

ЛИТЕРАТУРА

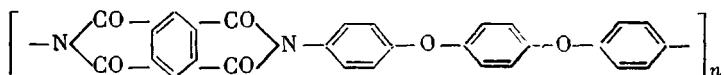
1. Polythene, ed. by A. Renfrew, P. Morgan, N. Y., 1960; Copolymerization, ed. by G. E. Hamm, New-York, London, 1964.
 2. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.
 3. R. D. Burkhardt, N. Zutty, J. Polymer Sci., A1, 1132, 1963.
 4. H. Schroeder, Пат. США 2484530, 1949.
 5. H. Roedel, Пат. США 2497323, 1950.
 6. D. Denison, A. Goldschmidt, Пат. США 2549580, 1951.
 7. A. Goldschmidt, J. Amer. Chem. Soc., 73, 2940, 1951.
 8. E. Sullivan, E. Wise, F. R. Reding, Пат. США 3110705, 1963.
 9. R. M. Adams, F. A. Bovey, J. Polymer Sci., 9, 481, 1952.
 10. А. Л. Гольденберг, М. А. Литвинова, Ф. И. Дунтов, Высокомолек. соед., А9, 2553, 1967.
 11. Ф. И. Дунтов, Б. Л. Ерусланский, Высокомолек. соед., 7, 1075, 1965.
 12. Ф. И. Дунтов, А. Л. Гольденберг, М. А. Литвинова, Б. Л. Ерусланский, Высокомолекл. соед., А9, 1920, 1967.
 13. M. Finegan, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
-

УДК 539(3 + 2):541.64

НЕЛИНЕЙНАЯ УПРУГОСТЬ И СТРУКТУРА ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

M. И. Бессонов, А. П. Рудаков

Настоящая работа является продолжением исследований [1, 2] закономерностей изменения динамического модуля упругости полимеров при их деформировании. В ней излагаются результаты изучения этого эффекта с помощью той же методики для ориентированных полимеров: аморфных — полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПС) и кристаллических — поливинилового спирта (ПВС) и полииамида ПФГ строения



Измерения проводили на ориентированных пленках и моноволокнах.

Результаты и их обсуждение

В работе [2] показано, что для изотропных твердых полимеров абсолютное значение динамического модуля упругости E в области малых деформаций растяжения ε изменяется, как

$$E = E_0 + B\varepsilon, \quad (1)$$

где E_0 — начальное значение модуля (модуль Юнга). B — коэффициент, характеризующий нелинейно-упругий эффект ($B < 0$). Отношение B/E_0 не зависит от температуры и может быть связано с числом γ Грюнайзена. Эффект объясняется ангармонизмом межмолекулярных потенциалов.

При больших деформациях ($\varepsilon \geq 3-4\%$) после перехода через предел вынужденной эластичности, когда устойчивость «межмолекулярной» решетки [3] нарушается, модуль упругости при увеличении деформации возрастает.

Оказалось, что такие же явления наблюдаются и для ориентированных аморфных полимеров. Это видно, например, из рис. 1, где приведена диаграмма растяжения и зависимость $E = E(\varepsilon)$ для образца ПС, предвари-

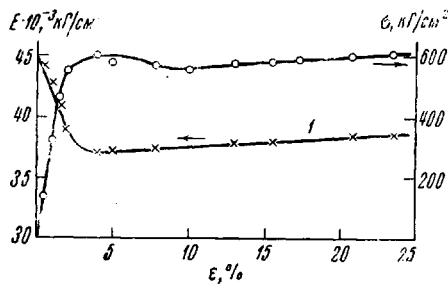


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость модуля упругости от деформации (1) и диаграмма растяжения (2) для ориентированного ПС. Здесь и на рис. 3 и 5 частота — 72 гц, средняя скорость растяжения — 0,01% /сек, 20°

Рис. 2. Зависимость от степени вытяжки начального модуля E_0 (а) и отношения B/E_0 (б) ПС (1) и ПММА (2); частота — 72 гц, 20°

Рис. 3. Зависимость модуля упругости от деформации для высокоориентированных волокон ПВС (2), ПФГ (3) и ориентированной ($\lambda = 12$) пленки ПВС (1)

