

ЛИТЕРАТУРА

1. З. С. Белоконь, А. Е. Скоробогатова, Н. Я. Грибкова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A18, 2772, 1976.
2. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
3. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, Акустич. ж., 20, 755, 1974; 22, 749, 1976.
4. J. J. Klement, P. H. Geil, J. Macromol. Sci. B5, 505, 1971.
5. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.
6. С. А. Аржаков, Докторская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1975.

УДК 541.64 : 539 (2+3)

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ МИКРОДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Түйчиев Ш., Сармина В. И., Султанов Н.,
Рашидов Д., Гинэбург Б. М., Мухаммадиева А.,
Козин В. И., Барбашов Е. А.*

В большинстве кристаллизующихся полимеров при их одноосной деформации наблюдаются различные соотношения между деформацией больших периодов ε_c и макродеформацией образца ε_0 . Известны соотношения $\varepsilon_c < \varepsilon_0$ [1], $\varepsilon_c = \varepsilon_0$ [2] и $\varepsilon_c > \varepsilon_0$ [3, 4]. Реализация тех или иных вариантов макродеформации зависит от особенности строения надмолекулярной организации полимеров и состояния полимерной цепи в аморфных участках. В этом аспекте представляет интерес выяснение поведения макродеформационных свойств полимеров, подвергнутых механическим воздействиям.

В настоящем сообщении приводятся данные, касающиеся особенности строения надмолекулярной организации ПВХ.

Объектами исследования служили ориентированные промышленные пленки из ПВХ марки В-118, толщиной 0,2 мм. Образцы были предварительно термообработаны в течение одного часа при температурах $T_o=50, 100, 150, 180^\circ$ в термокамере в воздушной среде. Затем их ступенчато нагружали и регистрировали рассеяние рентгеновых лучей под малыми и большими углами на установках КРМ-1 и УРС-50И. Использовали $Cu K\alpha$ -излучение, фильтрованное никелем.

На рис. 1 приведены малоугловые и большеугловые рентгенограммы образцов, подвергнутых отжигу, а на рис. 2 представлены изменения распределения интенсивности малоуглового рассеяния при деформации образца ПВХ с $T_o=150^\circ$.

Как видно из рис. 1 термообработка сопровождается частично кристаллизацией, на рентгенограммах появляются четкие рефлексы и интенсивность рассеяния в больших и малых углах рассеяния увеличивается симметрично с ростом T_o . Деформация образцов к существенным изменениям в кристаллической структуре не приводит, поскольку положения рефлексов остаются практически неизменными и наблюдается некоторый рост их интенсивности. На малоугловых рентгенограммах с ростом ε_0 происходят следующие изменения: 1) увеличение интенсивности малоуглового рефлекса I_m и смещение рефлекса в сторону малых углов; 2) исчезновение дискретного рассеяния и возрастание диффузного составляющего экстремального рассеяния (рис. 2). Причем исчезновение малоуглового рефлекса для исходных и термообработанных образцов с $T_o=50^\circ$ происходит при меньших значениях ε_0 по сравнению с образцами с $T_o=100, 150$ и 180° . По данным рис. 2, для всех нагруженных образцов были рассчитаны величины макродеформации, т. е. деформации больших периодов ε_c . Зависимость $\varepsilon_c=f(\varepsilon_0)$ представлена на рис. 3. Из этого рисунка видно, что характер зависимости $\varepsilon_c=f(\varepsilon_0)$ изменяется с T_o . Для исходного образца наблюдаются два участка, где $\varepsilon_c=0$ (участок I), $\varepsilon_c>\varepsilon_0$ (участок II); для

остальных образцов с $T_o=100$ и 150° характерно отставание ε_c от ε_0 , т. е. $\varepsilon_c < \varepsilon_0$, и наконец, для $T_o=180^\circ$ наблюдается $\varepsilon_c = \varepsilon_0$.

Следует отметить, что наблюдаемые изменения на рентгенограммах в больших и малых углах являются практически обратимыми. Остаточная микро- и макродеформации с повышением T_o после суточного отдыха (разгрузки) уменьшается. Так, например, если для исходного образца после

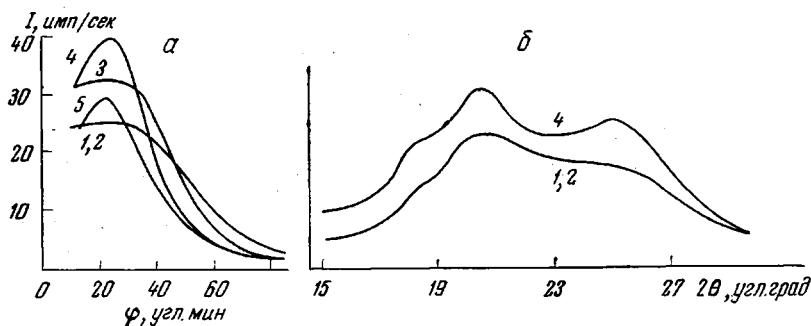


Рис. 1

Рис. 1. Распределение интенсивности малоуглового рефлекса отожженного ПВХ (а) и изменение дифрактограммы рассеяния ПВХ под большими углами с повышением температуры (б) для исходного образца (1) и при $T_o=50$ (2); 100 (3); 150 (4) и 180° (5)

