

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 6

УДК 678.675:678.01:53

ОСОБЕННОСТИ УПРУГОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПОЛИКАПРОАМИДА

В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер

Имеется много работ, посвященных расчету модулей упругости полимерных цепей [1—5, 13] и определению модулей по экспериментальным данным о деформируемости полимеров [6, 7].

Изучение упругости решетки полимерных кристаллов позволяет объяснить ряд механических свойств полимеров, а также оценить ресурсы их прочности, т. е. теоретическую прочность полимеров. Сведения о модулях упругости позволяют выяснить и конформацию полимерных молекул в кристаллических областях.

При сравнении модулей упругости кристаллических решеток вдоль осей цепных молекул различные полимеры [1—7] можно грубо разделить на две группы: полимеры с высоким модулем упругости ($\sim 20 \cdot 10^3 \text{ кГ/мм}^2$) — полиэтилен, поливиниловый спирт и др. и со значительно меньшим модулем ($\sim (2-8) \cdot 10^3 \text{ кГ/мм}^2$) — полипропилен, полиоксиметилен и др.

Полимеры, имеющие высокий модуль упругости решетки, содержат в кристаллах полностью выпрямленные цепи. Для полимеров же с низким модулем характерны спиральные формы молекул или молекулы с изгибами.

Исключением оставался поликапроамид, для которого считалось, что его полимерная цепь в кристалле представляет плоский зигзаг [8, 9]. Однако, измеренный экспериментально модуль упругости оказался примерно на порядок ниже ожидаемого [7].

В данной работе выяснены причины снижения модуля упругости для кристаллической решетки поликапроамида.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили ориентированные волокна и пленки капрона. Модуль упругости кристаллитов определяли с помощью рентгенодифракционных измерений при нагружении образцов вдоль оси ориентации полимера. Рентгенодифракционные исследования проводили на установке УРС-50 И со сцинтилляционной регистрацией и использованием характеристического излучения меди CuK_α .

Модуль упругости кристаллической решетки E рассчитывали из соотношения

$$E = \Delta\sigma / \Delta\varepsilon,$$

где σ — напряжение на кристаллитах; ε — относительное растяжение решетки.

Напряжение σ на кристаллитах при нагружении ориентированных полимеров вдоль оси ориентации принимали согласно работам [6, 7] равным среднему напряжению, приложенному к образцу.

Для измерения относительной деформации кристаллической решетки использовали угловые сдвиги рефлексов рентгенодифракционной картины при нагружении образца. В нашем случае относительную деформацию кристаллитов ориентированного поликарбоната вдоль оси цепей измеряли по сдвигу меридиональных рефлексов. Связь между растяжением решетки и сдвигом рефлексов выражали соотношением, получающимся дифференцированием уравнения Вульфа — Бретта

$$\varepsilon = \Delta d / d = -\Delta\theta / \operatorname{tg} \theta, \quad (2)$$

где d — межплоскостное расстояние (Δd — его изменение); θ — угол Вульфа — Брегга, отвечающий середине контура рефлекса ($\Delta\theta$ — смещение рефлекса).

Ниже приведена схема строения решетки и формы поликаапролактама в плоскости, параллельной осям полимерных молекул [9—12]. Водородные мостики образуют плоскости $A - A$, максимум отражения от системы которых лежит при ~ 10 и 20° и т. д.; рефлексы [020], [040], соответственно. Ближайшие идентичные углеродные атомы с периодом идентичности $2,54 \text{ \AA}$ образуют плоскости отражения, дающие максимум дифракции под углом $\sim 75^\circ$ (плоскости $C - C$ на схеме).

