

Можно предположить, что понижение основности метилольных соединений (повышение pK_b) с возрастанием n обусловлено как отрицательным индуктивным эффектом оксиметильных групп, так и возможностью образования водородных связей между атомами водорода OH-группы и атомами азота триазинового кольца.

С использованием полученных закономерностей нами были синтезированы термоБактивные полимеры на основе бензогуанамина, которые по теплостойкости, водостойкости и некоторым другим свойствам превосходят полимеры аналогичного типа на основе меламина.

Метилольные производные бензогуанамина получали по методике, описанной в [7], с некоторыми изменениями. К водному раствору формалина, содержащему от 0,0625 до 0,1875 моля формальдегида, добавляли расчетное количество дистиллированной воды с целью получения 5–15% растворов в пересчете на бензогуанамин, и с помощью 0,1 н. раствора NaOH доводили pH до 8,80–8,90. При перемешивании раствор нагревали до 80° и загружали 0,0625 моля бензогуанамина, при этом мольное соотношение формальдегида:бензогуанамин изменяли от 1 до 3. Через 30–40 мин. выдержки при указанной температуре реакционную массу отфильтровывали в горячем состоянии. Выпавшие осадки метилолбензогуанаминов отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме при 40–45°. Диоксан очищали обработкой NaOH и перегоняли над металлическим натрием, т. кип. 101°.

pK_b определяли по методике, описанной в работах [2, 6]. Для титрования использовали 0,1 н. раствор HCl; измерение pH производили с помощью pH-метра «pH-340».

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
28 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Tasiro, Makromolek. Chem., 167, 249, 1973.
2. J. K. Dixon, N. T. Woodberry, G. W. Costa, J. Amer. Chem. Soc., 69, 599, 1947.
3. H. H. Harned, L. D. Fallon, J. Amer. Chem. Soc., 61, 2374, 1939.
4. Le Grand G. Van Uitert, W. C. Fernelius, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5887, 1954.
5. T. Tasiro, Makromolek. Chem., 175, 67, 1974.
6. T. Tasiro, Makromolek. Chem. 167, 345, 1973.
7. X. Ono, Kobunsi Kagaku, 20, 219, 443, 1963.

УДК 541.64:539(3+199)

ПРЕДРАЗРЫВНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

**В. И. Веттернен, В. М. Воробьев, И. В. Разумовская,
К. Ю. Фридлянд**

Для построения молекулярного механизма деформации и разрушения полимеров необходимо знать величину деформации цепи перед ее разрывом за счет искажения валентных углов и длин связей. В данной работе для ряда полимеров сделана попытка оценить эту величину при помощи метода ИК-спектроскопии по смещению частот межатомных колебаний под действием механических напряжений.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие полимеры: ПП, ПЭТФ, полиамид-6 (ПКА-6), ПАН и полиимид ПМ. Образцы в виде пленок толщиной 50–100 μm предварительно ориентировали методом локального разогрева до предела при разных температурах. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре DS-403G в поляризованном свете со степенью поляризации ~97%. Точность измерения коэффициента пропускания 0,3%. Условия записи: скорость и спектральную ширину цепи выбирали так, чтобы обеспечить отсутствие искажений контура полос; спектры записывали под нагрузкой при помощи специального устройства, описанного в [1]. Для определения напряжений на цепи были отобраны полосы (таблица), соответствующие колебаниям атомов в определенных участках скелета полимерной молекулы. Методика расчета напряжений достаточно подробно описана в работе [2].

На рис. 1 показано распределение напряжений по участкам полимерной молекулы ориентированного образца ПМ, находящегося под односторонним растягивающим напряжением 70 кГ/мм^2 . Характерной особенностью

распределения является существование узкого пика при нагрузке, равной внешней, и крыла, значительно менее интенсивного и простирающегося до напряжений 2000 кГ/мм^2 , что указывает на значительную неоднородность распределения напряжения по участкам полимерных молекул. Такие же по характеру распределения получены для других изученных полимеров, причем крыло простирается до напряжений $800-2000 \text{ кГ/мм}^2$. Для дальнейшего обсуждения разделим распределение на две части: 1) пик с напряжениями, близкими к номинальным; 2) крыло с большими напряжениями. Отделим эти области пунктирной линией, как показано на рис. 1, и введем понятия количества перенапряженных участков и среднего напряжения на них. Количество перенапряженных участков n оценивали по

Рис. 1. Распределение внешней нагрузки по участкам полимерных молекул для полииамида ПМ при $\delta=70 \text{ кГ/мм}^2$ и 20°

