

При обработке ЦНК с фотоокисленным ДЦГ окисью азота радикальные центры исчезают, но образования спшитого полимера не происходит. Это можно объяснить тем, что молекулы окиси азота реагируют с одним из радикальных центров и тем самым блокируют их рекомбинацию. Аналогичный результат должен был бы наблюдаться при обработке слоев парами иода. Однако в этом случае наряду с гибелю радикальных центров слой утрачивает растворимость. Образование спшитого полимера в этом случае мы не связываем с реакцией молекул иода с радикальными центрами, так как и необлученные слои теряют растворимость при обработке их парами иода.

В случае слоев ЦНК с моноазидом ни одна из указанных обработок не приводила к образованию спшитого полимера. Это подтверждает ранее высказанное в работе [7] предположение о том, что спшивание молекул полимера по радикальному механизму возможно только в тех системах, в которых при разложении азива в пределах одной клетки образуются по крайней мере два радикальных центра на двух разных молекулах полимера.

В отличие от ЦНК в ПС с ДЦГ не происходит образование спшитого полимера при облучении светом малой интенсивности ни на воздухе, ни в отсутствие кислорода. Это объясняется [8] неблагоприятным для образования спшитого полимера распределением молекул ДЦГ в слоях ПС внутри клубков макромолекул, а не между ними. Тот факт, что после обработки парами иода слои ПС с фотоокисленным ДЦГ теряют растворимость, например, в толуоле, видимо, связан не столько с реакцией иода с радикальными центрами, сколько со структурно-химической модификацией полимера, следующей за дестабилизацией радикальных центров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Химия высоких энергий, 1979, т. 13, № 4, с. 338.
2. Треушников В. М., Померанцева Л. Л., Фролова Н. В., Олейник А. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1979, т. 30, вып. 5, с. 929.
3. Треушников В. М., Фролова Н. В., Каракин Н. В., Олейник А. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1443.
4. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, вып. 3, с. 620.
5. Олейник А. В., Треушников В. М., Фролова Н. В. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1975, т. 20, № 5, с. 361.
6. Химические реакции полимеров / Под ред. Феттеса Е. М.: Мир, 1967, т. 1, с. 104.
7. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В., Семчиков Ю. Д. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1979, т. 24, № 5, с. 388.
8. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В., Семчиков Ю. Д. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 385.

Горьковский государственный университет  
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
23.II.1982

УДК 541.64:539.3

#### ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА И ОРИЕНТАЦИОННАЯ ВЫТЯЖКА ПОЛИМЕРОВ

*Бронников С. В., Веттергрен В. И., Френкель С. Я.*

Известно, что с помощью параметра Грюнайзена  $G$  можно описать некоторые термодинамические свойства твердых тел. В последнее время установлено [1], что этот параметр определяет также и прочностные свойства. Так,  $G$  входит в зависимости для определения параметров кинетического уравнения прочности Журкова: энергии активации механического разрушения  $U_0$ , структурно-чувствительный коэффициент  $\gamma$ . Известно также, что  $G$  определяет изменение упругих свойств твердых тел с температурой [2].

Ориентационная вытяжка — один из наиболее распространенных методов получения высокомодульных полимеров, поэтому установление закономерностей изменения параметра Грюнайзена при этом процессе представляет большой интерес. Для определения  $G$  мы воспользовались зависимостями модуля Юнга от температуры.

Хорошо известно, что для различных твердых тел в широком температурном интервале зависимость между модулем Юнга  $E$  и температурой  $T$  линейна [2, 3] и описывается выражением

$$E = E_0 - \beta T, \quad (1)$$

где  $E_0$  — значение модуля Юнга, экстраполированное к 0 К,  $\beta = \partial E / \partial T$ . В литературе имеются данные о том, что полимеры также подчиняются зависимости (1) [4]. Установлено, что связь между  $\beta$  и  $G$  описывается соотношением [2]

$$\beta = ACG^2 / r_0^3, \quad (2)$$

где  $C = 3k$  — теплоемкость,  $k$  — постоянная Больцмана,  $r_0$  — межатомное расстояние,  $A$  — численный коэффициент, зависящий от направления, в котором определяется упругий модуль, и от типа кристаллической решетки. В модели полимера как набора невзаимодействующих цепочек атомов для направления вдоль осей цепочек  $A = 2$ . Отсюда следует, что в такой модели параметр Грюнайзена  $G$ , определенный в направлении осей цепочек, связан с коэффициентом  $\beta$  соотношением [5]

$$G = \sqrt{V\beta r_0^3 / 6k} \quad (3)$$

Исследовали следующие полимеры: поликарбонат (ПКА), ПЭТФ и ПВС в виде пленок. Использовали изотропные пленки ПКА и ПЭТФ промышленного производства, полученные путем экструзии расплава через щелевую фильтру экструдера. Пленку ПВС получали поливом водного раствора полимера на твердую подложку (стекло).