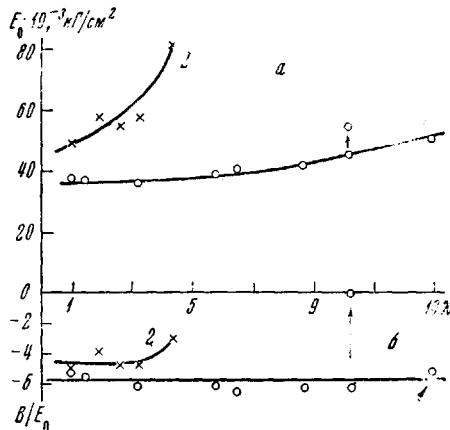


Рис. 2

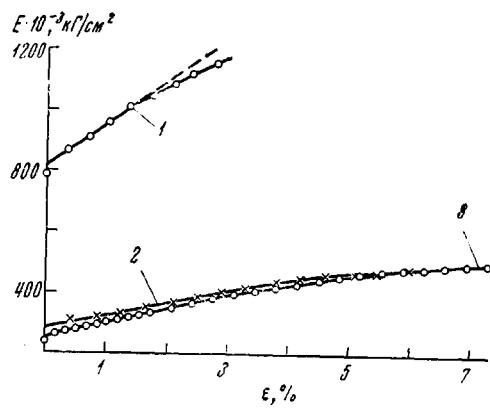


Рис. 3

тельно вытянутого до степени $\lambda = 10,2$ при 150°. При малых деформациях модуль упругости линейно уменьшается с увеличением ϵ (начальное значение модуля $E_0 = 45 \cdot 10^3$ кг/см², коэффициент $B = -2,8 \cdot 10^5$ кг/см², отношение $B/E_0 = -6,2$). Это отношение сохраняется для ПС практически постоянным в широком диапазоне вытяжек (рис. 2). Весьма мало меняется при этом и E_0 . Для ПММА также $B/E_0 < 0$ и практически постоянно, однако модуль E_0 возрастает с увеличением ϵ сильнее, чем для ПС (рис. 2) *.

Приведенные данные позволяют утверждать, что в результате ориентационной вытяжки аморфных полимеров возникает структура, упругие свойства которой продолжают, как и в изотропном состоянии, определяться исключительно межмолекулярными силами, а нелинейные упругие эффекты — их ангармонизмом. Это связано, очевидно, с тем, что в данном случае отсутствует такой мощный фактор фиксации ориентации цепей, как кристаллизация. Средняя степень ориентации звеньев макромолекул даже после значительных вытяжек невелика (не более 30° относительно оси вытяжки [4]); естественно, что вклад «химических» взаимодействий

* Существенные изменения этих параметров наблюдаются только после значительной «холодной» вытяжки, например после растяжения образца ПС с $\lambda = 10,2$ на $\approx 40\%$ при 20° (новые значения E_0 и B/E_0 указаны стрелками на рис. 2). Интересно, что после холода вытяжки значительная доля вынужденно-эластической деформации оказывается обратимой, хотя температура опыта много ниже температуры стеклования. Для упомянутого образца ПС начальная длина $l_0 = 24$ мм, после холода вытяжки $l = 34$ мм, после разгрузки длина немедленно начинала релаксировать и через 1 час при 20° стала равной 30 мм.

в макроскопический модуль упругости оказывается практически неощущимым.

Совершенно другая картина наблюдается для ориентированных кристаллизующихся полимеров. Одновременно с общим резким возрастанием модуля упругости по отношению к изотропному состоянию качественно изменяется характер зависимости $E = E(\varepsilon)$. Модуль упругости при деформировании возрастает, и весьма значительно. Как видно из рис. 3, при деформации $\varepsilon \approx 2\%$ модуль может возрастать на 30—35%, а при предельных деформациях — в 1,5—2 раза по отношению к начальному его значе-

