

УДК 541.64:539.3

**ДИНАМИКА СИСТЕМЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
В ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ**

Перцев Н. А., Берштейн В. А.

Теоретически изучено поведение системы межмолекулярных водородных связей при деформировании твердых полимеров. С учетом разрушения и частичного обратного восстановления водородных связей определена зависимость изменения концентрации связей от величины деформации и интенсивности молекулярной подвижности. Рассчитана вероятность восстановления разрушенных связей как функция концентрации полярных групп в полимере. Проведено сопоставление расчетов с имеющимися экспериментальными данными, которое показало согласие теории и эксперимента. При этом оценена зависимость доли проформированного на микроуровне объема от величины макродеформации; определен масштаб перемещений кинетических единиц подвижности в области β -перехода сополимеров стирола. Подтверждена связь этого релаксационного процесса с движением участков основных цепей, которое, как показывает анализ масштаба перемещений, осуществляется путем поворота участков вокруг оси цепи на углы $\pi/2 - \pi$.

Экспериментальные исследования [1–3], проведенные методом ИК-спектроскопии, показывают, что неупругая деформация стеклообразных полимеров, содержащих межмолекулярные водородные связи, сопровождается разрушением части этих связей. Изменение концентрации водородных связей помимо состава полимера должно определяться ходом процесса деформирования и характером молекулярной подвижности в полимере. Поэтому, сочетая теоретические расчеты со спектроскопическими данными, можно получить нетрадиционную информацию о молекулярных механизмах обоих указанных явлений.

В данной работе для решения этой задачи проведен теоретический анализ разрушения и обратного процесса — восстановления — межмолекулярных Н-связей исходя из того, что разрушение указанных связей обусловлено деформационными перегруппировками участков макромолекул. Показано, что восстановление разорванных Н-связей вносит существенный вклад в общую картину только при наличии подвижности основных цепей макромолекул. Обнаружено, что сопоставление теории с экспериментальными данными позволяет, например, определить расстояние между плоскостями скольжения в полосе сброса, найти масштаб перемещений кинетических единиц подвижности в полимерах.

Общие феноменологические соотношения. Для полярных групп О—Н, С=О, N—Н и т. п. характерны два крайних энергетических состояния: одно отвечает группам, связанным водородной связью, другое — свободным от нее. Состояние системы водородных связей (Н-система) в полимере в этом случае описывается спектроскопически определяемым параметром $\beta_{\text{H}}(t) = N_{\text{H}}(t)/N$, где N — общее число полярных групп указанного вида в объеме V полимера, N_{H} — число таких групп, связанных Н-связью в данный момент времени t . Отсюда доля свободных от Н-связи полярных групп $\beta_s = 1 - \beta_{\text{H}}$.

Рассмотрим сначала поведение Н-системы без учета восстановления разорванных водородных связей. Исходим из следующей картины неупругой деформации: распространение полос микросдвига охватывает в равной мере области с водородными связями и без них; каждый микрообъем может деформироваться неоднократно за счет последовательного прохождения нескольких деформационных микропроцессов. Охарактеризуем ме-

ханизм молекулярных перегруппировок k -го процесса¹ параметром χ_k , равным относительной части боковой поверхности макромолекул, вдоль которой при данном процессе осуществляется достаточное для разрыва Н-связей межмолекулярное проскальзывание. Тогда прохождение k -го процесса в любом микрообъеме уменьшает локальную концентрацию β_n , существовавшую после $(k-1)$ -го процесса, на величину $\chi_k \beta_n$. Для описания распространения деформации по объему образца во времени введем функции $\varphi_k(t) = V_k(t)/V$, где $V_k(t)$ — объем полимера, в котором к моменту времени t прошел k -й деформационный процесс. Функции $\varphi_k(t)$ связаны с макродеформацией образца $\epsilon(t)$ соотношением

$$\epsilon(t) = \sum_{k=1}^n \eta_k \varphi_k(t), \quad (1)$$

где η_k — увеличение локальной деформации материала, обусловленное k -м процессом, а n — число процессов, развивающихся в данном полимере.

