

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64 : 539.107

О ВЗАИМОСВЯЗИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ И ПРОЧНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Г. М. Бартенев, И. С. Лахович

Обнаружено увеличение прочности полипропиленового моноволокна при -196° по сравнению со значением, полученным по уравнению долговечности, и приведено возможное объяснение этому явлению. Высказано предположение о механизме процесса аномальной ползучести полизобутилена, полипропилена и полидиметилсилоxана в интервале температур от -170 до -196° . Отмечено, что изменение деформационных свойств и прочности некоторых полиолефинов в интервале температур от -170 до -196° может сопровождаться резким уменьшением в этих условиях межмолекулярного взаимодействия.

Изучение физических основ разрушения твердых тел привело к установлению общей закономерности изменения прочности от температуры и времени [1—4]. Тепловое движение участков макромолекул полимера разъединяет элементы структуры (разрушает химические и межмолекулярные связи), а внешнее силовое поле способствует этому процессу и фиксирует его преимущественное направление. Изменение прочности полимеров во времени, подчиняющееся вполне определенной закономерности [3], дает основание рассматривать разрушение как непрерывный процесс, скорость которого зависит от величины напряжения и температуры. При низких температурах (в стеклообразном состоянии) скорость молекулярных перегрузок резко уменьшается и, вообще говоря, уменьшаются механические потери. Однако исследования процессов молекулярной релаксации полимеров, проводимые различными физическими методами [5—9], показывают, что даже при весьма низких температурах (-150 — -190°) сохраняют подвижность отдельные группы атомов, чаще всего входящие в состав ответвлений макромолекул полимера, но иногда относящиеся и к главным цепям [8]. Кроме того, достаточно большие напряжения даже при низких температурах могут увеличить сегментальную подвижность в направлении действия силы и привести к значительной деформируемости (явление вынужденной эластичности).

С точки зрения кинетической концепции разрушения влияние релаксационных процессов на прочность стеклообразного полимера при статическом нагружении сказывается прежде всего в релаксации напряжения на дефектах (вершинах трещин). Детальный механизм разрушения твердого полимера (наличие или отсутствие трещин «серебра», их взаимосвязь с трещинами разрушения и т. д.) определяется сравнительной скоростью процесса релаксации и процесса разрушения [10—15].

Если релаксационные процессы успевают существенно реализоваться до разрушения материала, то обычно это приводит к заметной деформации образца. Как было показано в работах [16—18], процессы разрушения и деформирования полимеров взаимно связаны и при приложении к образцам внешнего механического поля протекают одновременно. С этой точки

зрения весьма интересной является работа [19], в которой обнаруженный авторами эффект аномальной низкотемпературной ползучести некоторых полиолефинов исследовался параллельно с прочностными свойствами.

Нами изучалась ползучесть изотропных полимеров с различным строением на молекулярном и надмолекулярном уровнях (имеющих боковые метильные группы) на примере кристаллического и аморфного полипропилена (ПП), полиизобутилена (ПИБ) и полидиметилсилоксана (ПДМС).

Деформация разрушения ε_p этих полимеров постепенно убывает с понижением температуры до $\sim -170^\circ$, а затем начинает возрастать (рис. 1), достигая при -196° нескольких десятков процентов [20]*. Поскольку в этих опытах возрастание ε_p при -170 — -180° наблюдалось во всех случаях при исследовании как кристаллического, так и аморфного полимера

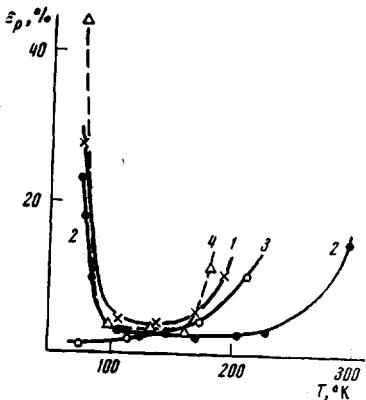


Рис. 1

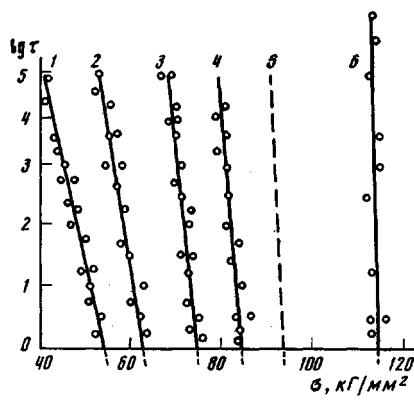


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость ε_p от температуры для ПИБ (1); ПП (2); ПЭ (3) и ПДМС (4)