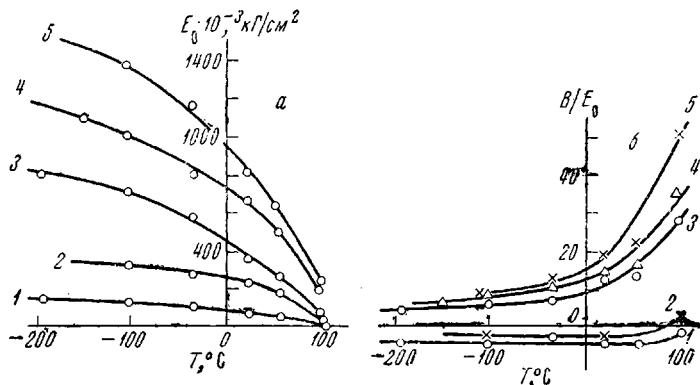


Рис. 4. Зависимости от температуры модуля Юнга (а) и отношения B/E_0 (б) для пленок ПВС. Частота — 72 гц; степени вытяжки: 1 (1), 3 (2), 7,5 (3), 10,4 (4), 12 (5)

нию. Учет этого эффекта может, по-видимому, иметь практическое значение, например при расчете работы корда в шине. Начальный участок зависимости $E = E(\varepsilon)$ для ориентированных кристаллических полимеров также можно описать соотношением (1), где уже $B > 0$.

Чтобы проанализировать этот эффект, обратимся к сводным данным для ПВС (такого же типа результаты были получены и для ориентированного полимера ПФГ). На рис. 4 приведены температурные зависимости E_0 и B/E_0 в интервале 100—190° для образцов ПВС, степень вытяжки которых варьировалась от $\lambda = 1$ до 12. Прежде всего видно, что вытяжка приводит к существенному (в данном интервале вытяжек — к десятикратному) возрастанию E_0 . Необычайно большими оказываются и абсолютные значения E_0 . Для образца с $\lambda = 12$ $E_0 = 815 \cdot 10^3 \text{ кГ/см}^2$ при 20° и $\geq 1000 \cdot 10^3 \text{ кГ/см}^2$ при отрицательных температурах. Это выше значений модуля упругости для неорганических стекол и плавленого кварца [5]. Модуль упругости кристаллов ПВС вдоль оси c (и направления вытяжки) по рентгенографическим данным равен $\sim 2000 \cdot 10^3 \text{ кГ/см}^2$ и близок к расчетным значениям модуля упругости плоской зигзагообразной полимерной $-\text{C}-\text{C}-$ цепочки [6, 7]. Очевидно, что высокие экспериментальные значения E_0 обусловлены существенным вкладом в макроскопическую упругость химических взаимодействий (силовых постоянных, связанных с деформацией валентных углов и связей).

По зависимостям $E = E_0(T)$ на рис. 4, а это можно показать численным расчетом. Известно [6, 8, 9], что многие свойства ориентированных кристаллических полимеров хорошо согласуются с последовательной моделью их строения, согласно которой кристаллические и аморфные участки чередуются и в механическом смысле связаны практически только вдоль оси ориентации. Будем считать, что модуль кристаллитов ПВС $E_k = 2200 \cdot 10^3 \text{ кГ/см}^2$ (по данным работы [8]) и не зависит от температуры. Модуль упругости аморфной части E_a будем считать равным измеренному значению E_0 для изотропного ПВС ($\lambda = 1$). В этом случае температурная за-

висимость модуля $E_{0\lambda} = E_{0\lambda}(T)$ для всех $\lambda \neq 1$ будет связана только с соответствующими изменениями модуля аморфных участков $E_a = E_a(T) = E_{01}(T)$. Имеющихся данных и предложений достаточно, чтобы рассчитать для любой температуры и вытяжки степень кристалличности C (относительную долю длины кристаллических участков) по формуле

$$C = \frac{1 - E_a(T)/E_{0\lambda}(T)}{1 - E_a(T)/E_k} \cdot 100\% \quad (2)$$

В таблице приведены результаты расчета.

Степень кристалличности ПВС, рассчитанная по уравнению (2)

λ	Концентрация (%) при температуре, °С						$C_{ср.}$, %
	90	50	20	-50	-100	-150	
1	0	0	0	0	0	0	0
3	69	70	71	64	62	61	66 ± 4
7,5	83	82	80	84	85	86	83 ± 2
10,4	91	91	91	91	92	92	$91 \pm 0,3$
12,0	94	93	94	95	97	96	95 ± 1

То обстоятельство, что при каждой данной степени вытяжки значение C остается практически постоянным при всех температурах, хотя $E_{0\lambda}$ изменяется во много раз, позволяет утверждать, что модель и предположения, лежащие в основе расчета, верны. Кристаллические и аморфные участки «включены» последовательно, удельная доля кристаллических участков с увеличением степени вытяжки возрастает, макроскопический модуль Юнга определяется как межмолекулярными взаимодействиями, так и (в отличие от аморфных ориентированных полимеров), химическими взаимодействиями. Вклад последних определяется степенью кристалличности*.