Введенных характеристик деформации χ_k и φ_k достаточно для определения зависимости относительного числа $\Delta\beta$ разорванных при дефор-

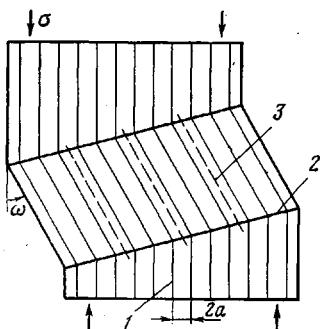


Рис. 1. Схематическое изображение полосы сброса в ориентированном полимере: 1 — оси макромолекул (межцепное расстояние $2a$); 2 — плоская граница полосы; 3 — плоскости, отстоящие друг от друга на расстояние $2a_m$, по которым идет межмолекулярное проскальзывание в полосе

мировании Н-связей от времени t , прошедшего после приложения нагрузки к образцу

$$\Delta\beta(t) = \beta_n^0 \left[\chi_1 \varphi_1(t) + \sum_{k=1}^n (1-\chi_1)(1-\chi_2)\dots(1-\chi_k) \chi_{k+1} \varphi_{k+1}(t) \right], \quad (2)$$

причем $\Delta\beta$ связано с экспериментально определяемой концентрацией β_n соотношением $\beta_n(t) = \beta_n^0 - \Delta\beta(t)$ (β_n^0 — концентрация Н-связей в полимере до деформирования). Выражение (2) показывает, что вклад деформационного процесса в изменение концентрации связей в Н-системе уменьшается с ростом его номера k и тем быстрее, чем более сильные нарушения ($\chi_i \rightarrow 1$) в Н-систему вносят предыдущие процессы. Если в выражениях (1) и (2) существенный вклад дают только члены, пропорциональные φ_1 , то по экспериментальным значениям $\Delta\beta$ и ϵ можно определить величину отношения $\eta_1/\chi_1 = \epsilon \beta_n^0 / \Delta\beta$, несущего определенную информацию о молекулярном механизме деформации полимера.

Для иллюстрации сказанного рассмотрим важный частный случай — деформирование ориентированных полимеров путем образования в них полос сброса (kink bands). Полосы сброса хорошо изучены экспериментально [4—6] и представляют собой четко локализованные зоны, в которых материал развернут относительно окружающего объема на некоторый угол ω (рис. 1). В данном случае величина φ_1 равна суммарному относительному объему, занятому полосами сброса, а локальная деформация сдвига в полосе $\eta_1 = \omega$ и может быть определена с помощью электронной микроскопии [4—6]. Межмолекулярное проскальзывание в полосе сброса идет только по выделенным плоскостям (рис. 1), отстоящим друг от друга

¹ Повторные процессы нумеруются в том порядке, в каком они следуют друг за другом в фиксированной точке полимера.

на расстояние $2am$, при этом $\kappa_i = (z-2)/mz$, где $z=4-6$ – координационное число укладки линейных макромолекул. Повторные процессы ($k=2, 3, \dots$) представляют собой пересечение двух и более полос в одном и том же микрообъеме, их вклад существен только при больших степенях деформации [4–6]. В результате совместное применение методов ИК-спектроскопии и электронной микроскопии позволяет найти расстояние между плоскостями скольжения при сбросообразовании $m=(z-2)\epsilon\beta_n^0/z\omega\Delta\beta$, которое необходимо знать при количественных расчетах данного механизма деформации [7].

Включим теперь в рассмотрение процесс восстановления разорванных Н-связей, который можно охарактеризовать функцией восстановления $f(t-t_s)$, не зависящей от величины деформации ϵ . Эта функция описывает изменение концентрации β_n в идеализированном материале, переходящем в деформированное состояние с разрывом всех исходных Н-связей в момент времени t_s ; при $t > t_s$, материал больше не деформируется. Различные факторы (например, стерические помехи от неполярных боковых групп), препятствующие образованию при восстановлении всех возможных Н-связей ($\beta_n=1$), в первом приближении можно учесть, представив f в виде $f(t-t_s)=\beta_n^0 f_m(t-t_s)$, где функция $f_m(0 \leq f_m \leq 1)$ соответствует восстановлению в модельном полимере с $\beta_n^0=1$.

