

ДЛИНА ПЕРЕНАПРЯЖЕННЫХ УЧАСТКОВ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Веттецен В. И., Воробьев В. М., Фридлянд К.

В работе [1] было показано, что для связей, механические напряжения на которых близки к прочности полимерных молекул, с достаточной точностью справедлив закон Гука. Это позволило на основании измеренных при помощи спектроскопии напряжений на участках полимерных молекул найти величину деформации скелета молекулы в предразрывном состоянии. Данная работа ставит своей целью изучение изменений деформации валентных углов и длин связей полимерных молекул при упругом растяжении образца.

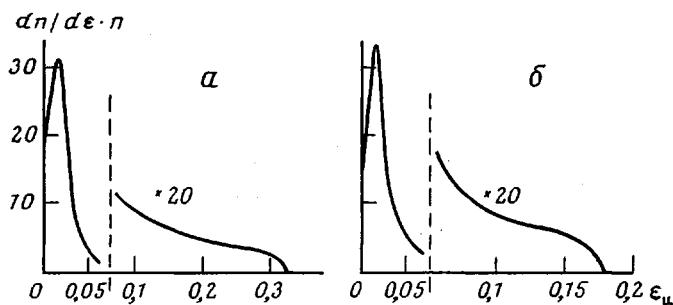


Рис. 1. Распределение удлинений напряженных участков при 20°: а — ПКА-6, $\sigma=54 \text{ кГ/мм}^2$; б — ПЭТФ, $\sigma=50 \text{ кГ/мм}^2$

Объектами исследования служили высокоориентированные пленки: ПП, ПЭТФ, поликарбамида (ПКА-6), полипиромеллитимида (ПМ). Пленки предварительно ориентировали до предела методом локального разогрева. Механические напряжения на полимерных цепях определяли методом ИК-спектроскопии по методике, описанной в [2]. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре DS403G с условиями записи, соответствующими работе [3].

Для определения напряжения на участках полимерных молекул были выбраны следующие полосы: 973 см^{-1} для ПП, 975 см^{-1} — ПЭТФ, 930 см^{-1} — ПКА-6, 605 см^{-1} — ПМ, соответствующие колебаниям участков скелета полимерных молекул.

Ранее авторами были проведены исследования распределения механических напряжений по участкам полимерных молекул для всех исследуемых полимеров. Поскольку для перенапряженных связей справедлив закон Гука, эти распределения можно легко пересчитать в функцию деформации цепей $\bar{\epsilon}_u$ за счет искажения валентных углов и длин связей:

$$\bar{\epsilon}_u = \frac{\Sigma}{E}, \quad (1)$$

где Σ — напряжение на участке полимерной молекулы; E — модуль цепи, взятый из данных рентгеновского анализа [4—6].

Результаты такого пересчета для ПКА-6 и ПЭТФ показаны на рис. 1. Аналогичные по характеру распределения получены и для других исследуемых полимеров. Видно, что распределение напряженных участков полимерных молекул в образце крайне неоднородно. Примерно 85—95% участков находится под пиком распределения и имеет значение деформации порядка нескольких процентов, напряжение на таких участках равно приложенному к образцу; для остальных участков, находящихся под крылом распределения, значение деформации значительно больше и может дости-

гать нескольких десятков процентов. Такие сильно деформированные участки ранее были названы перенапряженными. Отделим слабо напряженные участки от перенапряженных пунктирной линией, как показано на рис. 1, и введем понятие количества перенапряженных участков и средней величины их деформации. Количество перенапряженных участков n оценивалось по площади крыла, а средняя величина деформации $\bar{\varepsilon}$ — по центру его тяжести.

На рис. 2 показана зависимость числа перенапряженных участков n и средней величины деформации перенапряженного участка $\bar{\varepsilon}$ от деформации до разрыва образцов ПКА-6 и ПМ. Видно, что средняя величина деформации перенапряженного участка с общей деформацией увеличивается, однако величина изменения не превышает 10—20%. Измерения показали, что и для других исследуемых полимеров средняя величина деформации перенапряженного участка увеличивается не более чем на 10—20%. Число перенапряженных участков n с деформацией образца увеличивается более резко (рис. 2), при этом до некоторого граничного зна-

