

УДК 541.64:539.3

СОПРОТИВЛЕНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЮ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

*Анищук Т. А., Берштейн В. А., Гальперин В. М.,
Егоров В. М., Болосова Т. О., Лагунов В. А.,
Разгуляева Л. Г., Синани А. Б., Степанов В. А.*

На полистироле и сополимерах стирола с метакриловой кислотой экспериментально исследовано соотношение между сопротивлением неупругому деформированию и эффективной энергией специфического (водородные связи) и вандерваальсового (универсального) межмолекулярных взаимодействий. Деформационные кривые $\sigma(\varepsilon)$ сопоставлялись с соответствующими изменениями межмолекулярных взаимодействий. Последние задавались вариацией состава сополимера, закалкой, деформацией и оценивались методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показана прямая связь между изменением сопротивления деформированию и изменением энергии межмолекулярного взаимодействия. Для ряда исследованных полимеров близкого строения обнаружена линейная зависимость предела вынужденной эластичности σ_0 от эффективной энергии межмолекулярного взаимодействия.

Сопротивление полимеров деформированию в зависимости от температуры T и скорости деформирования $\dot{\varepsilon}$ может быть выражено [1, 2]

$$\sigma = \frac{Q_0}{\alpha} - \frac{RT}{\alpha} \ln \frac{\dot{\varepsilon}_0}{\dot{\varepsilon}}, \quad (1)$$

где Q_0 — эффективная энергия активации процесса, α — эффективный активационный объем, R — газовая постоянная и $\dot{\varepsilon}_0$ — параметр, являющийся произведением частотного и энтропийного факторов $\frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$ (k и h — постоянные Больцмана и Планка, а ΔS — энтропия активации). Физическая природа элементарных актов и кинетических параметров неупругой деформации стеклообразных полимеров окончательно еще не установлена. Феноменологические исследования, например в работах [2, 3], показывают, что величина основного параметра — энергии активации Q_0 — достигает нескольких десятков ккал/моль, т. е. соизмерима с энергией химических связей в полимере и намного больше энергии единичных межмолекулярных связей или барьеров внутреннего вращения (обычно $\sim 1-10$ ккал/моль). Однако из прямых опытов следует, что разрывы химических связей играют значительную роль только в деформации высокориентированных [4-6] или, естественно, сильно спищих полимеров.

Неупругая деформация линейных полимеров обычно сопровождается изменением конформации цепей (без их заметного разрушения) путем поворотной изомеризации [7] или небольших поворотов звеньев без преодоления барьеров внутреннего вращения [8]. Экспериментально при большой вытяжке наблюдали относительный рост концентрации *транс*-изомеров в полимерах [9-12]; при деформации растяжения $\varepsilon < 50-100\%$ заметных изменений в поворотно-изомерном составе стеклообразного полимера обнаружено не было [12]. Однако прямой ответ на вопрос о природе

энергетических барьеров Q_0 , преодолеваемых при вынужденно-эластической деформации, до последнего времени отсутствовал.

Ряд авторов [2, 13] предполагал, что определяющий вклад в потенциальный барьер деформирования стеклообразных полимеров вносят межмолекулярные взаимодействия. В схеме [14] энергия активации $Q_0 = \sum q_i$, где q_i — энергия каждой из межмолекулярных связей, препятствующих элементарному акту деформации — перемещению отрезков цепей (кинетических единиц) с временным разрывом части межмолекулярных связей и последующим их полным (или частичным [15, 16]) восстановлением в процессе деформации. По-видимому, первые экспериментальные подтверждения этой схемы и межмолекулярной природы барьера деформирования получены в работах [17, 18]. В работе [17] спектроскопически на двух полимерах показана связь между видом диаграмм деформирования $\sigma(\varepsilon)$ при 20° и изменением средних характеристик энергии межмолекулярного взаимодействия с ростом деформации. В работе [18] для стеклообразных полимеров различного строения обнаружена закономерная связь между активационными параметрами Q_0 и α : $Q_0 = q_i \alpha / V$, где V — объем мономерного звена цепи, а «элементарный» энергетический барьер q_i совпадает с эффективным межмолекулярным барьером «перемещения» мономерного звена, равным $1/3$ от энергии когезии E_k .