Как видно из рис. 4, б, характеристики нелинейно-упругих эффектов для ориентированного ПВС также существенно отличаются от таких для ориентированных аморфных полимеров. Отношение B/E_0 при постоянной температуре с увеличением степени вытяжки меняет знак и достигает при $T > 0^\circ$ весьма высоких абсолютных значений (ср. с рис. 2). При высоких степенях вытяжки B/E_0 зависит от температуры. При весьма низких температурах это отношение приближается независимо от степени вытяжки к постоянному значению $B/E_0 \sim +4$.

Рассмотрим, с чем могут быть связаны для высокоориентированного кристаллического ПВС положительный знак нелинейно-упругого эффекта и высокие абсолютные значения B/E_0 .

Возрастания макроскопического модуля упругости можно ожидать, например, за счет деформации ориентированных в направлении вытяжки цепей в кристаллитах. Этот эффект следует уже из теоретических формул для модуля упругости полимерных цепочек. Формула Трелоара [7] для модуля плоской зигзагообразной цепи типа полиэтилена и ПВС

$$E = \frac{l}{A} \cdot \frac{\cos \theta}{[\cos^2 \theta/k_1 + \sin^2 \theta/4k_p]} ,$$

где A — поперечное сечение цепи, l — длина С—С-связи, θ — угол между связью и осью c , k_1 и k_p — силовые постоянные, легко преобразуется для

* Нужно, конечно, иметь в виду, что без предварительных прямых сопоставлений величину C в таблице (хотя численные значения ее вполне разумны) не следует отождествлять со степенью кристалличности, определяемой другими методами.

области малых деформаций в выражение

$$E = E_0 (1 + 2\epsilon) \quad (3)$$

По форме оно вполне аналогично уравнению (1) с отношением $B/E_0 = +2$. Если считать, что модуль упругости кристаллитов ПВС изменяется согласно (3), а их деформация равна макроскопической, то даже в этом случае предполагаемое изменение модуля системы оказывается много меньше наблюдаемого эффекта (рис. 5, a, кривые 2 и 1). Если же учесть, что в действительности деформации кристаллитов всегда существенно меньше макроскопических [6, 8], то связать наблюдаемые явления с нелинейной упругостью кристаллической фазы оказывается еще труднее.

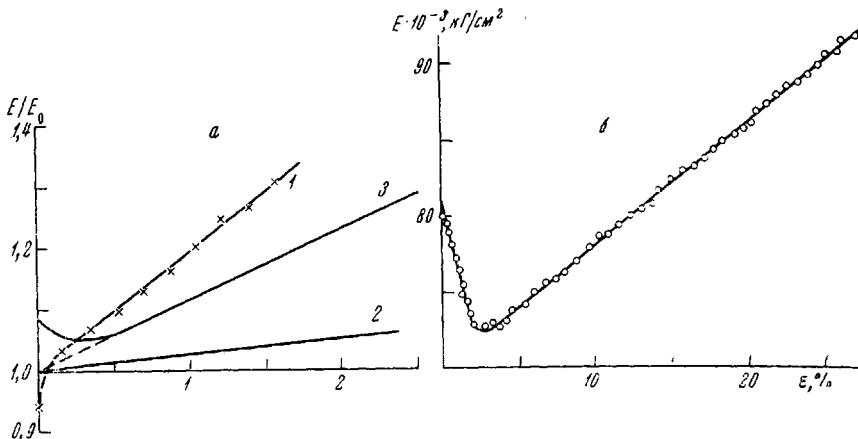


Рис. 5. a — Относительные изменения модуля упругости ориентированного ($\lambda = 12$, $C = 95\%$) ПВС при растяжении: 1 — эксперимент, 2 — расчет по уравнению (3), 3 — расчет с использованием данных рис. 5, б; б — зависимость модуля упругости от деформации для изотропного ПВС