Рис. 2. Зависимость долговечности моноволокна изотактического ПП от растягивающего напряжения при 60 (1); 24 (2); -77 (3); -163 (4) и -196° (5, 6). 5 — теоретическая прямая

(хотя надмолекулярные структуры последнего не развиваются далее образования пачек), а также кристаллического ПП, имеющего «смектическую» (закаленную) структуру, ясно, что подобное увеличение деформации при разрушении связано не с деформированием сферолитов [21], а с особенностями молекулярного движения в этих материалах.

Разрушение образцов изотропных полиолефинов с боковыми группами CH_3 при температурах, меньших -170° , сопровождается сильным серебрением (образец как бы покрывается большим числом «микрошек»), в то время как при $T > -170^\circ$ (но ниже температуры хрупкости) отмечалось лишь наличие единичных трещин по длине образца.

Для выяснения природы этого явления образцы изотропного ПП подвергали предварительному растяжению при температуре жидкого азота (-196°) на 15 %. Затем проводили испытание таких образцов на долговечность при -26 и -163° . При этом наблюдали образование трещин, которые не являются трещинами разрушения (поскольку имеет место упрочнение образцов), а скорее всего представляют собой клиновидные расслоения, близкие по своему строению к трещинам «серебра». Это свидетельствует о том, что при деформации растяжения в этой температурной области в кристаллических и аморфных полиолефинах под действием внешнего механического поля протекают ориентационные процессы (перестройка звеньев и сегментов цепей макромолекул), приводящие к «залечиванию»

* Деформацию разрушения образцов ε_p при постоянном разрушающем напряжении σ фиксировали по кривым ползучести полимеров, которые записывали на диаграммной ленте прибора ЭПП-09.

слабых мест в образце материала. Однако, механизм этого явления недостаточно ясен.

Предварительное растяжение образцов кристаллического ПП при -196° на 15% оказывает заметное влияние на их разрывную деформацию при последующих испытаниях. Разрывные деформации увеличиваются от 3—5 до 40% при -26° и до 13% при -163° . Столь значительные величины деформации при низкотемпературном разрушении свидетельствуют о том, что в результате предварительной обработки макромолекулы полимера имеют в этих условиях некоторую аномальную свободу движения. В то же время такая обработка вызывает значительное увеличение долговечности τ материала при одинаковом значении σ . Величины эффективной энергии активации процесса разрушения U_0 при этих температурах возрастают по сравнению с величиной U_0 для исходного необработанного полимера. U_0 рассчитывали из уравнения долговечности

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT} \quad (1)$$

После логарифмирования при $\sigma=0$ получим

$$U_0 = 2,3RT(\lg \tau^{(0)} - \lg \tau_0), \quad (2)$$

где τ_0 — постоянная величина, численно равная 10^{-12} сек. [1—3]; γ — структурно-чувствительный коэффициент; величина $\lg \tau^{(0)}$ при $\sigma=0$ находится из графика $\lg \tau=f(\sigma)$ экстраполяцией прямых до пересечения с осью ординат при $\sigma=0$. Расчет по формуле (1) дает следующие значения U_0 для образцов, предварительно растянутых при -196° и затем испытанных при -26 и -163° : $U_0=38$ ккал/моль при -26° и 80 ккал/моль при -163° . Для исходных образцов эти величины для тех же температур составляют 34 и 77 ккал/моль. В действительности не исключено, что изменение температуры меняет сравнительную роль объемного разрушения и разрушения за счет образования и роста трещин. Поскольку объемному и локальному разрушению отвечают значения предэкспоненциального множителя, различающиеся на несколько порядков, то может возникнуть вопрос, не является ли обнаруженная резкая температурная зависимость U_0 мнимой. Однако аналогичная температурная зависимость γ ($U_0 \sim 1/T$; $\gamma \sim 1/T$) скорее всего свидетельствует в пользу наличия температурной зависимости величины U_0 .