Цель данной работы — экспериментальное доказательство на ряде модельных полимеров с управляемо-изменяемой энергией межмолекулярного взаимодействия общности связей между сопротивлением деформированию и энергией межмолекулярного взаимодействия.

Опыты выполняли на сополимерах стирола с метакриловой кислотой (МАК) при содержании последней 2, 5, 10, 16, 26, 33 и 60 мол. %¹. Сополимеры получали радикальной полимеризацией в блоке; их химическая однородность достигалась проведением процесса до 10%-ной конверсии. По данным светорассеяния, молекулярная масса сополимеров $M=10^4-10^5$. Для сравнения исследовали также блочный атактический ПС с $M=3 \cdot 10^5$.

Этот ряд сополимеров синтезировали для систематического изучения роли межмолекулярного взаимодействия в деформации и разрушении [17, 19–21]. Вариацией содержания МАК, т. е. концентрации межмолекулярных водородных связей, можно изменять величину специфического взаимодействия в них более чем на порядок. Кроме того, «замороженная» молекулярная подвижность в этих полимерах (температура β -перехода выше 20° [19]) позволяла ожидать, что вызванные деформацией изменения энергии межмолекулярного взаимодействия будут необратимы в условиях опыта и их можно зафиксировать после разгрузки образцов.

Кривые деформации $\sigma(\varepsilon)$ сопоставляли с соответствующими изменениями средней энергии межмолекулярного взаимодействия. Последние определяли методами ИК-спектроскопии поглощения и многократного нарушенного полного внутреннего отражения², а также методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Соответствующие методики и условия подготовки образцов приведены в работах [17, 19, 20, 22].

Получение кривых $\sigma(\varepsilon)$, а также деформирование образцов для спектроскопических и калориметрических измерений выполняли, как и ранее [17], при основном сжатии, обеспечивающем значительные деформации этих хрупких при растяжении материалов вплоть до низких температур. Скорость деформирования $\dot{\varepsilon} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. После деформирования при повышенных температурах образцы перед разгрузкой быстро охлаждали до 20° струей азота. Измерения спектров и кривых дифференциальной сканирующей калориметрии проводили спустя 30 мин после деформирования скатием и разгрузки; проверено, что последние остаются неизменными за период от 5 мин до 3–4 ч после разгрузки.

Общее межмолекулярное взаимодействие в сополимерах складывается из универсального вандерваальсового взаимодействия и специфического взаимодействия — прочных межмолекулярных узлов — водородных связей [19, 23].

Значения энергии специфического взаимодействия в сополимерах и ее изменения под влиянием деформации или закалки определяли, как и ранее [17, 19], из ИК-спектров в области валентных колебаний $v_{\text{C}}=0$ ($1650-1800 \text{ см}^{-1}$). Разделение

¹ Назовем их условно сополимер 2, 5, 10 и т. д.

² Использовали (по методике [22]) только в тех случаях, когда оптимальные для спектров поглощения толщины образцов были слишком малы; измерения по внутреннему отражению выполняли на толстых пленках и дисках.

спектров выполняли на ЭВМ по программе [24], разработанной для спектров с сильным перекрыванием полос, а также графически.

Н-связь, как известно, может сколь угодно сильно изменять форму полос поглощения, однако для смеси мономер – циклический димер карбоновых кислот в малоизолированной среде характерны две полосы $\nu_{\text{C=O}}$, отвечающие группам COOH, «свободным» и связанным двойными Н-связями, причем форма последней мало искажается водородной связью [23]. Спектры исследуемых сополимеров до деформации (20°) как при машинном, так и при графическом разделении непринужденно аппроксимировались суммой двух лоренцевых кривых $\nu_{\text{C=O}}$, отвечающих свободным и связанным двойной Н-связью звеньям МАК; их полуширины различались не

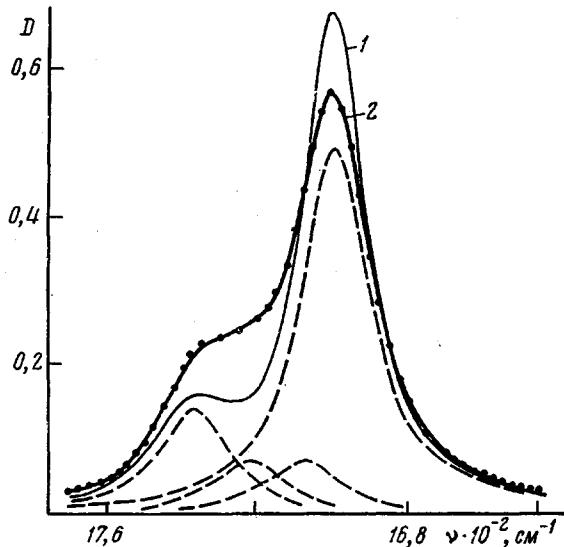


Рис. 1. ИК-спектры сополимера 26 до (1) и после деформации на 18% (2). Пунктир – результаты машинного разделения спектра 2