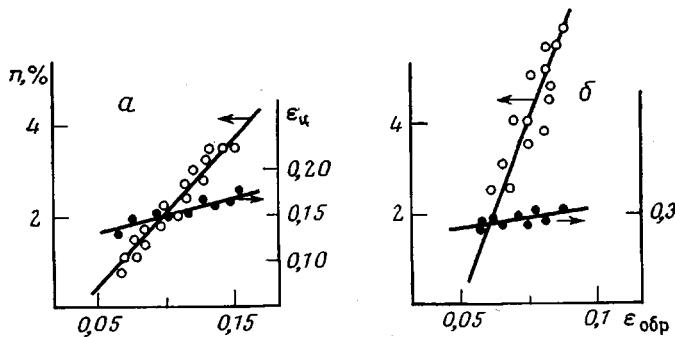


Рис. 2. Зависимость числа перенапряженных участков и деформации цепи $\varepsilon_{\text{ц}}$ от деформации образца $\varepsilon_{\text{обр}}$: a — ПКА-6; b — ПМ

чения деформации образца ε_0 перенапряженные участки практически отсутствуют. Деформация образца при этом, согласно [7, 8], не связана с искажением валентных углов и длин связей, а обусловливается другими механизмами, например поворотной изомерией. Затем возможности таких механизмов исчерпываются, и далее деформация сопровождается искажением валентных углов и длин связей. Как видно из рис. 2, число n в пределах ошибок растет прямо пропорционально величине деформации образца.

Известно, что высокоориентированные полимеры состоят из фибрилл с последовательным чередованием аморфных и кристаллических областей и что деформация образца происходит в основном за счет изменения длин аморфных прослоек, где и возникают значительные перенапряжения [9]. Увеличение числа перенапряженных участков с деформацией образца может быть вызвано либо увеличением числа цепей, вступающих под напряжение, либо увеличением длины сильно деформированной цепи. Пренебрегая деформацией кристалла, деформацию образца можно представить как

$$\varepsilon_{\text{обр}} = \bar{\varepsilon}_{\text{ц}} \left(\frac{L_x}{L_0} \right), \quad (2)$$

где L_x — длина перенапряженной цепи, которая может быть меньше длины аморфной области, L_0 — длина большого периода. С другой стороны, число перенапряженных участков выражается через число полимерных

цепей N_n следующим образом:

$$n = N_n \left(\frac{L_x}{L_0} \right) \quad (3)$$

Из формул (2) и (3) получаем

$$n = \frac{N_n}{\varepsilon_n} \varepsilon_{\text{обр}} \quad (4)$$

Как уже отмечалось, число перенапряженных участков растет пропорционально деформации образца, деформация перенапряженного участка при этом изменяется мало и приближенно может быть принята постоянной. Отсюда следует, что изменение N_n невелико в пределах точности эксперимента, число N_n можно принять постоянным. Это позволяет утверждать, что основной вклад в увеличение числа перенапряженных участков дает не увеличение числа цепей, вступающих под напряжение, а увеличение длины перенапряженной цепи. Формула (2) позволяет вычислить длину перенапряженной цепи. Как показали вычисления, при деформации образца ε_0 длина перенапряженной цепи L_x практически равна нулю. Затем длина перенапряженной цепи растет прямо пропорционально удлинению, достигая перед разрывом длины аморфной прослойки — L_a * (рис. 3).

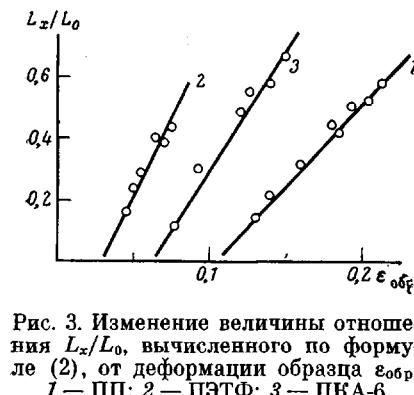


Рис. 3. Изменение величины отношения L_x/L_0 , вычисленного по формуле (2), от деформации образца $\varepsilon_{\text{обр}}$: 1 — ПП; 2 — ПЭТФ; 3 — ПКА-6

перенапряженной цепи растет прямо пропорционально удлинению, достигая перед разрывом длины аморфной прослойки — L_a * (рис. 3).

