

ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

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

Термоупругие свойства растянутого полиметилметакрилата

(Представлено 20/XI 1965)

В настоящей работе установлена связь между упругими свойствами растянутого ПММА и его термодинамическими свойствами.

Как было показано (¹) компоненты деформации при всестороннем сжатии одноосного растянутого полимера выражаются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} U_{xx} &= -\frac{P}{E_x} \left(1 - \sigma_{xy} - \sigma_{zx} \frac{E_x}{E_z} \right), \\ U_{yy} &= -\frac{P}{E_y} \left(1 - \sigma_{xy} - \sigma_{zx} \frac{E_x}{E_z} \right), \\ U_{zz} &= -\frac{P}{E_z} (1 - 2\sigma_{zx}), \end{aligned} \quad (1)$$

где P — гидравлическое давление, E_z — модуль Юнга в направлении растяжения, $E_x = E_y$ — модули Юнга в направлении осей X и Y , перпендикулярных направлению растяжения, σ_{xy} , σ_{zx} — коэффициенты Пуассона.

Как известно, эта сумма компонент деформации представляет собою [²]

$$U_{xx} + U_{yy} + U_{zz} = -\frac{P}{K}, \quad (2)$$

где K — объемный модуль сжатия.

Из (1) и (2) получаем

$$K = \frac{E_x \cdot E_z}{2 E_z (1 - \sigma_{xy} - \sigma_{zx}) \frac{E_x}{E_z} + E_x (1 - 2\sigma_{zx})}. \quad (3)$$

Рассмотрим величины линейной сжимаемости для одноосно растянутых полимеров. Как известно, под линейной сжимаемостью подразумеваются относительные сокращения длины в направлении осей X , Y , Z под действием единичного давления.

Из (1) мы имеем

$$\beta_x = \frac{1 - \sigma_{xy} - \sigma_{zx} \frac{E_x}{E_z}}{E_x}, \quad \beta_y = \frac{1 - \sigma_{xy} - \sigma_{zx} \frac{E_x}{E_z}}{E_y},$$

$$\beta_z = \frac{1 - 2\sigma_{zx}}{E_z}.$$
(4)

Сумма $\beta_x + \beta_y + \beta_z = \beta_0$ представляет собою объемную сжимаемость, причем $\beta_0 = \frac{1}{K}$.

Обратные величины линейной сжимаемости будут модулями линейной сжимаемости, причем

$$K_x = \frac{1}{\beta_x}, \quad K_y = \frac{1}{\beta_y}, \quad K_z = \frac{1}{\beta_z}.$$
(5)

Наши эксперименты показывают, что существует простая зависимость между линейными сжимаемостями (или модулями линейной сжимаемости) и линейными коэффициентами теплового расширения растянутого полиметилметакрилата.

Исследованию подвергался ПММА с средним молекулярным весом $3 \cdot 10^6$, полученный в нашей лаборатории. Свежеперегнанный метилметакрилат (1000 г) и динитрил азоизомасляной кислоты (инициатор) (0,5 г) помещают в ампулу емкостью 1900—2000 мл ($\varnothing$ 45—47 мм, дл. 650—700 мм), охлаждают смесью льда с солью и запаивают под вакуумом. Затем ампулы помещают в водяной термостат и выдерживают при 50—60°. Смесью полимеризуется примерно в течение 50—60 часов в прозрачный твердый блок.

Растяжение производилось с помощью видоизмененной разрывной машины типа РМН-60 при температуре 120° со скоростью 4 мм/мин. Растяжение было высокоэластичным. После охлаждения, из растянутых полимеров изготавливались цилиндрические образцы в направлениях оси Z и X (Y). Высота цилиндров колебалась в пределах 15—20 мм, диаметр 4—6 мм. Кроме того, были изготовлены кубики из ПММА со сторонами 10 мм.

Для определения K , а также β_x , β_y и β_z необходимо знать величины $E_x = E_y$, E_z и σ_{xy} , σ_{zx} . Эти четыре величины мы находим из четырех уравнений, полученных измерением скорости распространения звука в безграничных средах и в тонких стержнях.

В работе (1) было показано, что скорости распространения волн в одноосных растянутых полимерах для безграничной среды равны

$$C_x = C_y = \sqrt{\frac{E_x (E_z - \sigma_{zx}^2 E_x)}{\rho (1 + \sigma_{xy}) (E_z - 2 E_x \sigma_{zx}^2 - \sigma_{xy} E_z)}}.$$
(6)

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

В тонких стержнях скорости будут равны:

$$C_x = C_y = \sqrt{\frac{E_x}{\rho}}, \quad C_z = \sqrt{\frac{E_z}{\rho}}. \quad (7)$$

Скорости $C_x = C_y$ и C_z определялись в кубиках, вырезанных из растянутого полиметилметакрилата, при условии $d \gg \lambda$.

Определяя скорость в направлении растяжения мы находим C_z . Аналогично мы находим $C_x \cdot C_z$ и C_x (скорости в тонких стержнях, для которых $d \ll \lambda$) мы находим измеряя скорость распространения звука в тонких стержнях в направлении растяжения и перпендикулярном направлении.

В табл. 1 приводятся данные, полученные путем измерения скоростей звука.

Таблица 1

% растяжения	0	75	110	135	170	215	240	275
$E_x \cdot 10^{10}$	4,96	5,64	5,70	5,70	5,63	5,36	5,10	4,70
$E_z \cdot 10^{10}$	4,96	5,17	5,3	5,43	5,58	5,83	5,93	6,20

Значения коэффициентов Пуассона приведены в табл. 2.