Можно показать, что с учетом восстановления разорванных связей поведение Н-системы определяется соотношением (выписан только вклад двух первых деформационных микропроцессов)

$$\begin{aligned} \beta_n(t) = \beta_n^0 & \left[1 - \kappa_1 \varphi_1(t) - (1-\kappa_1) \kappa_2 \varphi_2(t) + \kappa_1 \int_0^t f_m(t-t') \cdot \right. \\ & \cdot \varphi_1(t') dt' + \kappa_2 \int_0^t f_m(t-t') \varphi_2(t') dt' - \kappa_1 \kappa_2 \int_0^{(\lambda_1 t)} f_m(t-t') \varphi_1(t') dt' \left. \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь интегральные члены имеют вид хорошо известного интеграла Диомеля. Первый интеграл дает вклад процесса восстановления, возникающего сразу после перехода микрообъемов полимера в деформированное состояние, а остальные два показывают, что второй деформационный процесс «стирает память» о предыдущем и восстановление начинается с нового момента времени. В случае $\kappa_1=\kappa_2=\dots=\kappa_n=1$ имеем для всех n процессов

$$\beta_n(t) = \beta_n^0 \left[1 - \varphi_1(t) + \sum_{k=1}^n \int_{(\lambda_k t)}^t f_m(t-t') \varphi_k(t') dt' \right] \quad (4)$$

В выражениях (3) и (4) параметры $\lambda_k \leq 1$ задаются уравнениями $\varphi_k(\lambda_k t) = \varphi_{k+1}(t)$ ($k=1, 2, 3, \dots$) и характеризуют отношение скоростей $\dot{\varphi}_{k+1}/\dot{\varphi}_k$ деформационных процессов.

Для получения (по данным ИК-спектроскопии) новой информации о механизмах деформации и молекулярной подвижности необходимо выделить отдельно вклады процессов разрушения и восстановления связей из общей картины поведения Н-системы (формула (3) или (4)). Когда в этих соотношениях можно положить $f_m=\text{const}=f_m(\infty)$ (например, если скорость восстановления много больше скорости деформации), тогда эти вклады разделяются

$$\beta_n(t) = \beta_n^0 - [1-f_m(\infty)] \Delta\beta(t) \quad (5)$$

В выражении (5) $\Delta\beta(t)$ задано формулой (2) и представляет собой концентрацию разорванных деформационными перегрупировками Н-связей. Обнаруженное свойство Н-системы позволяет, как будет показано ниже, определить из экспериментальных данных $f_m(\infty)$ и функцию $\Delta\beta(t)$.

Концентрационная зависимость процесса восстановления Н-связей. Разорванные деформацией водородные связи могут восстанавливаться либо

в исходных парах полярных групп, либо между новыми «соседями» (переключение связей). Допустим, что в области необратимых в условиях опыта неупругих деформаций реализуется только последняя возможность; это подтверждается и приведенным ниже сопоставлением теории с экспериментом.

Процесс переключения носит вероятностный характер, что должно приводить к появлению зависимости функции восстановления f_m от концентрации c в полимере полярных групп, способных к образованию Н-связей. Вероятность возникновения водородной связи между двумя выбранными полярными группами определяется вероятностью одновременного попадания этих групп в область пространства молекулярных размеров и расположения соответствующих диполей под определенным углом по отношению друг к другу.

Требуемое для переключения сближение полярных групп может произойти двумя разными путями: на траектории движения групп при деформационной перегруппировке макромолекул или за счет теплового молекулярного движения после завершения элементарного акта деформации. Условно назовем первый вид восстановления динамическим, а второй — термическим.