Увеличение молекулярной подвижности в полиолефинах при -170° должно привести к изменению механизма разрушения полимера и, соответственно, к нарушению закономерностей изменения долговечности полимера в низкотемпературной области.

Собственно говоря, как разрыв, так и перестройка связей определяются их подвижностью, поэтому понижение температуры обычно замедляет как релаксацию, так и разрушение в полимере. Однако известно, что температурное изменение молекулярной подвижности может быть немонотонным, поэтому можно ожидать, что температурным областям аномальной подвижности будут соответствовать также области аномального изменения прочностных свойств полимерных материалов. С этой точки зрения представляло интерес провести исследование долговечности высокориентированного (вытяжка в 15 раз) моноволокна ПП (было выбрано моноволокно диаметром 0,4 мм) при температуре жидкого азота. Из рис. 2 видно, что экспериментальная зависимость $\lg \tau=f(\sigma)$ при -196° смешена в сторону более высоких напряжений по сравнению с теоретической зависимостью, рассчитанной из уравнения (1) и представляющей собой экстраполяцию данных испытаний при более высоких температурах (-163 ; -77 ; 24 и 60°). Интересно отметить, что напряжение, соответствующее экспериментальным значениям времени до разрушения (0 — 10^5 сек.) при этой температуре на ~ 16 кГ/мм² превышает величину критического на-

пряжения σ_{kp} для этого полимера ($\sigma_{kp}=96 \text{ кГ/мм}^2$), при этом разброс значений долговечности достигает трех-четырех порядков при $\sigma=\text{const}$.

В процессе изучения длительной прочности образцов из моноволокна ПП одновременно записывали (на диаграммной ленте ЭПП-09) кривую ползучести. Обсчет данных по кривым ползучести показал, что среднее значение (из 100 испытаний) деформации образца при разрыве (при -196°) составляет $\sim 15\%$. Такое значение ε_p , вероятно, вполне достаточно для того, чтобы участки молекулярных цепей в образце могли перестроиться, и напряжение более равномерно распределялось между участками макромолекул, обусловливая этим возрастание долговременной прочности ориентированного полимера.

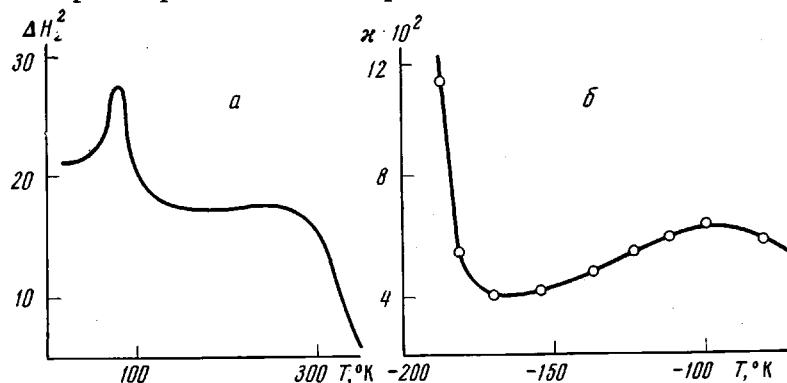


Рис. 3. Зависимость второго момента линии спектра ЯМР ΔH_2^2 (а) и χ (б) для изотактического полипропилена от температуры