Таблица 2

% растяжения	0	75	110	135	170	215	240	275
σ_{zx}	0,365	0,373	0,380	0,383	0,391	0,391	0,389	0,385
σ_{xy}	0,365	0,268	0,240	0,227	0,213	0,274	0,329	0,396
σ_{xz}	0,365	0,406	0,408	0,402	0,395	0,358	0,334	0,300

Мы проводили также измерения линейных расширений в зависимости от степени растяжения в направлении осей Z и $X(Y)$. В табл. 3 приводятся значения α_z и α_x — коэффициентов теплового расширения в направлении растяжения и перпендикулярном направлении. Как известно для одноосного растянутого полимера, коэффициент объемного расширения $\alpha_0 = \alpha_z + 2\alpha_x$.

Таблица 3

% растяжения	0	75	110	135	170	215	240	275
$\alpha_z \cdot 10^{-5}$	8,94	7,73	7,30	—	6,24	6,0	4,74	4,64
$\alpha_x \cdot 10^{-5}$	8,94	9,42	9,69	—	10,20	10,25	10,7	10,37
$\alpha_0 \cdot 10^{-5}$	26,8	26,57	26,68	—	26,64	26,3	26,14	25,38

Из этой таблицы видно, что с растяжением α_z заметно уменьшается, а α_x растет, но величина объемного теплового расширения $\alpha_0 = \alpha_z + 2\alpha_x$ в пределах ошибок измерений остается постоянной.

Приведем также значения линейных сжимаемостей (табл. 4).

Таблица 4

°/о растяжения	0	75	110	135	170	215	240	275
$\beta_z \cdot 10^3$	5,45	4,93	4,53	4,31	3,85	3,73	3,75	3,40
$\beta_x \cdot 10^3$	5,45	5,8	6,17	6,5	6,55	6,9	6,6	6,47
$\beta_0 \cdot 10^3$	16,35	16,53	16,87	16,31	17,75	17,53	16,95	16,36

Здесь так же, как и при тепловом расширении в направлении растяжения β_z заметно уменьшается, а β_x слабо растет. Объемная сжимаемость, равная

$$\beta_0 = \beta_z + 2\beta_x \quad (8)$$

остается в пределах ошибок измерений постоянной величиной.

Из сопоставлений табл. 3 и 4 мы приходим к следующему выводу: коэффициенты линейного расширения в направлении растяжения α_z и перпендикулярных направлениях α_x прямо пропорциональны соответствующим значениям линейных сжатий β_z и β_x :

$$\frac{\alpha_z}{\beta_z} = \frac{\alpha_x}{\beta_x} = A. \quad (9)$$

Коэффициент A должен зависеть от условий растяжений и от температуры.

Из (9) получим:

$$\alpha_z = A\beta_z, \quad \alpha_x = A\beta_x. \quad (10)$$

Подставляя значения β_z и β_x из уравнения (10) в уравнение (8) имеем:

$$\beta_0 = \frac{1}{A} (\alpha_z + 2\alpha_x). \quad (11)$$

Из табл. 3 видно, что величина $\alpha_0 = \alpha_z + 2\alpha_x$ остается постоянной. Из уравнения (11) следует, что величина $\beta_0 = \beta_z + 2\beta_x$ должна оставаться постоянной, что и наблюдается нами на опыте (табл. 4).

Из наших экспериментов следует также и другой вывод. Как известно из термодинамики, разность удельных теплоемкостей для любого тела можно написать в виде

$$C_p - C_v = \frac{v\alpha_0^2 T}{\beta_0}, \quad (12)$$

где v — удельный объем, T — абсолютная температура.

Так как при одной и той же температуре α_0 и β_0 остаются постоянными, а удельный объем v практически не меняется с растяжением, то, следовательно, разность теплоемкостей в выражении (12) почти не меняется с растяжением. Как известно ⁽²⁾ с увеличением растяжения теплоемкость C_p слабо уменьшается. Теплоемкость C_v

при той же температуре можно найти вычитывая из C_p одну и ту же величину $\frac{v\alpha_0^2 T}{\beta_0}$.

ЦНИИ Физико-техническая лаборатория
Академии наук Армянской ССР

Ե. Մ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Հայկական ՍՍՌ ԳԱ քղրակից-աճղամ, Խ. Բ. ՓԱՉԱՋՅԱՆ,
Ե. Ա. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ եւ Ե. Մ. ԴԻՎԱՆՅԱՆ

Ջգված պոլիմեթիլմեթակրիլատի քերմոսոսոճղական հաճկուքյուճճերը

Ներկա աշխատանքում փորձնականորեն կապ է հաստատվում ձգված պոլիմեթիլմեթակրիլատի առաճղական և թերմոդինամիկական հատկությունների միջև: 1—4 աղյուսակներում բերված են ձգված պոլիմեթիլմեթակրիլատի Յունդի մոդուլների (աղյուսակ 1), Պուասսոնի գործակիցների (աղյուսակ 2), ջերմային ընդարձակման գործակիցների (աղյուսակ 3) և գծային սեղմելիությունների (աղյուսակ 4) արժեքները ձգման Z և ձգմանն ուղղահայաց $X(Y)$ ուղղությունների համար:

Համեմատելով 3—4 աղյուսակները, մենք հանգում ենք այն եզրակացության, որ գծային ընդարձակման ջերմային գործակիցների (α_z և α_x) և համապատասխան գծային սեղմելիությունների (β_z և β_x) միջև գոյություն ունի հասարակ կապ (9):

Մեր փորձերից հետևում է նաև, որ $C_p - C_v$ մեծությունը կախված չէ պոլիմեթիլմեթակրիլատի ձգման աստիճանից:

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

¹ Н. М. Кочарян, Х. Б. Пачаджян, Н. А. Налбандян, А. А. Агаджян, ДАН Армянской ССР, т. XL, № 3 (1965). ² Л. Ландау и Е. Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1944.