более чем на 1 см^{-1} . Как указывалось в работе [19], для сополимеров 2, 5, 10 и 16 это соответственно полосы 1742 и $1699 (\pm 1) \text{ см}^{-1}$ с полуширинаами $\Delta\nu_{\text{h}} = 20 \pm 1 \text{ см}^{-1}$, а для других сополимеров – полосы 1737 и 1699 см^{-1} ($\Delta\nu_{\text{h}} = 22-24 \text{ см}^{-1}$). Содержание связанных звеньев МАК составляет 60–75% от их общего числа [19].

В спектрах сополимеров, претерпевших вынужденную деформацию, увеличивается интенсивность полосы $1742-1737 \text{ см}^{-1}$ (число свободных групп COOH), значительно уменьшается интенсивность полосы 1699 см^{-1} и заметно возрастает интенсивность в промежуточной области спектра, т. е. изменяется форма контура (рис. 1). Априори предполагали две возможные причины последнего эффекта: 1) изменение формы полосы 1699 см^{-1} из-за ослабления части двойных Н-связей при деформации, например благодаря остаточным напряжениям или по другим причинам; 2) нарушение части этих связей с образованием помимо свободных групп COOH промежуточных дискретных состояний – одинарных водородных связей (см. схему в работе [17]).

Из полученных спектров видно, что доля этих ослабленных или частично разрушенных связей относительно мала и оба подхода качественно дают один и тот же обсуждаемый ниже результат. Однако второй подход оказался предпочтительнее по следующим причинам.

1. Контрольные опыты на образцах сополимеров, нагруженных растяжением³, показали, что само механическое напряжение (силовое «возмущение» водородных связей) в отсутствие значительных деформаций не изменяет существенно спектр, в частности форму полосы 1699 см^{-1} , что предполагает первый подход.

2. Образование одинарных связей (промежуточных состояний) реально и наблюдалось ранее при воздействии ударной волны на димер карбоновой кислоты [35].

3. Разделение всех спектров деформированных сополимеров на ЭВМ при логических допущениях непротиворечиво согласуется со вторым подходом: спектры удовлетворительно аппроксимируются четырьмя лоренцевыми кривыми, включая две новые малоинтенсивные полосы с максимумами ~ 1709 и 1725 см^{-1} (таблица).

³ Неупругая деформация растяжения изменяет спектр сополимера качественно так же, как и сжатие [21]. Данные контрольные опыты выполнил В. В. Никитин.

**Частоты полос поглощения $\nu_{C=O}$ в промежуточной
области спектра по результатам машинного разделения
(одинарные водородные связи)**

Сополимер, №	ε , %	Частота, см ⁻¹ *		
16	0	—	—	—
	37		1710	1728
	50		1711	1726
26	0	—	—	—
	8		1709	1725
	17		1710	1725
	25		1708	1723
	40		1706	1726

* Точность $\pm 2 - 3$ см⁻¹.

При разделении допускалось возникновение двух полос ввиду неэквивалентности положений групп C=O в случае одинарных связей [17] и расположение этих полос в промежуточной области частот, а также совпадение полуширин этих полос с полуширинами крайних полос — 1742 и 1699 см⁻¹ (различаются всего на 1 см⁻¹).

4. Дискретный подход к трактовке спектров деформированных сополимеров более удобен методически при проведении количественных сопоставлений.