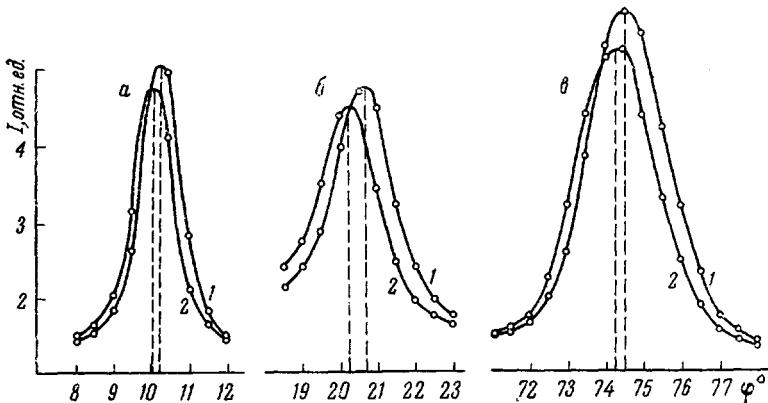
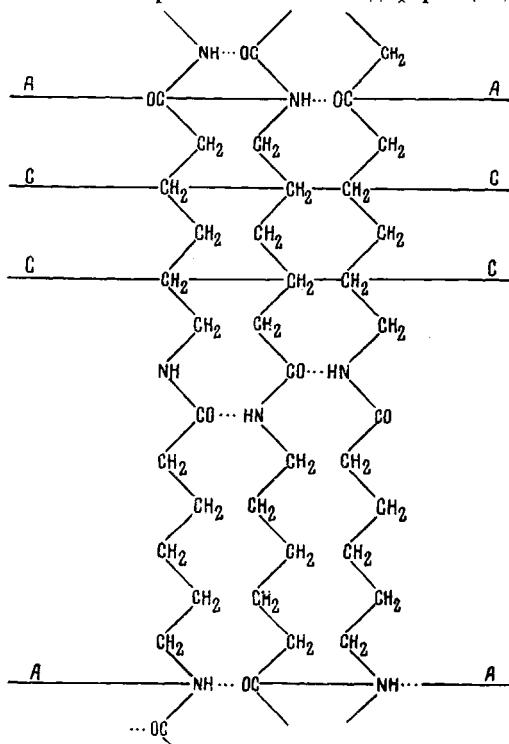


Рис. 1. Угловые зависимости интенсивности дифракции для меридиональных рефлексов: *a* — [020], *b* — [040] и *c* — [070]:

1 — до нагружения и после разгрузки; 2 — под нагрузкой $\sigma = 55 \text{ кГ/мм}^2$

При нагружении ориентированных образцов капрона вдоль оси ориентации, по положению максимумов дифракции от рефлексов [020] и [040] можно следить за расстоянием между плоскостями $A - A$, т. е. за расстоянием между концами мономерного звена полимерной цепи. Относительная деформация расстояний между плоскостями $A - A$ будет равна относительной деформации всего кристаллита вдоль осей цепей.

По положению максимума дифракции от плоскостей, образованных плоскостями $C - C$, можно следить за расстоянием между ближайшими идентичными атомами углерода при нагружении полимера. Относительная деформация, рассчитанная по сме-



щению этого максимума дифракции, будет равна относительному изменению расстояний между ближайшими идентичными атомами углерода.

Образец из ориентированных пленок или волокон закрепляли в специальном устройстве, позволяющем нагружать образец и измерять приложенные к нему напряжения. Непосредственно в станочке для нагружения образец помещали на гoniометр так, чтобы ось ориентации образца лежала в плоскости, параллельной плоскости скольжения счетчика. Образец ориентировали относительно пучка таким образом, чтобы угол между первичным пучком и осью ориентации образца был равен половине угла, под которым наблюдался максимум дифракции, и измеряли угловое распределение интенсивности дифракции меридиональных рефлексов. Затем образец нагружали напряжением σ и измерения повторяли.

На рис. 1 определены распределения интенсивности дифракции для меридиональных рефлексов. Смещения максимумов дифракции при нагружении в сторону меньших углов вызваны увеличением межплоскостных расстояний. При снятии нагрузки кривые возвращаются к исходным. Как видно из рис. 1, эти смещения незначительны по величине, поэтому для большей точности проводили большое число измерений и результаты усредняли.

По сдвигам максимумов дифракции от рефлексов [020] и [040] при нагружении рассчитывали относительные деформации расстояний между плоскостями А—А (см. схему), проходящими через водородные мостики. Эти результаты приведены на рис. 2 (кривая 2). Точки различной формы соответствуют результатам, рассчитанным из разных порядков отражения. Видно, что они хорошо ложатся на одну кривую, что подтверждает надежность измерений. Из сдвига максимума дифракции от рефлекса [070], расположенного под углом $\sim 75^\circ$ (рис. 1, 8), вычисляли относительные деформации расстояний между плоскостями (плоскости С—С на схеме), образованными ближайшими идентичными атомами углерода.