Опыты по растяжению изотропного кристаллического ПП (при $\sigma=\text{const}$) с постепенным понижением температуры (от -50 до -196°) со скоростью $0,5 \text{ град/мин}$ [20] показали, что увеличение ε_p при нагружении образцов ПП начинается при -175° . В этой же области низких температур меняется подвижность боковых групп CH_3 в ПП, изученная методом ЯМР [22] (рис. 3, а). Нам представлялось интересным также выяснить, как влияет кристаллическая или аморфная структура полимера на его способность к ползучести при -196° . С этой целью образцы из изотропного аморфного ПИБ были медленно вытянуты на $\sim 1000\%$. При этом происходила значительная кристаллизация полимера — образец теряет прозрачность. В растянутом состоянии образцы «замораживались» жидким азотом; не вынимая образцов из жидкого азота, их закрепляли в зажимах (длина рабочей части $l_{\text{раб}}=10 \text{ мм}$) и переносили в прибор, позволяющий поддерживать $\sigma=\text{const}$ в процессе опыта. Образцы растягивали при -196° до разрыва. При этом величина деформации составляла $80—100\%$; рабочая часть образца между зажимами заметно мутнеет*. Помутнение начиналось при деформации $\sim 5—7\%$. Если образец растягивали на $50—80\%$ и, не доводя до разрыва, вынимали из жидкого азота и снимали нагрузку, то он быстро релаксировал почти до исходных размеров в изотропном состоянии и становился молочно-белым; этот цвет не исчезал и через двадцать дней после опыта. В изотропном образце, растянутом до 30% в жидким азоте, наблюдалось аналогичное помутнение образца. На воздухе при 20° в местах помутнения в отрелаксированном образце (после снятия нагрузки) образуются молочно-белые пятна, которые исчезают через $5—7$ дней. Таким образом, аномальная низкотемпературная подвижность при -196° наблюдалась как в изотропном аморфном состоянии ПИБ, так и в высокоориентированном кристаллическом. Интересно отметить, что в изотропном аморфном состоянии ПИБ подвижность молекул при -196° выше, чем в кристаллическом состоянии ПП.

* Опыты проводили в прозрачном стеклянном дьюаре, что позволяло вести визуальные наблюдения за образцом в процессе деформирования.

респно, что подобное явление, вероятно, не связано со строением основной цепи макромолекулы для линейных полимеров, поскольку значительное увеличение ползучести (для отдельных образцов до 70%) при -196° наблюдалось нами также и для изотропного аморфного ПДМС (рис. 1). Поскольку ПДМС — это аморфный линейный полимер, который при комнатной температуре находится в вязкотекучем состоянии, то образцы (полоски) из пластиинок полимера нарезались при -75° на специальном приборе. После этого образцы переносили в дьюар с жидким азотом, где их закрепляли в зажимах. Температуру испытаний в криокамере устанавливали следующим образом: сначала образцы помещали в жидкий азот, налитый прямо в камеру, а затем постепенно поднимали температуру до нужного уровня (например, -100°), после чего при этой температуре проводили испытания.

Изучение структуры исследуемых образцов полимеров проводили различными методами. Методом рентгеноструктурного анализа при исследовании аморфных полимеров (атактический ПП, ПИБ, ПДМС) было показано, что кристаллические области в них практически отсутствуют; изотактический ПП имел степень кристалличности $\sim 70\%$. Определить величину кристалличности растянутого ПИБ не смогли, вследствие того, что при -196° при снятии рентгенограмм возникает ряд трудностей, которые не удалось преодолеть. Кроме того, методом оптической микроскопии изучали размеры надмолекулярных образований в кристаллическом ПП. Диаметр сферолитов в пленках изотактического ПП составлял в среднем 5 мкм. При исследовании ПП со смектической структурой методом поляризационной оптической микроскопии оказалось, что сферолитные образования у него отсутствуют (при замене обычного света на поляризованный интенсивность окраски не меняется).

Для объяснения эффекта низкотемпературной ползучести полимеров необходимо допустить возможность совместного движения боковых привесков и примыкающих к ним атомных групп основной цепи [8]. Действительно, для перехода полимера в стеклообразное состояние достаточно фиксации только части звеньев макромолекул, так как при их сближении гибкость цепей не сможет проявиться, и образец будет вести себя как твердое тело. При этом другие (не фиксированные) звенья могут в данных температурно-временных условиях и не потерять подвижности. Связи, затрудняющие движение отдельных звеньев, не являются строго фиксированными и могут перераспределиться. Картина взаимодействия звеньев соседних макромолекул в стеклообразном состоянии такова, как будто между некоторыми из них существует определенное число локальных связей, в то время как остальные звенья сохраняют свободу движения.

В наших опытах изменение деформации свойств некоторых полиолефинов при статическом нагружении начиналось при температурах ниже -170° , что совпадает с некоторыми литературными данными по исследованию динамических механических свойств и ядерного магнитного резонанса полиолефинов в области низких температур [23–26].