По разделенным спектрам оценивали параметры

$$\beta_i = D_i / \varepsilon_i \sum \frac{D_i}{\varepsilon_i} \quad \text{и} \quad E_H = 9\omega\beta_2 + 4,5\omega\beta_1$$

Здесь β_i — относительные доли звеньев МАК в разном состоянии: свободных (β_0) и связанных двойными (β_2) и одинарными (β_1) водородными связями; D_i — оптическая плотность соответствующей полосы поглощения; ε_i — коэффициент экстинции, л/моль·см; ω — мольная доля всех звеньев МАК в сополимере; 9 и 4,5 ккал/моль — энергии соответственно двойной [25] и одинарной водородных связей⁴; E_H — средняя энергия специфического взаимодействия (суммарная энергия водородных связей между двумя молекулами сополимера), ккал/моль. Величина параметра E_H в ряду исследованных полимеров изменялась от ~0,1 до 3 ккал/моль. Систематическая ошибка оценки E_H достигала 20–25%, случайная же ошибка сравнительных измерений, например изменения энергии с деформацией, составляла 3%.

Экспериментально, методом дифференциальной сканирующей калориметрии [20], определяли также изменение общей энергии межмолекулярного взаимодействия при деформации $\Delta E_{\text{ММВ}}$. В случае ПС получаемые значения отвечали изменению вандерваальсового универсального взаимодействия $\Delta E_y = \Delta E_{\text{ММВ}}$. Для сополимеров $\Delta E_y = \Delta E_{\text{ММВ}} - \Delta E_H$. Погрешность оценки $\Delta E_{\text{ММВ}}$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии менее 10%. Чувствительность методики $\sim 10^{-3}$ ккал/моль. В работе [20] помимо описания методики приводятся типичные калориметрические кривые исследуемых полимеров, указывающие на уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия в деформированных образцах.

Следовательно, экспериментально измеряли изменения средней энергии межмолекулярного взаимодействия, позволяющие сопоставлять их с изменениями со противления деформированию σ . Для сопоставления же с абсолютными величинами σ требовалось знать абсолютное значение E_y хотя бы для одного ПС. Эта величина была оценена на основе следующих предпосылок.

Для нарушения всех межмолекулярных контактов мономерного звена с окружением (его «испарения») затрачивается энергия когезии E_k , равная для ПС $\Delta E_k - RT \approx 8$ ккал/моль [27], где ΔE_k — теплота испарения гидрированного мономера ПС (этилбензола). Эффективный же межмолекулярный барьер «перемещения» мономерного звена ПС [18], как и энергия активации вязкого течения этилбензола [28], равны $E_k/3 \approx \Delta E_k/3 \approx 3$ ккал/моль. Это значение было принято (систематическая ошибка $\pm 25\%$) в качестве эффективной энергии межмолекулярного взаимодействия в ПС E_y . Правильность такой оценки подтверждается близостью данной величины к энергии парного взаимодействия между бензольными кольцами («межмолекулярного узла») в ПС, оцененной исходя из теоретической работы [29] и экспериментальных подходов [30, 31]. Значение $E_y = 3$ ккал/моль есть, конечно, усредненная

⁴ Слабые водородные связи между свободными звеньями МАК и бензольными кольцами (энергия 1,8 ккал/моль [26]) в расчетах нами не учитывались.

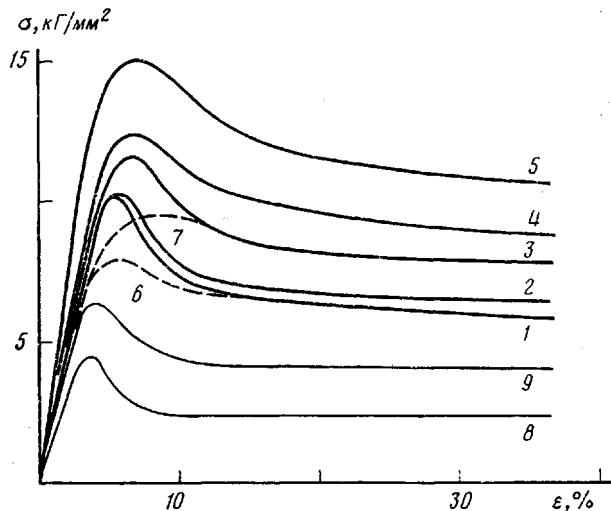


Рис. 2. Диаграммы деформирования полимеров при одноосном сжатии:
1 – отожженный ПС; 2–5 – отожженные сополимеры 5, 16, 33 и 60;
20°; 6, 7 – закаленные ПС и сополимер 16; 20°; 8, 9 – отожженные ПС
и сополимер 16; 80°