площади крыла, а среднее напряжение на них $\bar{\Sigma}$ — по центру его тяжести. Кроме того, из распределения брали величину максимального перенапряжения Σ_f , определяемого по краю крыла. Значения $\bar{\Sigma}$ и Σ_f для изучаемых пами полимеров, приведенные в таблице, соответствуют предразрывным на-

Прочностные и деформационные данные перенапряженных цепей

Полимер	ИК-полоса, см^{-1}	$E_{\text{пп}}$, кГ/мм^2	$\bar{\Sigma}$, кГ/мм^2	$\bar{\epsilon}_{\text{пп}}$	$\bar{\Sigma}/E$	$\bar{\epsilon}_{\text{пп}} \Delta \epsilon \left(\frac{L_0}{L_a} \right)$	Σ_f , кГ/мм^2	$\epsilon_f = \frac{\Sigma_f}{E}$	$\epsilon_{\text{теор}}$
ПП	973	4800	900	0,19	0,19	0,23	1200	0,25	0,26
ПЭТФ	975	7600	800	0,1	0,1	0,15	1400	0,18	0,23
ПКА-6	930	6000	900	0,45	0,45	0,21	1900	0,32	0,36
ПАН	1350	24000	600	0,03	0,03	—	800	0,03	0,09
ПМ	605	4200	1300	0,31	0,31	—	2000	0,47	—

пряжениям на образце и зависят от времени действия нагрузки и температуры опыта [3, 4]. На значение напряжений Σ_f не влияет исходная структура образца, и их величина определяется вероятностью разрыва перенапряженных участков термическими флуктуациями. В наших экспериментах $T=20^\circ$, а время действия нагрузки 10^2-10^3 сек.

Предположим, что для перенапряженных участков молекулы справедлив закон Гука, и предразрывную деформацию для полимерной цепи можно определять, как

$$\epsilon_{\text{пп}} = \Sigma/E_{\text{пп}}, \quad (1)$$

где Σ — напряжение на участке полимерной молекулы, $E_{\text{пп}}$ — модуль цепи, соответствующий значению модуля полимерного кристалла.

Вычисленные по этой формуле величины деформации цепи для напряжений $\bar{\Sigma}$ и Σ_f приведены в таблице. Модуль упругости цепи брали из данных рентгенографического анализа [5-8]. Деформация цепи, как показывают результаты вычисления, составляет десятки процентов.

Прежде чем обсуждать полученные результаты, отметим, что применимость закона Гука в области значений напряжений, близких к теоретическим прочностям связей, для больших перенапряжений в настоящее время не доказана. Поэтому определим деформацию цепи другим способом.

С этой целью найдем зависимость числа перенапряженных участков n от величины упругой деформации ориентированного полимера. Результаты таких экспериментов показаны на рис. 2. Видно, что вплоть до некоторой деформации ε_0 перенапряженные участки в образце отсутствуют, далее их концентрация повышается пропорционально удлинению образца.

Исследование молекулярного механизма упругой деформации высокоориентированных полимеров [9–11] показывает, что до значения ε_0 де-

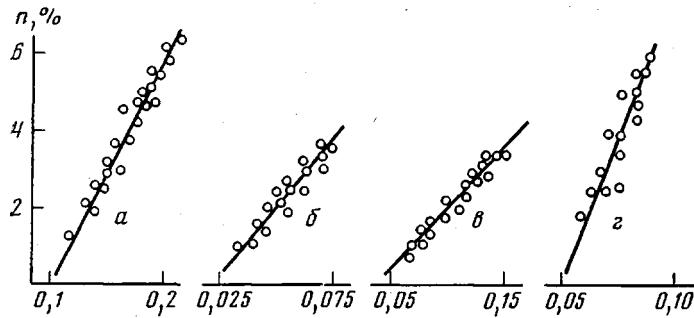


Рис. 2. Зависимость числа перенапряженных участков от деформации ПП (a), ПЭТФ (б), ПКА-6 (в) и ПМ (г)

формация набирается в основном за счет конформационных *гош-транс*-переходов. Далее этот процесс исчерпывается, и деформация образца должна сопровождаться искажениями валентных углов и длин связей. Это приводит к появлению перенапряженных участков в образце. По зависимости $n-\varepsilon$ можно найти величину прироста деформации образца за счет искажения валентных углов и связей: $\Delta\varepsilon=\varepsilon_k-\varepsilon_0$, где ε_k — деформация образца перед разрывом; ε_0 — экстраполированное на ось абсцисс значение деформации, с которой появляются перенапряжения. Проведенные нами опыты на образцах, прочность и ориентация которых изменились в широких пределах, показали, что от условий приготовления образцов зависят значения деформации ε_0 и ε_k , а наклон зависимости $n-\varepsilon$ в пределах ошибок опыта остается постоянным. Это указывает, что по приросту деформации образца, однозначно связанному с искажением валентных углов и связей, можно определить значение деформации полимерной цепи.

