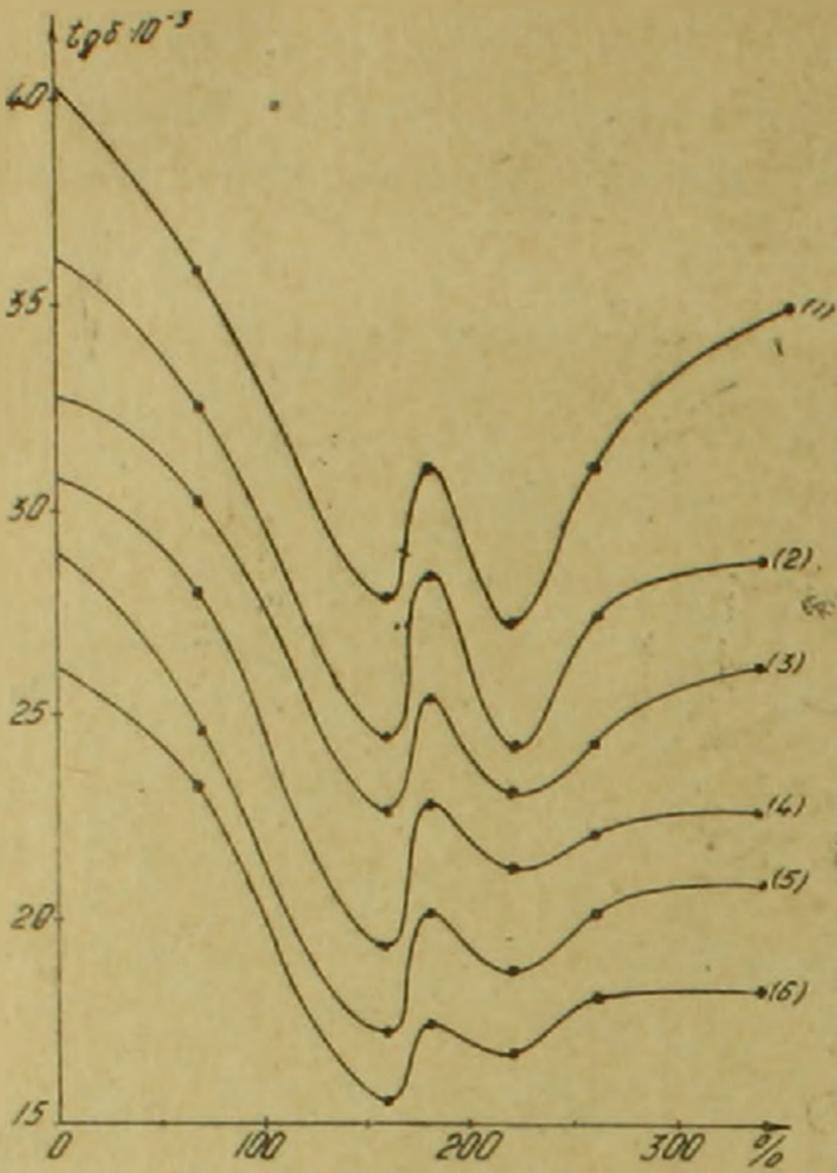
Если обычно для неполярных, особенно для кристаллизирующих полимеров (полиэтилен, политетрафторэтилен) с растяжением монотонно растет как модуль Юнга, так и второй момент ( $\mu^2$ ), то для ПММА наблюдается специфичность в изменении этих величин.

Результаты нашей работы указывают на сложный механизм, происходящий в ПММА при растяжении. Исследования, проведенные нами в этой работе, говорят о своеобразном изменении дипольного момента полярной группы ПММА при растяжении. Одновременно с изменением  $\mu$  изменяются все величины, характеризующие межмолекулярные взаимодействия.