Однако большая величина разрывного удлинения (несколько десятков процентов) наблюдалась только при таких значениях σ , которым соответствует время до разрушения 10^2 сек. и более. При больших σ и, соответственно, меньших временах в материале не успевают пройти релаксационные процессы, обусловливающие аномальную ползучесть полимеров, и образцы разрушаются при малых значениях деформации. Таким образом, исходя из этих экспериментов, можно косвенно оценить величину нижнего предела значений времени релаксации ($\sim 10^2$ сек.) процесса, происходящего в полимерах в области температур -170 — -196° . В литературе [5] имеются данные, что при изучении температурной зависимости динамических потерь полиолефинов обнаруживаются максимумы в области -130 — -150° (при частоте $\sim 10^4$ Гц). Как известно, увеличение частоты воздействия сдвигает максимум механических потерь ω в область

более высоких температур. Поэтому было бы интересно провести изучение температурной зависимости динамических потерь при возможно более низкой частоте.

Нами была исследована зависимость χ от температуры для изотактического ПП при частоте $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ Гц. Как видно из рис. 3, б, на кривой $\chi=f(T)$ наблюдается максимум при -100° , который большинство исследователей связывают с колебаниями около положения равновесия коротких

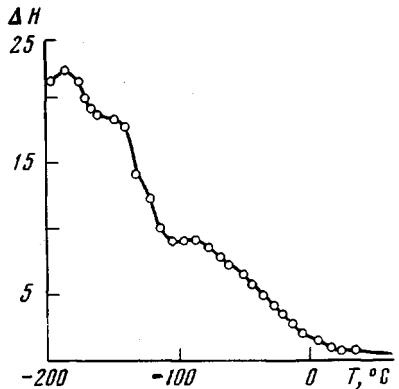


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость ширины линии спектра ЯМР ΔH для ПИБ от температуры

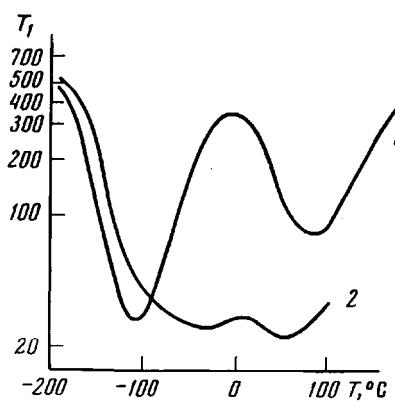


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость времени спин-решеточной релаксации для ПП (1) и ПИБ

(2) от температуры

участков основной цепи, включающих атомы углерода с боковыми группами. При температуре около -170° начинается новое увеличение механических потерь, которое продолжается до -187° . Это возрастание величины χ происходит в том же интервале температур, что и увеличение деформационной способности полимера при статических испытаниях. Положение нового максимума совпадает также с переходом, который наблюдался рядом исследователей [22, 26] при изучении кристаллического ПП методом ЯМР, причем авторы связывают этот переход с колебаниями только боковых метильных групп относительно третичного углеродного атома основной цепи макромолекулы полимера.

При изучении образцов ПИБ методом ЯМР обнаружено возникновение подвижности при температурах ниже -170° , причем максимум на кривой (рис. 4) расположен при -185° , что хорошо совпадает с положением максимума подвижности боковых CH_3 -групп, обнаруженного методом ЯМР в кристаллическом ПП [22]. Вероятно, максимум на графике зависимости второго момента ЯМР от температуры для ПИБ также связан с увеличением подвижности боковых метильных групп при $T < -170^\circ$.

Это предположение подтверждается экспериментами по исследованию времени спин-решеточной релаксации T_1 для ПП и ПИБ (рис. 5). Изменение угла наклона касательной к кривым на графике $T_1=f(T^\circ)$ при температурах, близких к азотным (-196°), свидетельствует об увеличении подвижности боковых метильных групп в этой температурной области у обоих полимеров.