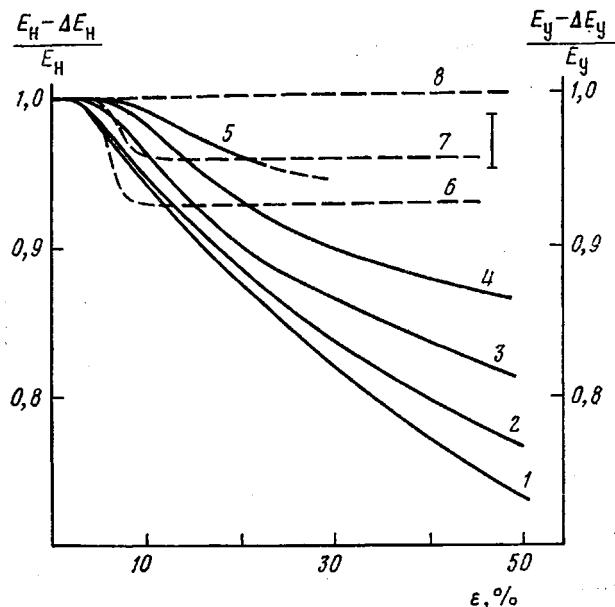


Рис. 3. Зависимости относительного снижения энергии специфического (1–5) и универсального межмолекулярного взаимодействия (6–8) от величины деформации сжатия для сополимеров 2 и 5 (1, 6), 10 (2), 16 и 26 (3, 7), 33 (4, 8) и 60 (5)

характеристика дисперсии потенциалов межмолекулярного взаимодействия в ПС.
Эффективная энергия универсального взаимодействия в сополимерах $E_y' = 3$
 $[(1-\omega)^{+}\omega\phi_0]$, где член $\omega\phi_0$ отражает вклад свободных звеньев МАК в универсальное взаимодействие.

Диаграммы одноосного сжатия до деформации $\varepsilon \approx 40\%$ были получены при 20° для всех исследованных отожженных полимеров, а для ПС и сополимера 16 также на закаленных образцах и при различных температурах (от -100 до 80°). Некоторые кривые деформации, построенные в истинных напряжениях, показаны на рис. 2. Введение МАК в ПС-цепи (увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия) приводит к закономер-

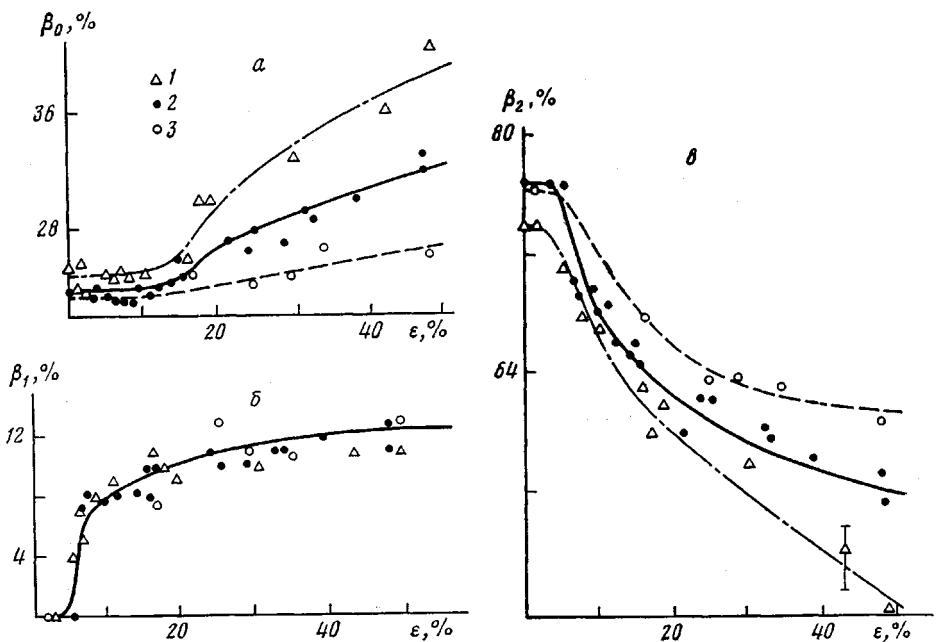


Рис. 4. Изменение относительной доли свободных звеньев МАК (а) и звеньев, связанных одинарными (б) и двойными водородными связями (в), от величины деформации сжатия для сополимеров 5 (1), 16 (2) и 33 (3). Скорость деформирования $\dot{\epsilon} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, 20°

ному повышению сопротивления деформированию на всех участках кривых $\sigma(\epsilon)$, в том числе при разных температурах деформирования и для закаленных образцов.