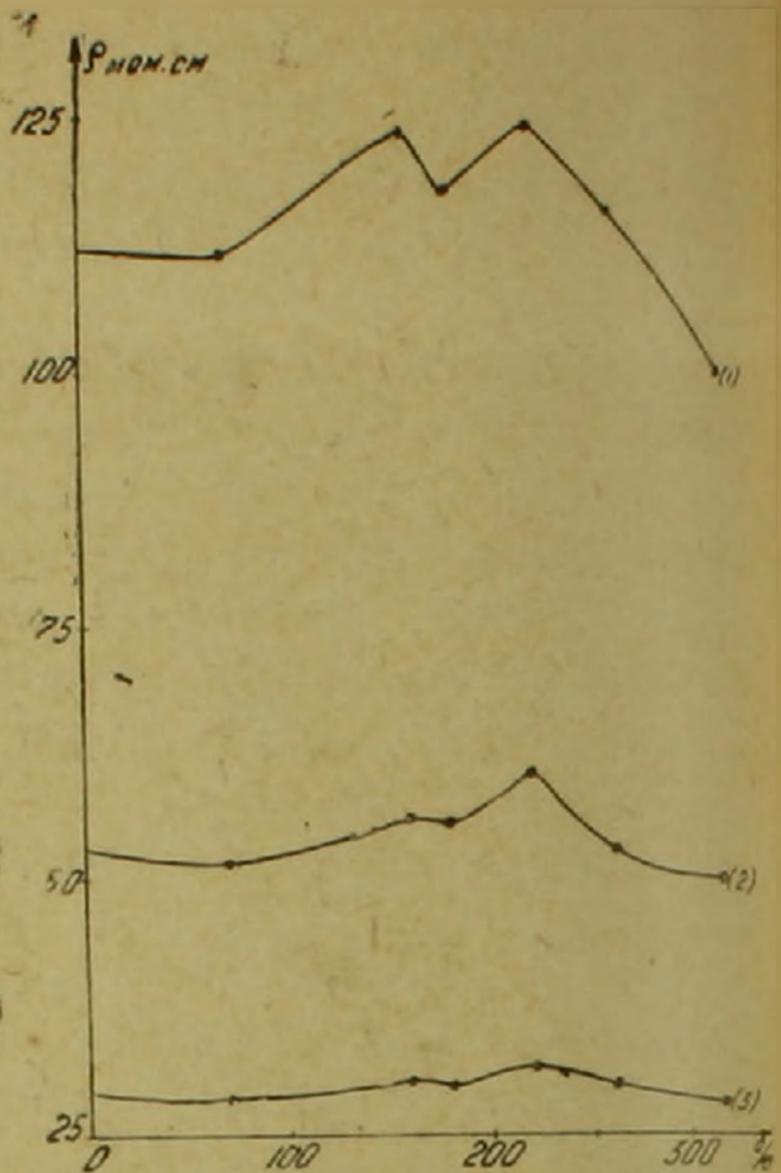
Однако эта корреляция нарушается при больших растяжениях, когда, как известно (<sup>6</sup>), имеет место разрыв химических связей в макромолекулах.



Фиг. 2. Зависимость коэффициента температурного расширения  $\alpha_2$  от степени растяжения.



Фиг. 3. Зависимость  $\lg \delta$  для разных частот от степени растяжения. (1) —  $2 \cdot 10^5$  гц, (2) —  $5 \cdot 10^5$  гц, (3) —  $10^6$  гц, (4) —  $3 \cdot 10^6$  гц, (5) —  $7,5 \cdot 10^6$  гц, (6) —  $2 \cdot 10^7$  гц.



Фиг. 4. Зависимость  $\rho$  для разных частот от степени растяжения (1) —  $2 \cdot 10^5$  гц, (2) —  $5 \cdot 10^5$  гц, (3) —  $10^6$  гц.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность В. Аракелян, С. Мардарян и Л. Мовсисяну за помощь при выполнении данной работы.

ЦНИ физико-техническая лаборатория  
Академии наук Армянской ССР

Ն. Մ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Հայկական ՍՍՏ ԳԱ ԲԳՐԱԿԻԳ-ԱՆՊՈՒՄ, Խ. Բ. ՓԱՉԱԶՅԱՆ,  
Ն. Ա. ՆԱԼԲԱՆԻՅԱՆ և Հ. Ա. ԱՀԱՐՈՆՅԱՆ

**Զգված պոլիմերի մեքակրիլատի ֆիզիկական հատկությունները**

Տվյալ աշխատանքում ուսումնասիրվել է ձգված պոլիմերի մեքակրիլատի ֆիզիկական հատկությունները:

Զափվել են՝ ՅուՆգի մոդուլը՝  $E_2$  (զժ. 1), Պուասոնի գործակիցները՝  $\nu_{xy}$ ,  $\nu_{xz}$ ,  $\nu_{yz}$  (աղյուսակ 1), ջերմային ընդարձակման գործակիցը՝  $\alpha_2$  (զժ. 2), դիէլեկտրիկ կորուստների անկյան տանգենսը՝  $\lg \delta$  (զժ. 3) և ծավալային դիմադրությունը՝  $\rho$  (զժ. 4) կախված ձգման աստիճանից:

**Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Չ Ա Ն Ի Թ Ի Յ Ո Ւ Ն**

<sup>1</sup> Л. Ландау и Е. Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1944.  
<sup>2</sup> В. А. Красильников, Звуковые и ультразвуковые волны, Физматгиз, 1960. <sup>3</sup> Н. М. Кочарян, А. П. Пикалов, в печати. <sup>4</sup> К. Ямагата и С. Хирото, Журнал прикладной физики (Оё буцури), том 30, № 4, стр. 361—267, 1962 (Япония). <sup>5</sup> Т. Тюдзе и К. Судзуки, Физические исследования, Бусейрон Кэнкю, II полугодие, т. 10, № 3, стр. 159—164, сент. 1961 (Япония). <sup>6</sup> С. А. Журков и С. А. Абасов, „Высокомолекулярные соединения“, III, № 2, 450—455, 1961.