Обсуждение результатов

Кривая 1 рис. 2 отражает зависимость относительной деформации от напряжения для расстояний между ближайшими идентичными атомами углерода в цепи поликапроамида, откуда следует, что эта зависимость линейная. Из величины, обратной наклону, получаем модуль упругости E , который оказался у нас равным $(18-20) \cdot 10^3 \text{ кГ/мм}^2$. Эта величина хорошо согласуется с величиной, теоретически рассчитанной для плоской цепи поликарбоната $20 \cdot 10^3 \text{ кГ/см}^2$ [13]. Это значение модуля упругости близко по величине к модулям упругости для полиэтилена [7] и поливинилового спирта [7], для которых цепи в кристаллах полностью выпрямлены.

Теперь обратимся к кривой 2 (рис. 2), которая отражает зависимость относительной деформации от напряжения для всего кристаллита. Видно, что она явно нелинейна. До напряжений порядка 30 кГ/мм^2 наклон ее почти на порядок превышает наклон первой кривой. Затем наклон ее уменьшается, приближаясь к наклону первой кривой.

Обратимся к схеме. Если ось полимерной цепи полностью выпрямлена [8, 9], то деформация участка цепи между плоскостями А—А будет

набираться только из деформаций ее составляющих отрезков,

и превышение относительной деформации расстояний между плоскостями А—А почти на порядок относительной деформации расстояний между плоскостями С—С должно быть объяснено только аномально большой

деформацией связей. Однако энергия связей близка к энер-

гиям связей и даже превышает ее [8]. Поэтому предположение

об аномальной деформируемости связей может считаться несо-

стоятельным. Тогда остается предположить, что цепь поликапроамида в кристалле не полностью выпрямлена. Поэтому деформация всей

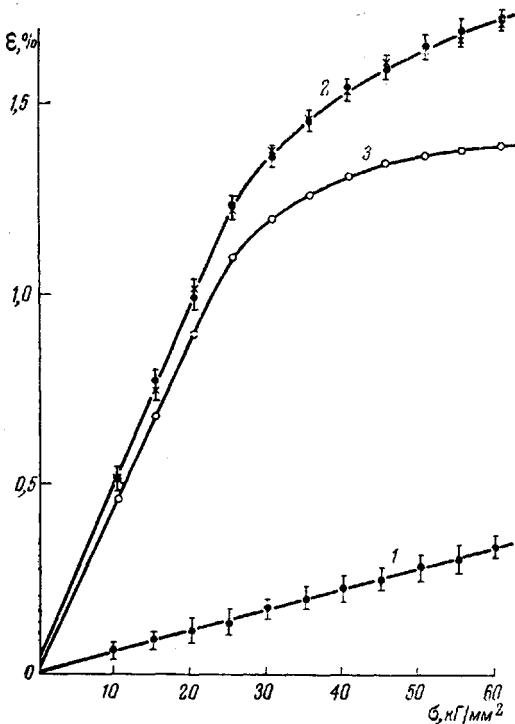


Рис. 2. Относительная деформация межплоскостных расстояний кристаллической решетки капрона при продольном нагружении:

1 — для расстояний между ближайшими идентичными атомами углерода; 2 — для всего кристаллита; 3 — деформация кристаллита за счет распрямления цепей

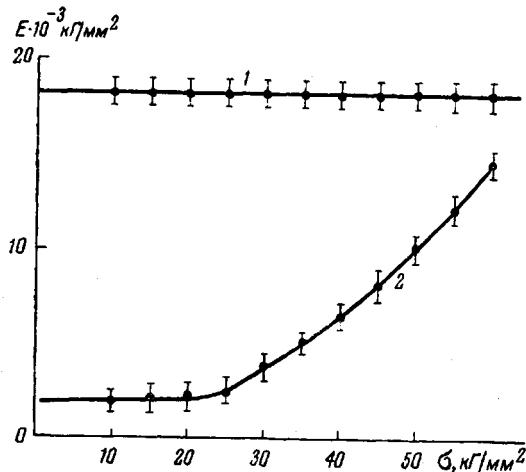


Рис. 3. Влияние растягивающего напряжения на модуль упругости химических связей (1) и кристаллической решетки капрона (2)

гости $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ участков цепи (кривая 1) и модуля упругости всей цепи, находящейся в кристалле (кривая 2). Из рисунка видно, что в пределах напряжений до 60 кГ/мм^2 можно считать модуль упру-