Спад напряжения за пределом вынужденной эластичности σ_b различается по характеру и величине. Он становится менее крутым («горб» на диаграммах уширяется), и его относительная величина $\Delta\sigma/\sigma_b$ уменьшается с ростом концентрации МАК в сополимере. Закалка значительно снижает величину σ_b , но не изменяет сопротивление деформированию на «плато» кривой $\sigma(\epsilon)$ при деформациях выше 10–15 %. Как и для других стеклообразных полимеров [32], относительная величина спада напряжения $\Delta\sigma/\sigma_b$ при вариации температуры деформирования (существенно ниже температуры стеклования T_c) оказалась практически постоянной.

На рис. 3 показано влияние предшествующей деформации на характеристики энергии специфического и универсального межмолекулярного взаимодействия в исследуемых полимерах, полученные из спектроскопических и калориметрических измерений. Сравнение кривых рис. 2 и 3 указывает на существование связи между диаграммами $\sigma(\epsilon)$ и изменением энергии межмолекулярного взаимодействия. Квазиупругая деформация $\epsilon \approx 4–5 \%$, отвечающая линейному участку деформационных кривых, не вносит изменений в систему водородных связей и в универсальное взаимодействие. Очевидно, небольшие смещения взаимодействующих звеньев соседних макромолекул обратимы (после разгрузки исчезают). Вблизи σ_b (точнее в области отклонения кривых $\sigma(\epsilon)$ от линейности) начинается заметное снижение энергии межмолекулярного взаимодействия. Отметим, что в аналогичных условиях в образцах появляются полосы «скольжения» [33]. Наиболее резко сопротивление деформированию и энергия межмолекулярного взаимодействия уменьшаются в интервале деформаций $\epsilon \approx 5–20 \%$. При дальнейшем деформировании нарушение водородных связей продолжается, а универсальное взаимодействие практически не изменяется (рис. 3).

Наблюдаемый ход изменения энергии E_h с деформацией и наибольшая степень механического нарушения водородных связей зависят от состава сополимера: спад E_h (как и относительный спад напряжений на кривых деформации) тем больше, чем ниже концентрация МАК и более редки межмолекулярные водородные связи; одновременно с ростом концентрации МАК уменьшается «крутизна» спада обеих характеристик (рис. 2 и 3). Изменение температуры деформирования, как оказалось, не влияет не только на относительный спад $\Delta\sigma/\sigma_0$ (рис. 2), но и на величину относительного снижения энергии межмолекулярного взаимодействия.