При $T < -170^\circ$ процесс деформирования ориентированного образца ПП можно представить себе следующим образом: при приложении нагрузки участки молекулярных цепей, входящие в различные фибрillы, натягиваются неравномерно. В интервале температур $T_c > T > -170^\circ$ (для ПП $T_c \approx -20^\circ$) деформация образца обусловлена параллельными перемещениями отдельных фибрill [2]. При $T < -170^\circ$, возможно из-за того, что в этих температурных условиях вследствие каких-то причин резко возра-

стает подвижность боковых метильных групп [22], создается возможность перемещения отдельных макромолекул внутри фибриллы. При этом коэффициент перенапряжения на отдельных перегруженных цепях уменьшается вследствие перераспределения нагрузки на большее количество цепей, что приводит к упрочнению образца.

Для изотропных полиолефинов, начиная от -170° , наблюдался «обратный» ход прямых на графике $\lg \tau = f(\sigma)$ [19]. Величина эффективной энергии активации процесса разрушения, рассчитанная по формуле (2), уменьшается при этом от значений ~ 70 ккал/моль при -160° до $U_0 \approx 17$ ккал/моль при -196° (рис. 6). В работе [17] было показано, что

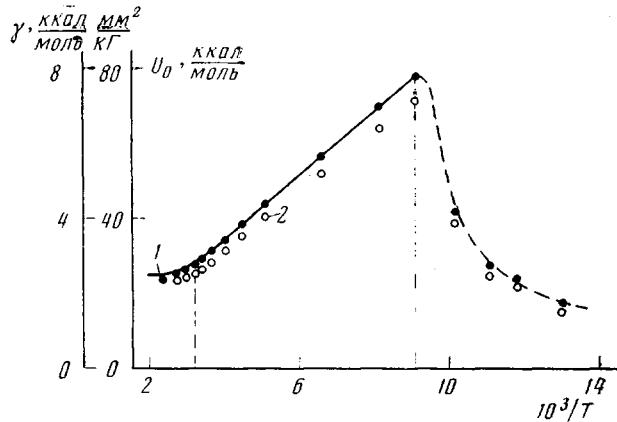


Рис. 6. Зависимость U_0 (1) и γ (2) изотропного изотактического ПИП от температуры. Пунктиром показана область линейной зависимости U_0 и γ от T^{-1} (от 40 до -163°)

у некоторых изотропных стеклообразных полимеров (ПММА и его гомологи), начиная с -170° практически наблюдается «атермический» характер процесса разрыва, при котором с дальнейшим понижением температуры долговечность образцов исследуемых полимеров при $\sigma=\text{const}$ не меняется.

В случае образцов ориентированного ПИП «атермического» характера процесса разрушения не наблюдается вплоть до -196° . Отклонения от зависимости (1) можно объяснить, прежде всего, изменением коэффициента γ , характеризующего неравномерность распределения микронапряжения по рабочей части нагруженного образца [3]. Однако не исключена возможность, что при этом могут меняться и другие постоянные, входящие в уравнение (2) (τ_0 и U_0). Как видно из рис. 2, ($\lg \tau = f(\sigma)$) для ориентированного ПИП прямая, соответствующая температуре -196° , почти вертикальна, т. е. при изменении долговечности на несколько порядков прочность материала практически не меняется (каждая точка на графике — среднее из 10 испытаний), поэтому при -196° прямая $\lg \tau = f(\sigma)$ фактически отражает разброс данных по долговечности при $\sigma=\text{const}$.

В работе [28] было произведено исследование величины второго момента ЯМР ΔH_2^2 для ПИБ при -196° . При этом автор сравнивал значения ΔH_2^2 , полученные экспериментально, с величинами, вычисленными теоретически для разных моделей макромолекулы ПИБ; в разных моделях были выбраны различные взаимные положения соседних боковых CH_2 -групп, разные расстояния между атомами водорода в боковых группах и различные углы между углеродными атомами ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$) основной цепи.

Наилучшие совпадения теоретических значений ΔH_2^2 с экспериментальными были получены для модели макромолекулы ПИБ с углом между углеродными атомами основной цепи, равным 126° . Однако при этом автор не приводит каких-либо объяснений для возможности подобного

раскрытия угла ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$) от обычных значений (109°), полученных при более высоких температурах различными методами, до найденной им величины 126° .