Термическое восстановление связано со всеми видами молекулярной подвижности, существующими в полимере при данной температуре T . В качестве их общей условной характеристики введем величину термического поля контакта S_t полярной группы. Под полем контакта подразумевается та часть «боковой поверхности» звеньев соседних макромолекул, с которой полярная группа («метка» на кинетической единице) за счет молекулярного движения способна сблизиться до расстояний, достаточных для образования Н-связи. Поле $S_t(t-t_s)$ полярных групп выбранного микрообъема растет с увеличением времени $(t-t_s)$, прошедшего с момента его перехода в деформированное состояние, стремясь к предельному, характерному для данного молекулярного движения значению $S_t(\infty)$.

Для расчета концентрационной зависимости термического восстановления рассмотрим полимер химического состава $[A]_i[B]_j$, в котором звенья А длиной d_A не имеют способных к образованию Н-связи атомных групп, а звенья В длиной d_B содержат такие полярные группы (как доноры, так и акцепторы протона). Концентрацию c полярных групп определим как $c=jd_B/(id_A+jd_B)$ и ограничимся только случаем малых концентраций ($c \ll 1$). Пусть суммарная длина всех макромолекул в образце равна $L=N_Ad_A+N_Bd_B$, при этом общая площадь их боковой поверхности составит $2\pi aL$ (a — средний радиус макромолекулы, условно рассматриваемой как цилиндрическое тело). Вероятность $P(1)$ того, что некоторая полярная группа в полимере не попадет в поле контакта S_t выбранной группы, в случае равномерного распределения полярных групп по объему равна $P(1)=1-S_t/2\pi aL$. Пользуясь правилом умножения вероятностей, для вероятности $P(N_B-1)$ одновременного отсутствия в поле контакта S_t всех (N_B-1) полярных групп получим

$$P(N_B-1)=\left(1-\frac{S_t}{2\pi aL}\right)^{N_B-1} \quad (6)$$

После перехода к пределу при $N_A \rightarrow \infty$, $N_B \rightarrow \infty$ выражение (6) преобразуется в

$$P=\exp\left(-c\frac{S_t}{2\pi ad_B}\right)$$

и, следовательно, функция переключения определяется соотношением

$$f_m(t)=1-\exp\left[-c\frac{S_t(t)}{s_e}\right], \quad (7)$$

где условная единица площади $s_e=2\pi ad_B$, т. е. равна площади боковой поверхности звена В. Подчеркнем, что f_m в формуле (7) не зависит от длины d_B при заданном числе полярных групп на единицу длины макромолекулы.

Поле контакта S_t фактически характеризует масштаб перемещений кинетических единиц молекулярной подвижности при температуре T . В случае отсутствия движения основных цепей макромолекул поле мало: $S_t < s_e$. При этом, согласно соотношению (7), в полимерах с $c \leq 0,3$ вклад восстановления $f_m \ll 1$, т. е. пренебрежимо мал по сравнению с вкладом разрушения Н-связей. Следовательно, спектроскопические данные, полученные при достаточно низких температурах, когда движение основных цепей заморожено, позволяют определить по уравнению (5) $\Delta\beta$ и непосредственно изучить разрушение Н-связей.

Динамическому восстановлению отвечает соответствующее динамическое поле контакта S_D . При оценке S_D необходимо учитывать, что устойчивая Н-связь может образоваться только вблизи конечной точки деформационной траектории участка макромолекулы с полярной группой, так как если перемещение этого участка значительно отличается от среднего при данном процессе, то возникают упругие искажения материала, энергия которых много больше энергии водородной связи. Учитывая, что перемещение атомов основных цепей при элементарном акте деформации составляет величину порядка межцепного расстояния $2a$, для динамического поля имеем $S_D \approx s_e$. Следовательно, в рассматриваемых полимерах ($c \leq 0,3$) вклад динамического восстановления в общую картину поведения Н-системы можно не учитывать.