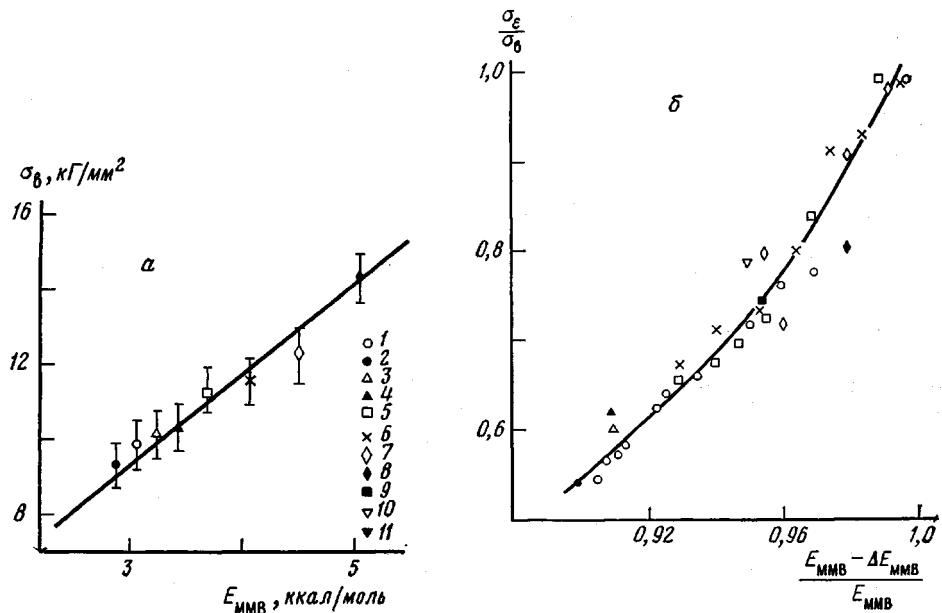


Рис. 5. Зависимости предела вынужденной эластичности при 20° от общей эффективной энергии межмолекулярного взаимодействия (а) и относительного снижения сопротивления деформированию от изменения энергии (б) для образцов отожженного ПС (1), отожженных сополимеров 2 (2), 5 (3), 10 (4), 16 (5), 26 (6), 33 (7) и 60 (8), закаленного ПС (9) и закаленного сополимера 16 (10)

Значение E_h в результате деформирования сополимеров падает на одну четверть, т. е. механическое разрушение водородных связей сополимеров при 20° идет так же интенсивно, как их термическая диссоциация при нагревании до температур $T > T_c$ [25, 34]. Энергия E_y снижается менее чем на 10 %. В сополимерах с большим содержанием МАК величина $\Delta E_y \approx 0$, что объясняется несколько сниженной энергией универсального взаимодействия в них уже в исходном, недеформированном состоянии [19].

Детальную картину нарушений в системе водородных связей, вызванных вынужденно-эластической деформацией, показана для трех сополимеров на рис. 4. Деформации $\varepsilon \approx 5-15 \%$ лишь «повреждают» часть мостиков из двойных водородных связей, не разрывая их полностью, на что указывают резкое и симметричное уменьшение β_2 и рост β_1 при неизменном значении β_0 . При больших деформациях межмолекулярные сдвиги оказываются достаточными (по-видимому, соизмеримыми с длиной мономерного звена или больше ее) для полного разрыва части связей (рост β_0). При этом β_1 не уменьшается, что можно понять, если процесс идет неравномерно, распространяясь постепенно на новые локальные участки.

Влияние состава сополимера на его поведение при деформации является, по нашему мнению, наглядной иллюстрацией представления о неупругом деформировании полимеров как о процессе перемещения участков

цепей с нарушением межмолекулярных связей и с последующим восстановлением («переключением») их — частичным или полным — между новыми «соседями» [14]. При редком расположении звеньев МАК в цепи разрывы водородных связей в основном необратимы в условиях опыта и вероятность их «переключения» мала. При содержании МАК 33–60% (каждое второе или третье звено) вероятность «переключения» столь велика, что освободившимся при межмолекулярных сдвигах звеньям МАК практически не удается оставаться «свободными» (рис. 4, а; кривая 3). Соотношение вероятностей необратимых (в условиях опыта) разрывов межмолекулярных связей и их «переключения» (обратимых разрывов) и должно, очевидно, определять степень изменения энергии специфического взаимодействия в ходе деформации⁵.

При постоянной скорости деформации сопротивление деформированию определяется в первую очередь соотношением Q_0/α (см. уравнение (1)); последнее соответствует эффективному межмолекулярному барьеру «перемещения» мономерного звена [18]. Поэтому предел вынужденной эластичности σ_b должен быть функцией энергии межмолекулярного взаимодействия $E_{\text{ммв}} = E_y + E_n$. Это подтверждается экспериментальной зависимостью, приведенной на рис. 5, а.

Как видно из рис. 5, б, для всех исследованных здесь полимеров, в разной степени деформированных и закаленных, относительное изменение сопротивления деформированию σ_e/σ_b (σ_e — сопротивление при деформации ε) почти линейно уменьшается с изменением средней энергии межмолекулярного взаимодействия. Отметим, что в локальных объемах (в полосах «скольжения» и др.) взаимодействие уменьшается, по-видимому, сильнее, чем это следует из рис. 5, б.