Подобное явление, если оно действительно имеет место при температуре, близкой к -196° , может дать объяснение аномальной деформационной способности, которая наблюдается у некоторых полимеров при $T < -170^\circ$. По нашему мнению, это можно объяснить следующим образом: при температурах, близких к температуре жидкого азота, участки макромолекул — сегменты и звенья практически «заморожены» и неподвижны, однако небольшие боковые группы (например, метильные) совершают колебания вокруг какого-то положения равновесия (так называемые «крутильные колебания»), причем эти колебания совершаются без перехода через потенциальный барьер [29]. Если при более высоких температурах подобные колебания боковых групп экранировались движением участков основной цепи макромолекулы полимера, то при температуре около -196° , когда звенья и сегменты неподвижны, более резкоказываются крутильные колебания боковых групп. Отсутствие потенциального барьера приводит к тому, что соседние метильные группы могут сблизиться, в результате резко возрастают силы отталкивания между ними.

Вследствие этого угол $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ основной цепи раскрывается (боковые группы находятся у первого и третьего атомов углерода) и соответственно увеличивается расстояние между звеньями соседних макромолекул. Рост межмолекулярного расстояния приводит к резкому уменьшению межмолекулярного взаимодействия в полимере, и если к такому полимеру приложено внешнее механическое поле, то участки цепей начинают сдвигаться друг относительно друга в направлении действия внешней силы.

Подобное явление может иметь место только при таких температурах, когда подвижность кинетических единиц основной цепи полимера уменьшилась настолько, что на релаксационном поведении макромолекул начинают резчеказываться безбарьерные крутильные колебания боковых групп. Это в свою очередь приводит к увеличению межмолекулярных расстояний и снижению межмолекулярного взаимодействия. Как известно [30], средняя энергия межмолекулярного взаимодействия U_{mm} составляет для углеводородных молекул от десятых долей до нескольких килокалорий на моль, причем эта величина резко уменьшается с увеличением расстояния между молекулами $U_{mm} = -C/r^6$, где C — величина, зависящая от длины одной связи между углеродными атомами в молекуле и от количества таких связей; r — расстояние между соседними молекулами. Подобная зависимость от r имеет место для всех видов межмолекулярных сил притяжения (электрических, индукционных и дисперсионных).

Принимая во внимание, что основной вклад в U_{mm} для ПИБ вносят дисперсионные силы, можно провести приблизительную оценку величины энергии межмолекулярного взаимодействия для двух моделей макромолекулы ПИБ с углом между углеродными атомами основной цепи ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$), равным 109 и 126° (расстояние $\text{C}-\text{C}$ принято равным $1,54 \text{ \AA}$). Межмолекулярное расстояние для линейных полиолефинов составляет $\sim 4,0 \text{ \AA}$ [31].

Ориентировочно можно считать, что при параллельном расположении макромолекул и неизменном положении их центра тяжести в межмолекулярное взаимодействие основной вклад вносят силы притяжения между ближайшими углеродными атомами соседних макромолекул. При изменении угла со 109 до 126° расстояние между этими атомами, учитывая спиральное строение макромолекулы ПИБ, увеличивается от $4,0$ до $4,3 \text{ \AA}$. Такое увеличение r ведет к уменьшению энергии межмолекулярного взаимодействия в $\sim 1,5$ раза, поскольку отношение величин энергий межмолекулярного взаимодействия обратно пропорционально шестой степени r .

Закономерности деформации полимеров непосредственно определяются их релаксационными свойствами, которые в свою очередь тесно связаны с

особенностями цепочечной структуры макромолекул. Подвижность макромолекул (или их отдельных участков — сегментов) зависит от температуры, химического состава и строения звеньев и цепей, а также морфологии структуры, так как все эти факторы определяют особенности внутри- и межмолекулярных взаимодействий в полимере.

Полученные нами данные лишний раз свидетельствуют о наличии тесной связи между механическими потерями и способностью полимеров к деформированию с одной стороны и их долговременной прочностью — с другой. Изменение деформационной способности и прочности таких полимеров свидетельствует также о том, что при температурах, близких к -196° , в этих материалах, возможно, происходит резкое уменьшение межмолекулярного взаимодействия.