Временная зависимость восстановления. Вид функций $S_t(t)$ и $f_m(t)$ определяется механизмом молекулярного движения, вызывающего термическое восстановление. Проиллюстрируем временные зависимости на следующей модели подвижности: помимо тепловых колебаний атомов и их групп вблизи положений равновесия возможен переход любого участка цепи определенной длины (сегмента) из одной квазиравновесной конформации в другую и обратно. Пусть энергетический барьер, разделяющий эти два положения, достаточно высок, так что устойчивая Н-связь образуется только вблизи дна потенциальных ям. Обозначим общее предельное поле данной подвижности S_t , а поле, связанное с тепловыми колебаниями вблизи положения равновесия, — δS .

После перехода данного микрообъема в деформированное состояние площадь текущего поля $S_t(t)$ практически мгновенно достигнет δS и будет оставаться такой, пока один из сегментов, включающих в себя либо данную группу, либо участок ее контакта на противолежащей макромолекуле, не перейдет в другую конформацию («активный переход»). При этом максимальное увеличение $S_t(t)$ равно δS . Учитывая, что положение каждого приращения δS в S_t зависит от переходов в целой группе сегментов, формирующих предельное поле S_t , можно принять равную вероятность попадания δS в любую точку S_t при любом активном переходе. Тогда после l активных переходов поле достигнет величины

$$S(l) = \delta S \left[1 - \left(1 - \frac{\delta S}{S_t} \right)^{l+1} \right] \quad (8)$$

Число активных переходов, происходящих за время t , равно $l = 2pt/\tau$, где τ — среднее время релаксации сегментов, не имеющих водородных связей с окружением, а p — число атомов основной цепи в сегменте. Подставляя соотношение (8) в формулу (7), определяем зависимость восстановления от времени

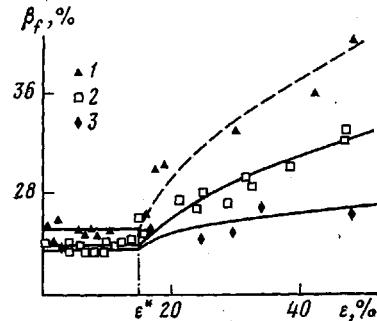
$$f_m(t) = 1 - \exp \left\{ \frac{-cS_t}{s_e} \left[1 - \left(1 - \frac{\delta S}{S_t} \right)^{2pt/\tau+1} \right] \right\}$$

Из полученного выражения следует, что если в некотором температурном интервале основной вклад дает рассматриваемый механизм подвижности, то экспериментальная кривая $f_m(t)$ должна быть прямой линией в координатах $\ln \left\{ 1 - \frac{\ln[1-f_m(t)]}{\ln[1-f_m(\infty)]} \right\}$ и t . Экстраполяция прямой к $t=0$ позволяет определить $\ln[1-\delta S/S_t]$, т. е. масштаб перемещений δS при тепловых колебаниях. По угловому коэффициенту можно найти отношение τ/p

и оценить время релаксации. Таким образом, изучение по данным ИК-спектроскопии зависимости f_m от времени t дает новую информацию о механизме подвижности.

Сопоставление теории с экспериментом. В работах [2, 3] методом ИК-спектроскопии исследовано влияние неупругой деформации сжатия на систему водородных связей в ряду сополимеров стирола с метакриловой кислотой (МАК) при концентрации последней от 2 до 60 мол. %. На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость изменения концентрации β_f , свободных от Н-связей групп COOH в трех сополимерах (с 5, 16 и 33 мол. % МАК) при увеличении деформации. Анализ методики [2, 3] показывает, что эти данные соответствуют предельному восстановлению $f_m(\infty)$ в Н-си-

Рис. 2. Зависимость концентрации β_f , свободных от Н-связей групп COOH в сополимерах стирола с МАК от деформации сжатия ϵ : 1–3 – экспериментальные точки для сополимеров с 5, 16 и 33 мол. % МАК соответственно. Сплошные линии – усреднение экспериментальных данных, штриховая линия – предсказание теории согласно уравнению (9)