Очевидно, что зависимость $E = E(\epsilon)$ в отличие от чисто гуковской упругости связана практически только с аморфными участками и следующим образом. При больших значениях C в связи с тем, что жесткость кристаллитов существенно выше жесткости аморфных участков, относительная деформация последних всегда существенно больше относительной деформации всего образца. Однако при больших относительных деформациях модуль упругости изотропных [1, 2] и ориентированных аморфных полимеров (рис. 1) возрастает. Очевидно, что этот эффект также приведет к возрастанию (тем более выраженному при малых деформациях образца, чем выше значение C) макроскопического модуля. Будем считать, что полный ход зависимости $E = E(\epsilon)$ для аморфных участков в ориентированном ПВС такой же, как для изотропного ПВС (рис. 5, б). Тогда, полагая, что полная деформация складывается из деформаций этих участков, можно по последовательной модели рассчитать для конкретного ориентированного образца с известной C ход изменения модуля при растяжении. Как видно из рис. 5, а (кривые 3 и 1), расчет и опыт становятся существенно более близкими.

Этот результат четко показывает, что изменения модуля упругости при деформировании ориентированных кристаллических полимеров связаны, прежде всего, с аморфными прослойками. Конечно, величина модуля имеет оценочный характер, так как основана на полном отождествлении свойств этих прослоек со свойствами того же полимера в изотропном состоянии, не распространена на всю область температур, не учтено, что свойства прослоек могут зависеть от λ [8] и т. д. Детальный количественный анализ требует прямых данных о свойствах аморфных участков. Вместе с тем видно, что сами экспериментальные зависимости $E = E(\epsilon)$ для раз-

ных полимерных систем могут быть источником такого типа сведений. Так, наши же данные показывают, что свойства аморфных прослоек, по-видимому, близки к таковым для аморфных ориентированных полимеров. Для последних E_0 почти не зависит от степени ориентации. Если бы это же обстоятельство не соблюдалось для прослоек, то расчет величин C не мог бы привести к разумным результатам. Далее, при исследовании зависимости $E = E(\varepsilon)$ для ориентированных кристаллических полимеров мы не наблюдали релаксационных явлений вплоть до предельных деформаций. Отсюда также следует, что вынужденно-эластические деформации аморфных прослоек, как и для ориентированных аморфных полимеров, в значительной мере обратимы.

Пользуясь случаем, хотим поблагодарить А. В. Савицкого, А. А. Лайуса и Л. Н. Коржавина за предоставление образцов ориентированных полимеров.

Выводы

1. Исследованы закономерности изменения динамического модуля нормальной упругости ориентированных аморфных и кристаллических полимеров при их деформировании (растяжении).

2. Показано, что ориентация аморфных полимеров не изменяет характера внутренних взаимодействий, лежащих в основе макроскопической упругости.

3. Модуль Юнга кристаллических ориентированных полимеров зависит от модулей упругости кристаллитов и аморфных участков. Может быть рассчитан по последовательной модели. Нелинейно-упругий эффект обусловлен главным образом аморфной частью.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Физика твердого тела, 10, 3519, 1968.
2. М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Высокомолек. соед., Б13, 509, 1971.
3. Y. Wada, A. Itani, T. Nishi, S. Nagai, J. Polymer Sci., 7, A-2, 201, 1969.
4. Л. А. Лайус. Диссертация, 1965.
5. Ф. Моллиндер, Б. Проктор. Сб. Прочность стекла, под ред. В. А. Степанова, изд-во «Мир», 1969, стр. 216.
6. J. Sacigada, Y. Nakushina, J. Polymer Sci., 57, 651, 1962.
7. L. R. Y. Trelaor, Polymer, 1, 95, 1960.
8. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1969, 432.
9. W. J. Dulmage, L. E. Contois, J. Polymer Sci., 28, 275, 1958.

УДК 539 (2 + 3) : 535.34 : 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДОМ ОПЫТНЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ МЕЖДУ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ И ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

И. Б. Клименко, А. Н. Савицкая, В. Ф. Андреев

Несмотря на большое количество работ по исследованию морфологического строения полиакрилонитрила (ПАН), до сих пор не установлено, можно ли считать его аморфно-кристаллическим. Бон и др. [1] считают, что ПАН является особым полимером, обладающим боковой упорядоченностью. В этой работе предложена модель полимера в виде жесткой согнутой структуры, конфигурация которой обусловлена равновесием