В наших опытах использовались высокоориентированные образцы полимеров. Как известно, эти полимеры состоят из микрофибрилл [12], ориентированных в направлении вытяжки и имеющих диаметр около сотни ангстрем. Вдоль фибрилл последовательно чередуются аморфные и кристаллические области. Рентгеновские исследования показывают, что деформация образцов в основном происходит за счет изменения длин аморфных прослойек [13]. В работе [14] было показано, что перенапряженные участки полимерных молекул сосредоточены в аморфных областях полимеров. Эти факты позволяют пренебречь деформацией кристалла и вычислить деформацию полимерной цепи, как

$$\varepsilon_n = \Delta\varepsilon (L_0/L_a), \quad (2)$$

где L_0 и L_a — длина большого периода и аморфной прослойки соответственно *.

* Авторы выражают благодарность В. А. Марихину и Л. П. Мясниковой за любезное разрешение использовать их результаты в данной работе.

Для наших образцов величина L_0/L_a для ПП составляла 2,1, для ПЭТФ — 1,6—2,3, для ПКА-6 — 2—2,7 в зависимости от температуры вытяжки. Вычисленное значение $\varepsilon_{\text{ц}}$, представленное в таблице, как оказалось, не зависит от величины отношения L_0/L_a и совпадает для образцов, полученных при разных температурах вытяжки.

Отметим, что при вычислении значения деформации цепи уже не учитывалось предположение относительно справедливости закона Гука и спектроскопическая ошибка в определении $\bar{\Sigma}$, а использовалось только экспериментальное значение прироста деформации Δe и данные по рентгеноструктурному анализу.

Эти два способа оценки деформации цепи не зависят друг от друга. Поскольку значения $\varepsilon_{\text{ц}}$ при этом совпадают, можно полагать, что закон Гука для перенапряженных цепей выполняется с достаточной точностью.

В заключение оценим, какую долю в деформации цепи может вносить искажение валентных углов. Для простоты предположим, что длина связей в скелете полимерной молекулы не изменяется, и в максимально напряженном состоянии цепь представляет собой прямую. Значения длин связей и конформаций полимерных цепей взяты из [15, 16]. Результаты расчета по такому предположению представлены в таблице. Видно, что деформация цепей $\varepsilon_{\text{теор}}$ за счет искажения валентных углов под действием растягивающих сил соответствует значениям деформации цепи, определенным экспериментально.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
13 IV 1976

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Е. Томашевский, А. И. Слуцкер, Заводск. лаб., 23, 934, 1963.
2. К. Ю. Фридланд, Диссертация, 1975.
3. В. И. Веттегрен, И. И. Новак, Физика твердого тела, 15, 417, 1973.
4. V. I. Vettegren, I. I. Novak, K. Yu. Friendland, Intern. J. Fracture, 11, 789, 1975.
5. I. Sakyrada, T. Ito, K. Nakomae, J. Polymer Sci., C15, 75, 1966.
6. T. R. Manley, C. G. Martin, Polymer, 14, 491, 1973.
7. Л. И. Слуцкер, Л. Е. Утевский, З. Ю. Черейский, И. М. Старк, Н. Д. Минькова, Высокомолек. соед., A15, 2372, 1973.
8. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1972, 51.
9. P. Flory, G. Joeve, A. Ciferri, J. Polymer Sci., 34, 337, 1959.
10. И. И. Новак, М. В. Шаблыгин, П. М. Пахомов, В. Е. Корсуков, Механика полимеров, 1975, 1077.
11. K. Yu. Friendland, K. Nitzsche, V. I. Vettegren, Faserforsch. und Textiltechn., 26, 128, 1975.
12. K. Ness, H. Mahl, E. Gutter, Kolloid-Z., 155, 1, 1957.
13. С. И. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 6, 3601, 1964.
14. С. И. Журков, В. И. Веттегрен, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.
15. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, «Химия», 1965.
16. Справочник химика, т. 1, «Химия», 1962, стр. 352.

УДК 541.64:536.7

ВОЗМОЖНОСТЬ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

P. Я. Сагитов, А. И. Маклаков

В ряде случаев возникает необходимость получения аморфного состояния полимеров путем закалки расплава. Решение этой задачи представляет определенные трудности в случае полимеров, имеющих значительную скорость кристаллизации. Возможность закалки определяется несколькими параметрами, в первую очередь размерами образца, скоро-