Приведенные экспериментальные данные вместе с результатами работ [17, 18, 21] подтверждают межмолекулярную природу как своеобразного хода зависимостей $\sigma(\varepsilon)$ линейных стеклообразных полимеров, так и преодолеваемых потенциальных барьеров вынужденно-эластической деформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Александров, Докторская диссертация, Ленинград, ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1944.
2. Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
3. Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Физика тверд. тела, 20, 2005, 1978.
4. В. Р. Резель, Н. Н. Черный, Высокомолек. соед., А5, 925, 1963.
5. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, Высокомолек. соед., А13, 941, 1971.
6. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1970, 43.
7. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
8. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, Ж. эксперим. и теорет. физики, 9, 1094, 1939.
9. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Ж. техн. физики, 25, 2486, 1955.
10. И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, С. П. Петрова, Высокомолек. соед., Б9, 403, 1967.
11. К. В. Нельсон, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1975.
12. И. И. Новак, Е. С. Цобкало, П. М. Пахомов, В. Е. Корсуков, Высокомолек. соед., А20, 17, 1978.
13. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
14. В. А. Степанов, Механика полимеров, 1975, 95.
15. Н. А. Калинина, В. А. Степанов, Физика тверд. тела, 13, 3086, 1971.
16. В. А. Берштейн, Н. А. Калинина, С. В. Синани, В. А. Степанов, Физика тверд. тела, 14, 1140, 1972.
17. В. А. Берштейн, Л. Г. Разгуляева, А. Б. Синани, В. А. Степанов, Физика тверд. тела, 18, 3017, 1976.
18. В. А. Берштейн, Н. Н. Песчанская, А. Б. Синани, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 22, 767, 1980.
19. В. А. Берштейн, Л. Г. Разгуляева, В. М. Гальперин, В. М. Егоров, Т. О. Колосова, В. А. Лагунов, А. Б. Синани, Высокомолек. соед., А20, 1895, 1978.

⁵ В случае полимеров, не содержащих квазихимических водородных связей, точнее говорить не о необратимых разрывах межмолекулярных связей, а об изменении потенциалов вандерваальсовых взаимодействий.

20. В. А. Берштейн, В. М. Егоров, Л. Г. Разгульяева, В. А. Степанов, Высокомолек. соед., А20, 2278, 1978.
21. В. А. Берштейн, Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Механика полимеров, 1977, 963.
22. В. А. Берштейн, В. В. Никитин, Л. Г. Разгульяева, В кн. Термодинамика и структурные свойства граничных слоев полимеров, «Наукова думка», 1976, стр. 66.
23. А. Л. Смолянский, Сб. Молекулярная спектроскопия, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 254.
24. В. А. Лагунов, В. И. Пологенко, Заводск. лаб., 43, 947, 1977.
25. А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов, И. С. Лишанский, А. Л. Смолянский, Изв. вузов, серия Химия и химич. технол., 18, 951, 1975.
26. А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов, И. С. Лишанский, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., А16, 886, 1974.
27. Д. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 91.
28. С. Глессон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.
29. J. De-Boer, Trans. Faraday Soc., 32, 10, 1936.
30. С. Н. Журков, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1945, стр. 66.
31. В. В. Жижеников, Е. А. Егоров, Высокомолек. соед., Б19, 506, 1977.
32. В. Р. Регель, Г. В. Бережкова, Сб. Некоторые проблемы прочности твердого тела, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 375.
33. A. Argon, R. Andrews, J. Godrick, W. Whitney, J. Appl. Phys., 39, 1899, 1968.
34. В. А. Берштейн, М. З. Петкевич, Л. Г. Разгульяева, В. А. Степанов, Высокомолек. соед., А20, 2681, 1978.
35. Г. С. Денисов, Докторская диссертация, ЛГУ, 1975.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
4.XII.1979

STRAIN RESISTANCE AND INTERMOLECULAR INTERACTION IN GLASSY POLYMERS

Anishchuk T. A., Bershtein V. A., Gal'perin V. M.,
Yegorov V. M., Kolosova T. O., Lagunov V. A.,
Razgulyaeva L. G., Sinant A. B., Stepanov V. A.

Summary

The relation between non-elastic strain resistance and effective energy of specific (hydrogen bonds) and Van der Waals (universal) intermolecular interactions has been studied experimentally for polystyrene and copolymers of styrene with methacrylic acid. The strain curves $\sigma(e)$ are compared with corresponding changes of intermolecular interactions given by the variation of copolymer composition, quenching and strain, and evaluated by IR-spectroscopy and differential scanning calorimetry methods. The direct relation between the change of strain resistance and change of the energy of intermolecular interaction is shown. For some polymers of similar structure the linear dependence of the limit of forced rubberlike elasticity σ_t on the effective energy of intermolecular interaction was found.