Таким образом, существует некоторое критическое значение деформации образца — ε_0 , при котором сразу возникает определенное количество перенапряженных цепей. При дальнейшей деформации их число практически не изменяется, а увеличивается только длина перенапряженной цепи. Мы полагаем, что существование ε_0 задано распределением молекулярных цепей по длинам в аморфных областях полимера. Увеличение длины перенапряженной цепи в свою очередь обусловливается наличием межмолекулярных взаимодействий в аморфных областях. Межмолекулярные силы в полимерном образце передают напряжение от одной молекулы к другой и таким образом препятствуют возникновению и размножению в образце сильно перенапряженных участков. При определенном напряжении они становятся не способными препятствовать неоднородному распределению напряжений по участкам. При этом в образце возникают перенапряженные участки ограниченной длины. Дальнейшее увеличение деформации образца сопровождается прогрессирующим распадом межмолекулярных взаимодействий, и таким путем увеличивается длина перенапряженной цепи.

Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
7 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Веттегренъ, В. М. Воробьев, И. В. Разумовская, К. Фридлянд, Высокомолек. соед., *B18*, 893, 1976.
2. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, Физика твердого тела, *15*, 417, 1973.
3. В. М. Воробьев, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., *A17*, 2342, 1975.
4. S. Sacurada, T. Ito, K. Nakatae, J. Polymer Sci., *C15*, 75, 1966.
5. T. R. Manley, C. G. Martin, Polymer, *14*, 491, 1973.

* Значение длины аморфной прослойки — L_a были измерены В. А. Марихиным и Л. П. Мясниковой. Авторы благодарят их за любезное разрешение использовать их результаты в данной работе.

6. Л. И. Слуцкер, Л. Е. Угевский, З. Ю. Черейский, И. М. Старк, Н. Д. Минькова, Высокомолек. соед., A15, 2372, 1973.
 7. P. Flory, G. Joeve, A. Sifferri, J. Polymer Sci., 34, 337, 1959.
 8. И. И. Новак, М. В. Шаблыгин, П. В. Пахомов, В. Е. Корсуков, Механика полимеров, 1975, № 6, 1077.
 9. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.
-

УДК 541.64:536.6

О РАВНОВЕСНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ α-ФОРМЫ ПОЛИКАПРОАМИДА

Гойхман А. Ш.

Равновесная температура плавления является важной термодинамической константой кристаллизующихся полимеров, определение которой возможно несколькими путями. Одним из таких путей является построение зависимости $T_{\text{пп}} = f(1/L)$, где L — продольный размер кристаллита (метод, основанный на использовании уравнения Томсона). Другой возможностью является определение $T_{\text{пп}}^0$ по исчезновению двулучепреломления в сферолитсодержащих образцах. Оба эти метода требуют специальной подготовки препаратов (в первом случае необходимо иметь серию образцов с достаточно большими различиями в величинах L , во втором — обязательно наличие в препарате сферолитов).

Получение объективной оценки величины $T_{\text{пп}}^0$ оказывается возможным при изучении анизотропии теплового расширения кристаллической решетки полимера. С этой целью методом высокотемпературной рентгенографии исследуется анизотропия линейного расширения вдоль кристаллографических осей, находящихся в базисной плоскости решетки. При изучении такой «поперечной» анизотропии линейного расширения оказывается возможным сделать ряд заключений, касающихся симметрии и энергетики полимерных решеток.

Анизотропия теплового расширения проявляется особенно отчетливо в решетках «слоистого» типа, имеющих структуру с резким различием типа межмолекулярных связей в различных направлениях. К таким решеткам принадлежит α -модификация поликаапроламида.

В статье приведены данные по определению равновесной температуры плавления кристаллитов α -формы поликаапроламида.

Структура этой кристаллической модификации детально описана в ряде работ [1—3], ее характерной особенностью является наличие слоев с водородными связями, связывающими антипараллельные цепи поликаапроламида. Это обусловливает наличие заметной анизотропии теплового расширения для различных семейств плоскостей [4—6]. На рисунке показана зависимость межплоскостного расстояния от температуры для двух семейств плоскостей: (200) и (002.202). Измерения проведены на высокотемпературной приставке к дифрактометру УРС-50ИМ, описанной в [6].

Плоскости (200) связаны между собой водородными связями, плоскости (002.202) — только ван-дер-ваальсовыми силами. Различие в температурных зависимостях d_{200} и $d_{002.202}$ очевидно. Изменение d_{200} происходит с отрицательным температурным коэффициентом, т. е. при диссоциации части водородных связей наблюдается даже сближение соседних плоскостей. Термическое расширение плоскостей, не связанных водородными связями, идет с «нормальным» положительным температурным коэффициентом, равным $\sim 1,63 \cdot 10^{-3} \text{ \AA/град}$ [6].