гости будет складываться из деформации $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{C}, \quad \text{C} \text{---} \text{N} \\ | \quad | \\ \text{C} \end{array}$ звеньев со своим модулем упругости, равным $(18 - 20) \cdot 10^3 \text{ кГ/мм}^2$, и из деформации цепи за счет распрямления ее со своим модулем упругости. Получая экспериментально зависимость относительной деформации цепи за счет деформации связей, можно выделить из общей кривой деформации цепи за счет ее распрямления. Эта зависимость показана на рис. 2 (кривая 3). Из рассмотрения кривых 1—3 видно, что вначале, до напряжений $20 - 25 \text{ кГ/мм}^2$, деформация всей цепи определяется в основном ее распрямлением. При напряжении выше 30 кГ/мм^2 деформация цепи за счет распрямления (кривая 3) резко замедляется (по-видимому, цепь полностью выпрямляется), и дальнейшая деформация цепи определяется уже деформацией связей. Из кривой 3 (рис. 2) можно оценить относительное укорочение цепи поликарбамида, находящейся в кристалле, за счет ее искривления. Эта величина оказывается равной $\sim 1,3 - 1,4\%$ и хорошо согласуется с тем, что экспериментально определяемая величина идентичности меньше теоретически рассчитанной на $0,5 - 1,7\%$ [7]. Таким образом, деформация цепи капрона в кристалле при нагружении имеет сложный характер. Из кривой 2 (рис. 2) можно получить зависимость модуля упругости цепи от напряжения $E = \sigma / \epsilon$. На рис. 3 показана зависимость модуля упру-

сти  участков цепи постоянным и равным $(18 - 20) \cdot 10^3 \text{ кГ/мм}^2$.

Модуль упругости всей цепи, расположенной в кристалле, в начале нагружения почти на порядок меньше и равен $2 \cdot 10^3 \text{ кГ/мм}^2$, а затем при дальнейшем нагружении начинает увеличиваться, стремясь к величине модуля упругости для участков .

Следует отметить, что уже незначительное искривление полимерной цепи (при укорочении ее на $\sim 1,3\%$ в нашем случае) почти на порядок снижает модуль упругости цепи. Это позволяет наглядно представить некоторые упругие свойства полимеров. Согласно работам [14, 15] деформация ориентированных аморфнокристаллических полимеров определяется в основном деформацией аморфных прослоек, причем модуль упругости аморфных прослоек [15] на порядок ниже модуля упругости кристаллитов. Естественное искривление полимерных цепей в аморфных прослойках, очевидно, значительно большее, чем в кристаллах поликапроамида, и приводит к малому модулю упругости. При нагружении таких полимеров вдоль оси их ориентации деформация сначала определяется выпрямлением цепей в аморфных прослойках с низким модулем упругости и только после распрямления цепей дальнейшее нагружение будет приводить к значительным деформациям химических связей.

Выводы

Полимерные цепи в кристаллах поликапроамида изогнуты, что и приводит к низким значениям модуля упругости кристаллитов в направлении осей цепей.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
29 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. L. R. A. Treloar, *Polymer*, **1**, 290, 1960.
2. L. R. A. Treloar, *Polymer*, **1**, 95, 1960.
3. T. Shimanouchi, H. Asahina, S. Entomoto, *J. Polymer Sci.*, **59**, 93, 1962.
4. I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae, *J. Polymer Sci.*, **C15**, 75, 1966.
5. К. Е. Перепелкин, Механика полимеров, 1966, 845.
6. U. Sakurada, Y. Nukushina, T. Ito, *J. Polymer Sci.*, **57**, 651, 1962.
7. И. Сакурада, Т. Ито, К. Накамае, Химия и технология полимеров, 1964, № 10, 19.
8. R. B. Corey, L. Pouling, *Proc. Roy. Soc.*, **B141**, 10, 1953.
9. D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. I. Smith, *J. Polymer Sci.*, **17**, 159, 1955.
10. R. Brill, *Z. phys. Chem.*, **B53**, 61, 1942.
11. Ch. Ruscher, I. Schröder, *Faserforsch. und Textiltechn.*, **11**, 4, 1960.
12. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, изд-во «Химия», т. 1, 1965, стр. 463.
13. Г. М. Бартенев, А. А. Валишин, Высокомолек. соед., **A10**, 26, 1968.
14. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, **153**, 303, 1963.
15. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинская, Физика твердого тела, **6**, 3601, 1964.

ELASTICITY OF POLYCAPROAMIDE CRYSTALLINE LATTICE

V. S. Kuksenko, V. A. Ovchinnikov, A. I. Slutsker

Summary

Deformation of polycaproamide crystalline lattice in direction of chain axes caused by drawing loading has been studied. Elasticity modulus of the lattice depends on the applied stress. Nonconstancy of the elasticity modulus and its low values have been attributed to curveness of polyamide macromolecules in the crystall.