Цепочки макромолекул, как было сказано выше, получают при этом возможность как бы «скользить» относительно друг друга, что приводит к образованию в «слабых» местах образца микрощек (происходит «заличивание» образца) и перераспределению нагрузки по натянутым цепям макромолекулы. Иначе трудно объяснить тот факт, что при температурах ниже T_c , но выше -170° образцы деформируются при растяжении не более, чем на 2—3%, а при -196° имеют деформацию до нескольких десятков процентов, а также, что предварительно обработанные при -196° образцы изотропного ПП при -163 и -26° имеют значительно большую долговечность (при одинаковом напряжении), чем исходные образцы.

Следовательно, необходимо признать, что в стеклообразном состоянии ниже температуры -170° , несмотря на то, что общая конформация главной цепи линейных полимеров заморожена, отдельные участки макромолекул вместе с относящимися к ним боковыми привесками имеют некоторую свободу движения. Амплитуда колебаний такого кинетического радикала относительно равновесного положения невелика, тем не менее из-за достаточно большого числа таких участков макроскопический образец претерпевает значительные деформации в отличие от явления вынужденной эластичности при действии небольшой растягивающей силы. При этом происходит перераспределение напряжения на отдельных макромолекулах и в результате увеличивается прочность полимера.

Учитывая результаты экспериментов, описанных выше, можно предположить, что многие линейные полимеры при некоторой температуре будут обнаруживать аномально высокие деформационные свойства. Температурный интервал проявления таких свойств расположен в области значительно ниже температуры стеклования данного полимера. В этой же области температур резко начинает сказываться подвижность боковых групп (или атомов)*.

В практических измерениях принимали участие А. М. Тоньшин, В. Н. Подлесный и Х. Миндиаров, которым авторы выражают благодарность.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
19 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзулайев, Ж. техн. физики, 23, 1677, 1953.
2. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Ж. техн. физики, 25, 66, 1955.
3. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокозластических материалов, «Химия», 1964.
4. Н. А. Elliott, Proc. Phys. Soc., 59, 208, 1967.
5. С. Г. Турлей, Х. Кесккула, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 86.
6. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Докл. АН СССР, 163, 868, 1964.

* Это предположение не относится к линейным полимерам, у которых существуют значительные стерические препятствия для подвижности боковых групп, например поливинилакетат.

7. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Механика полимеров, 1969, 32.
8. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Успехи физ. наук, 83, 63, 1964.
9. Г. М. Бартенев, Plaste und Kautschuk, 17, 235, 1971.
10. V. Hölzschüller, K. Altenburg, Physik der Kunststoffe, Berlin, 1961.
11. М. И. Бессонов, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 2, 397, 1960.
12. В. Е. Гуль, Доклад на II Всесоюзной межвузовской конференции по прочности ориентированных полимеров, Душанбе, 1967.
13. Я. И. Френкель, Собрание избранных трудов, т. 3, Изд-во АН СССР, 1959.
14. Г. М. Бартенев, И. В. Разумовская, Физика твердого тела, 6, 657, 1964.
15. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., A11, 2341, 1969.
16. М. И. Бессонов, Е. В. Кувшинский, Пласт. массы, 1961, № 5, 57.
17. Н. И. Песчанская, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 7, 2962, 1965.
18. М. И. Бессонов, Успехи физ. наук, 83, 107, 1964.
19. И. С. Ляхович, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A10, 715, 1968.
20. И. С. Ляхович, Диссертация, 1969.
21. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.
22. M. P. McDonald, J. M. Yard, Proc. Phys. Soc., 80, 1249, 1962.
23. K. M. Sinnott, SPE Trans., 2, 65, 1962.
24. J. A. Sauer, R. A. Wall, N. Fuschullo, A. E. Woodward, J. Appl. Phys., 29, 1385, 1958.
25. W. P. Slichter, E. R. Mandel, J. Appl. Phys., 29, 1438, 1958.
26. A. Odajima, A. E. Woodward, J. A. Sauer, J. Polymer Sci., B3, 189, 1965.
27. В. А. Берестнев, Диссертация, 1965.
28. J. G. Powles, Proc. Phys. Soc., London, B69, 281, 1956.
29. Я. И. Френкель, С. Е. Бреслер, Ж. эксп. и теорет. физики, 9, 1094, 1939.
30. Д. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, «Мир», 1961.
31. К. Е. Перепелкин, Механика полимеров, 1971, 790.