

Рассмотрение причин появления α' -перехода и его взаимосвязи с α'' -переходом в кристаллических полимерах будет дано позже.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
21 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Ф. Бойер*, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 11.
2. *K. M. Sinnott*, J. Polymer Sci., 35, 273, 1959.
3. *A. Woodward, J. Sanner, C. Deeley, D. Klim*, J. Colloid. Sci., 12, 363, 1957.
4. *J. Heijboer*, Труды Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 453.
5. *A. H. Willbourn*, Trans. Faraday Soc., 54, 425, 717, 1958.
6. *Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев*, Укр. физич. ж., 12, 828, 1967.
7. *K. Schmidler, K. Wolf*, Kolloid-Z., 134, 149, 1953.
8. *K. Wolf*, Z. Elektrochem., 65, 604, 1961.
9. *W. Kuhn*, Kolloid-Z., 76, 258, 1936.
10. *L. Трелоар*, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
11. *В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский*, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
12. *C. A. Аржаков, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., B13, 318, 1971.

УДК 541.64:539.3

О НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ МЕХАНИЗМА БОЛЬШИХ ДЕФОРМАЦИЙ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*Л. М. Лукьянова, В. А. Берестнев, Л. А. Флексер,
И. Б. Финкельштейн*

Известно [1, 2], что при больших, предшествующих разрушению материала деформациях пленок полипропилена, полиэтилена и полиэтилен-терефталата на них возникают полосы шириной порядка 3 мкм перпендикулярно направлению вытягивания. Эти морфологические образования не связаны по своему происхождению с режимом деформирования. Предполагают [1], что образование полосатости обусловлено двумя процессами: разрушением исходной структуры и последующим самоупрочнением. Предполагаемый механизм близок к известному процессу образования линий Людерса — Чернова в случае больших деформаций металлов. Образование этих линий происходит вследствие пластического скольжения тонких слоев металла друг относительно друга плоскостям легчайшего сдвига и одновременной переориентации отдельных слоев. При этом происходит упрочнение материала, и для осуществления дальнейшей деформации требуются все более возрастающие напряжения.

Представляло интерес выяснить, возникает ли поперечная полосатость при больших деформациях высокоориентированных волокнистых материалов, поскольку, как известно [3], в отличие от блочных материалов волокна имеют сложное морфологическое строение (многослойность, армирующие частицы, макрофибриллы и т. д.) и развитую поверхность (становятся существенными краевые эффекты).

Объектами нашего исследования являлись элементарные нити (филаменты) изотактического полипропилена и капрона, диаметр которых составлял ~20 мкм. Филаменты подвергали статическому нагружению в течение различных периодов времени (зажимная длина 20 мм, температура испытания 24°, влажность 65%). Нагрузки превышали 50% от разрывной; изменения длины фиксировали. Изменения в структуре поверхности образцов изучали посредством растрового электронного микроскопа (РЭМ) по описанной ранее методике [4, 5].

С помощью этого метода на поверхности образцов была обнаружена поперечная полосатость, внешне сходная с упомянутой выше структурой [1, 2]. Наблюдаемые на полипропиленовых и капроновых филаментах полосы расположены перпендикулярно оси растяжения. Размеры полос зависят от вида материала. Для полипропилена полосы порядка 1,0 (рисунок, а), для капрона — ~0,4 мкм (рисунок, б). Величина периода в пределах образца не является строго постоянной. Значение периода для волокон отличается от данных для пленочных образцов [1, 2]. Поперечная полосатость может охватывать как всю поверхность волокна, так и отдель-

Влияние поперечной полосатости на механические характеристики волокон

Полимер	Образец волокна	Полная деформация при нагрузке 75 % от разрывной, %	Остаточная деформация после 1 часа отдыха, %	Прочность (после отдыха), %
Полипропилен	Без поперечной полосатости	25,3	12,0	100
	При наличии поперечной полосатости	52,4	34,0	98,4—131,6
Поликапроамид	Без поперечной полосатости	22,9	—	100
	При наличии поперечной полосатости	40,6	—	96,5