Рис. 2. Распределение интенсивности малоуглового рассеяния деформированного ПВХ с $T_o=150^\circ$ в меридиональном направлении при $\varepsilon_0=0$ (исходный образец) (1); 10 (2); 20 (3); 40 (4); 80 (5); 110% (6), разгруженный образец (7)

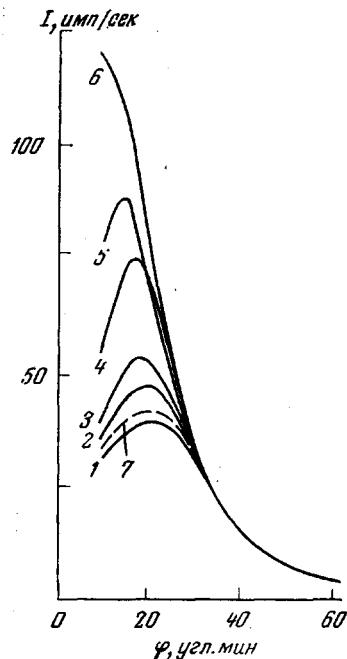


Рис. 2

разгрузки $\varepsilon_{\text{ост}} \approx 20\%$ и $\varepsilon_{\text{ост}} \approx 40\%$, то для образца с $T_o=180^\circ$ $\varepsilon_{\text{ост}}$ и $\varepsilon_{\text{ост}} \approx 5\%$.

Зависимость $\varepsilon_c=f(\varepsilon_0)$ показывает, что с ростом ε_0 на начальных стадиях происходит упругий сдвиг и скольжение фибрilll друг относительно друга, что обуславливает запаздывание или отсутствие ε_c по сравнению с ε_0 , а в дальнейшем протекание процесса неоднородности деформации фибрilll приводит к неравенству $\varepsilon_c > \varepsilon_0$. Повышение T_o сопровождается частичной кристаллизацией аморфной матрицы, стиранием границ между фибрilllами, а при деформации еще проявляется неоднородность деформации фибрilll, что обусловлено течением процесса проскальзывания структурных элементов, причем имеет место $\varepsilon_c < \varepsilon_0$. Рост кристалличности полимера при термообработке (при температуре, близкой к плавлению)

приводит уже к более или менее равномерной деформации (нагрузке) межкристаллитных аморфных участков, при которой наблюдается равенство $\varepsilon_c = \varepsilon_0$.

Интересным является тот факт, что с ростом ε_0 проходит увеличение интенсивности малоуглового рефлекса I_m и его исчезновение. Это, видимо,

связано с тем, что с ростом ε_0 сильное увеличение линейных размеров аморфных областей приводит к образованию сверхбольших периодов, выходящих за пределы разрешения регистрирующей установки. Дополнительным подтверждением сказанного является обратимость изменения величины большого периода d и I_m при деформации и разгрузке. Очевидно, что возрастание I_m связано с разуплотнением аморфных участков, причем изменение их линейных размеров обусловлено конформационными превращениями полимерной цепи в аморфной матрице. Обратимость наблюдавшихся явлений (I_m и d) свидетельствует о том, что цепные молекулы в аморфных участках обладают свернутой конформацией (клубки или спирали) и, видимо, деформация больших периодов происходит за счет изменения конформации цепей.

Анализ полученных результатов позволяет представить модель надмолекулярной организации ПВХ в виде не очень широких и разрыхленных фибрилл, в аморфных участках которых цепные молекулы находятся в сильно свернутом состоянии, и микродеформационные свойства полимерной системы определяются развитием в них как процессов упругого сдвига и скольжения структурных единиц — фибрилл друг относительно друга, так и конформационными изменениями цепей во внутрифибриллярных аморфных участках. Такая система должна обладать развитыми вязкоупругими свойствами, характерными для каучукоподобных полимеров. Об этом свидетельствует низкое значение модулей упругости аморфных прослоек и самих пленок ПВХ: $E_0 = 4,7 - 5,0 \text{ кГ/мм}^2$.

Таджикский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. Туйчиеев, Н. Султанов, Д. Рашидов, Е. Т. Магдалев, В. И. Сармина, Б. М. Гинзбург, Высокомолек. соед., Б19, 227, 1977.
2. А. А. Ястребинский, Кандидатская диссертация, Душанбе, Тадж. гос. ун-т им. В. И. Ленина, 1965.
3. H. Zahn, U. Winter, Kolloid-Z, 128, 142, 1952.
4. А. И. Слуцкер, Докторская диссертация, Ленинград, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, 1968.