Ориентацию полимеров осуществляли с помощью термоградиентного «утюга» [6] при температуре на 10° ниже т. пл. соответствующего полимера. Были достигнуты следующие степени вытяжки<sup>1</sup>:  $\lambda = 4$  (для ПКА), 7 (для ПЭТФ), 13 (для ПВС).

Модуль Юнга определяли на установке УМИВ-3 в режиме постоянной скорости деформации 5 мм/мин в температурном интервале 150–250 К. Использовали образцы длиной 15 и шириной 1 мм. Образцы выдерживали в термо- (крио-) камере в течение 1 мин, колебания температуры составляли при этом ±1°. При каждой температуре проводили не менее 10 испытаний и определяли среднее арифметическое. Модуль Юнга полимеров оценивали по начальному участку кривой напряжение — деформация при величине последней ≤1% (область упругих деформаций).

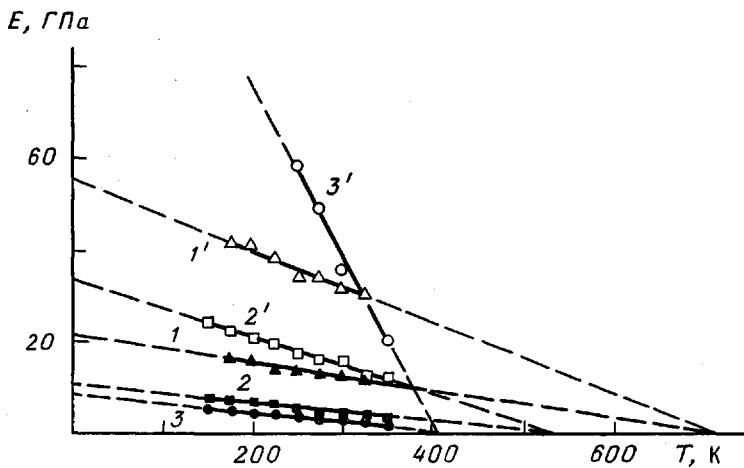
На рисунке представлены температурные зависимости модуля Юнга  $E$  изотропных ( $\lambda = 1$ ) и ориентированных полимеров. Как и ожидалось, эти зависимости линейны в исследованном интервале температур в соответствии с формулой (1). Экстраполяцией  $E$  к  $T = 0$  К были найдены значения  $E_0$ , из наклона зависимостей  $\beta$  найдены значения тензора параметра Грюнайзена в направлении осей макромолекулярных цепочек  $G^2$  (таблица). Характерно, что зависимости модуля Юнга от температуры изотропных и ориентированных полимеров сходятся в одну точку на оси температур ( $T = T^*$ ), в то время как при ориентации увеличивается угол наклона прямых (параметр  $\beta$ ) и модуль Юнга  $E$ . Из рисунка видно, что при увеличении ориентационной вытяжки происходит пропорциональное увеличение

<sup>1</sup> Степень вытяжки полимеров  $\lambda$  определяли как  $\lambda = L/L_0$ , где  $L_0$  — длина неориентированного (изотропного), а  $L$  — вытянутого образцов.

<sup>2</sup> При расчете по формуле (3) для всех полимеров принимали  $r_0 = 1,22 \cdot 10^{-10}$  м (расстояние между соседними атомами в проекции углеродной цепочки атомов на ее ось). Для оценочных расчетов это допустимо, несмотря на то, что для некоторых из исследованных полимеров в основной цепи находятся кроме углеродных и другие атомы или группы атомов, расстояния между которыми несколько отличаются от соответствующего значения для углеродной цепочки.

модуля Юнга и коэффициента  $\beta$ . Отсюда следует, что параметр Грюнайзена при вытяжке возрастает пропорционально  $E^2$ .