стеме при 20–80°. Поэтому для их описания можно воспользоваться соотношением (5), преобразовав его к концентрации свободных от Н-связей групп

$$\beta_f(\epsilon, c) = \beta_{H^0}(c) + [1 - \beta_{H^0}(c)] [1 - f_m(\infty)] \Delta\beta(\epsilon), \quad (9)$$

где f_m определяется по формуле (7), а концентрация разорванных Н-связей $\Delta\beta$ соответствует выражению (2). В теории неизвестна величина поля контакта S_t и функция $\Delta\beta(\epsilon)$, а по экспериментальным зависимостям $\beta_f(\epsilon, c)$ ² при трех значениях концентрации c имеем три уравнения типа (9). Пользуясь двумя из них (при $c_1=0,16$ и $c_2=0,33$), мы нашли неизвестные параметры теории. Площадь поля контакта S_t в интервале деформаций от 15 до 50% оказалась не зависящей от ϵ и составила $S_t=(4-5)s_e$. Вид функции $\Delta\beta(\epsilon)$ представлен на рис. 3. Уравнение (9) после подстановки значений S_t и $\Delta\beta$ дает возможность предсказать зависимость $\beta_f(\epsilon, c)$ при любой концентрации полярных групп в сополимерах. Для $c=0,05$ результат представлен на рис. 2 штриховой линией.

Хорошее согласие между экспериментальными данными и рассчитанной теоретически зависимостью при $c=0,05$ подтверждает правильность определения параметра S_t и функции $\Delta\beta(\epsilon)$ и доказывает справедливость утверждения о преимущественном переключении связей в области вынужденно-эластических деформаций.

Обсудим полученные из сопоставления теории с экспериментом новые характеристики. Функция $\Delta\beta(\epsilon)$ определяет зависимость концентрации разорванных Н-связей от величины неупругой деформации, которая, как видно из рис. 3, является нелинейной. Если $\chi \approx 1$, то $\Delta\beta(\epsilon) \approx \varphi_i(\epsilon)$, т. е. кривая $\Delta\beta(\epsilon)$ показывает долю объема полимера, в котором на микроуровне прошли деформационные перегруппировки. Полученный нами результат ($\Delta\beta(50\%) \approx 0,25$) свидетельствует, по-видимому, о том, что, даже когда макроскопически деформируется весь образец, в материале остается значительная часть объема, недеформированного на молекулярном уровне.

Величина поля S_t характеризует масштаб перемещений в исследованных полимерах кинетических единиц подвижности, не имеющих водородных связей с окружением. Следовательно, S_t характеризует в первом приближении молекулярную подвижность в ПС. Значение $S_t=(4-5)s_e$ однозначно указывает на существование в ПС в интервале температур 20–80° подвижности основных цепей макромолекул. Поскольку этот интервал соот-

² Рассматривается только область $\epsilon > \epsilon^*$, где деформация необратима при температуре опыта.

ветствует температурам между началом вторичного перехода (β -релаксации) и интервалом стеклования, полученные данные свидетельствуют в пользу предполагавшейся связи β -перехода с мелкомасштабной подвижностью участков основных цепей [8].

Проанализируем на основании данных о поле контакта S_t механизм мелкомасштабной подвижности. В стеклообразном состоянии тепловое движение основных цепей происходит, по-видимому, только внутри своего координационного окружения, т. е. без смены ближайших соседей. Основным видом движения при этом является вращение участков макромолекулы вокруг ее оси, сопровождающееся соответствующими смещениями атомов в цепи вдоль и поперек ее оси. Поле контакта S_t , связанное с такой подвижностью, равно $S_t = (\theta/\pi)^2 4r^2 \text{лаз}$, где θ — максимальный угол поворота участка цепи, r — максимальное смещение атомов вдоль оси от положения