ные его участки. В последнем случае эти участки, в основном, расположены вблизи оборванного края образца, т. е. в местах, где локальные напряжения максимальны. Некоторые поперечные полосы раздваиваются. Иногда вследствие сдвига отдельных слоев образца в процессе деформации поперечные полосы могут смещаться друг относительно друга, оставаясь перпендикулярными оси волокна (рисунок, в). Для возникновения поперечной полосатости необходимы значительные нагрузки: для полипропилена — не менее 75 %, для капрона — не менее 65 % от разрывной. В этих условиях, когда удлинение волокна составляет ~50 % от исходной длины, на образце появляется поперечная полосатость. Появление полосатости не сопровождается каким-либо изломом на кривой ползучести. Однако для образцов, имеющих большие остаточные деформации и поперечную полосатость, наблюдается изменение значения разрывной прочности (таблица) и, следовательно, существует вероятность их первоочередного разрыва при разрушении комплексной нити.

Возникновение поперечной полосатости сопровождается изменением величины двойного лучепреломления волокна. С течением времени образцы в свободном состоянии релаксируют, и поперечная полосатость может исчезнуть. При больших нагрузках происходит быстрое увеличение напряжений в образце с относительно быстрым растяжением его. Если в структуре волокна имеются дефекты, то они способствуют росту трещин, что приводит к нарушению сплошности образца задолго до появления поперечной полосатости. В этом случае, как показало исследование с помощью РЭМ, нарушение сплошности материала происходит по трещинно-сколовому механизму и не сопровождается изменениями в структуре.

На основании изложенного выше можно высказать предположение о механизме структурной перестройки, обусловившей возникновение поперечной полосатости в процессе одноосного растяжения высокоориентированных кристаллических полимеров. Отмеченные большие деформации (таблица) могут определяться либо образованием новой структуры типа шейки (эффекты вынужденной эластичности, рекристаллизации и др.), либо нарушением сплошности с возникновением системы трещин. Однако

никаких признаков шейкообразования (собственно шейки, новых фибрillярных структур) не наблюдается. Не имеет места также значительное изменение прочности, что свидетельствует об отсутствии отчетливо выраженных трещин (пустот). По-видимому, перемещение крупных элементов структуры все же происходит, но они остаются соединенными посредством мелких элементов или микротяжей. Природа обоих типов элементов структуры остается пока невыясненной. Можно предполагать разный уровень тонких структур. В работах [5] методом рентгеновской дифракции показано, что при деформациях сдвига и растяжения в кристаллических полимерах имеет место скольжение кристаллитов. В работе [6] методом электронной микроскопии было обнаружено возникновение в волокнах микротяжей, поперечный размер которых составлял 0,1–0,5 мкм. Как видно, размеры перемещающихся и трансформирующихся элементов могут лежать в довольно широких структурных пределах.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по переработке химических
волокон

Поступила в редакцию
3 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, А. С. Качекьян, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 1990, 1968.
2. А. С. Качекьян, Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 2424, 1970.
3. В. А. Берестнев, Диссертация, 1968.
4. Л. М. Лукьянова, В. А. Берестнев, Л. А. Флексер, Химич. волокна, 1972, № 1, стр. 80.
5. Tsuneo Seto, Ioshiko Tajima, Japan J. Appl. Phys., 5, 534, 1966.
6. Ж. Г. Василенко, Диссертация, 1969.

УДК 541.64:620.183

О СТРУКТУРЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ

B. O. Ананиашвили, O. B. Смирнова, Г. С. Колесников

В работах [1, 2] нами сообщено об исследовании продуктов фотохимического хлорирования метильных групп поликарбоната (ПК) на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана. Аналогичная работа была проведена и авторами [3].

Нельзя согласиться с авторами [3] о целесообразности применения воды при хлорировании для акцептирования выделившегося в процессе реакции HCl, так как сухой HCl не способен вызвать гидролиз сложноэфирных связей полизифиров [4], тогда как в присутствии воды такой процесс возможен.

Применение воды нецелесообразно и по той причине, что при этом может происходить присоединение OH-групп к образовавшимся радикалам полимера, и конечный продукт наряду с атомами Cl будет содержать гидроксильные группы, что исказит результаты процесса и свойства конечных продуктов.

Кроме того, в работе [3] не указана область появления сигналов, отнесенных к CHCl_2 -группам в ЯМР-спектрах хлорированных поликарбонатов, хотя в литературе такое отнесение не описано.

Цель настоящей работы – изучение процесса фотохимического хлорирования ПК в условиях, исключающих попадание влаги в реакционную среду, а также исследование строения и структуры продуктов хлорирования.