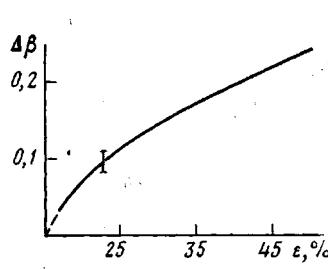


Рис. 3

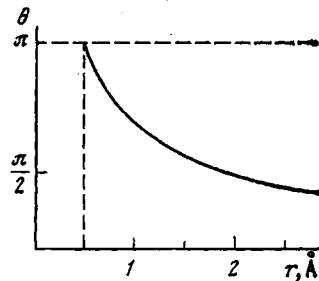


Рис. 4

Рис. 3. Концентрация $\Delta\beta$ разрушенных деформацией водородных связей в зависимости от величины деформации сжатия в сополимерах стирола с МАК

Рис. 4. Связь между углом поворота участка цепи θ и максимальным смещением его атомов вдоль оси цепи при мелкомасштабной подвижности. Кривая построена при $z=6$, $d=2,5 \text{ \AA}$

равновесия, a — средний радиус макромолекулы, а z — координационное число укладки линейных макромолекул. Экспериментальному значению $S_t=4,5 \text{ лаз}$ удовлетворяет только движение участков цепей, максимальные смещения при котором связаны между собой соотношением $\theta/\pi = \sqrt{1,125zd}/r$. Из графика функции $\theta(r)$, приведенного на рис. 4, следует, что при рассматриваемом движении атомы смещаются вдоль оси макромолекулы не менее чем на $0,5 \text{ \AA}$. С другой стороны, значительные смещения $r > d$ при тепловом движении маловероятны с энергетической точки зрения. Таким образом, наиболее вероятно, что мелкомасштабное движение в стеклообразном состоянии осуществляется путем вращения участков основных цепей вокруг оси макромолекулы на углы $\theta = (\pi/2) - \pi$, достаточные для конформационных переходов, при смещениях атомов вдоль оси порядка $r = (0,5-3) \text{ \AA}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берштейн В. А., Разгуляева Л. Г., Синани А. Б., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1976, т. 18, № 10, с. 3017.
2. Анищук Т. А., Берштейн В. А., Гальперин В. М., Егоров В. М., Колосова Т. О., Лагунов В. А., Разгуляева Л. Г., Синани А. Б., Степанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 963.
3. Разгуляева Л. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: Политехн. ин-т им. М. И. Калинина, 1979. 20 с.
4. Robertson R. E. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 8, p. 1315.
5. Shigematsu K., Imada K., Takayanagi M. J. Polymer Sci. A-2, 1975, v. 13, № 1, p. 73.
6. Tajima Y. J. Appl. Phys., Japan, 1975, v. 14, № 6, p. 789.
7. Владимиров В. И., Перцев Н. А., Романов А. Е. Прямоугольные дисклинационные петли наклона и их взаимодействие с другими дефектами. — Л., 1980, 45 с. (Препринт/ФТИ АН СССР).
8. Yano O., Wada Y. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 4, p. 669.

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

Поступила в редакцию
11.V.1981

DYNAMICS OF THE SYSTEM OF INTERMOLECULAR HYDROGEN BONDS
IN STRAINED POLYMERS

Pertsev N. A., Bershtein V. A.

S u m m a r y

The behaviour of the system of intermolecular hydrogen bonds during the deformation of solid polymers has been theoretically studied. The dependence of the change of the concentration of hydrogen bonds on the strain value and intensity of molecular mobility was found taking into account the rupture and partial reverse reduction of bonds. The probability of the reestablishment of distorted bonds was calculated as a function of concentration of polar groups in the polymer. The calculations were compared with available experimental data, and their coincidence was found. The dependence of the volume strained on the micro-level on the value of macro-deformation was evaluated. The scale of motions of kinetic unities of mobility in the region of β -transition of styrene copolymers was determined. The relation of this relaxational process with the motion of parts of main chains proceeding by the turn of these parts around the chain axis with the $\pi/2$ and π angles was confirmed.