В литературе для неориентированных полимеров приведены следующие значения  $G$ , определенные калориметрическим методом; для ПКА – 0,91 [7], для ПВС – 0,87 [8], что довольно близко к вычисленным нами значениям  $G$  для тех же полимеров (0,8 и 0,9 соответственно). Это, по на-



Температурные зависимости модуля Юнга изотропных (1–3) и ориентированных (1'–3') полимеров. 1, 1' – ПКА, 2, 2' – ПЭТФ, 3, 3' – ПВС

шему мнению, свидетельствует о том, что используемая для описания модель полимера позволяет довольно точно оценить значение  $G$  для неориентированных полимеров. В работе [9] из зависимости скорости ультразвука от давления (для направления вдоль полимерных цепочек) для высокоориентированного волокна ПКА приведено значение  $G=1,8$ . Некоторое отличие от определенного нами значения ( $G=1,3$ ) может быть связа-

#### Значения составляющей тензора параметра Грюнайзена, совпадающей с осью ориентации, для полимеров $G$ и полимерных цепочек $G_{\text{ц}}$

Полимер	$G$		$G_{\text{ц}}$
	изотропный	ориентированный	
ПКА	0,8	1,3 ( $\lambda=4$ )	3,4
ПЭТФ	0,5	1,1 ( $\lambda=7$ )	3,7
ПВС	0,9	2,8 ( $\lambda=13$ )	5,9

но с тем, что автор работы [9] определял  $G$  для волокна, ориентированного выше, чем исследованная пленка.

Рассмотрим причины, приводящие к росту параметра Грюнайзена при ориентационной вытяжке. Увеличение  $G$  может быть связано с изменением надмолекулярной структуры полимера. Согласно широко распространенной модели надмолекулярного строения [10], кристаллизующийся полимер может быть представлен в виде чередующихся областей с высокой и низкой упорядоченностью макромолекул (кристаллические и аморфные области соответственно), связанных между собой проходными цепями, причем механические свойства полимера определяются числом и выпрямленностью последних. В ходе ориентационной вытяжки размеры аморфных прослоек уменьшаются, а доля проходных макромолекул возрастает, что приводит к увеличению прочностных и упругих характеристик образ-

ца. Вследствие постоянства  $T^*$  это приводит к увеличению коэффициента  $\beta$  и, следовательно,  $G$ .

Поскольку процесс разрушения полимеров основан на разрыве молекулярных цепей, представляло интерес также провести оценочный расчет параметра Грюнайзена для полимерной цепи  $G_{\text{ц}}$ . Как и в работе [11] прием, что выполняется следующее соотношение:

$$E_{\text{ц}}/\beta_{\text{ц}} = E_{\text{обр}}/\beta_{\text{обр}}, \quad (4)$$

где индексы ц и обр относятся к полимерной цепи и реальному образцу соответственно. Согласно выражению (4), были вычислены значения  $\beta_{\text{ц}}$  и  $G_{\text{ц}}$ , приведенные в таблице. При расчете использовали значения  $E_{\text{ц}}$  и  $E_{\text{обр}}$  при 293 К. Модули Юнга цепочки (модули упругости кристаллитов), равные для ПКА 230, для ПЭТФ 140 и для ПВС 180 ГПа, приведены в работах [12, 13]. Из таблицы видно, что значение  $G_{\text{ц}}$  в 2–3 раза превосходит соответствующие значения для образцов. Довольно высокие значения составляющей тензора параметра Грюнайзена, совпадающей с осью вытяжки ориентированных полимеров, по сравнению с приводимыми обычно в литературе величинами для твердых тел ( $G=1-2$  [2]) согласуются с сильным изменением модуля Юнга от температуры (высокими значениями коэффициента  $\beta$ ).

Таким образом, из экспериментальных зависимостей модуля Юнга полимеров от температуры установлено, что составляющая тензора параметра Грюнайзена вдоль оси ориентации увеличивается с вытяжкой полимера, причем изменение этой составляющей параметра происходит пропорционально изменению квадрата модуля Юнга.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 11, с. 3344.
2. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.—Л.: Физматгиз, 1963. 312 с.
3. Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностр. литературы, 1963. 232 с.
4. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 312 с.
5. Кусов А. А., Веттегрен В. И. Физика твердого тела, 1980, т. 22, № 11, с. 3350.
6. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 2, с. 132.
7. Urzendorf S. R., Guenter A. H., Asay J. R. Polymer Preprints, 1968, v. 9, № 1, p. 878.
8. Warfield R. W. Makromolek. Chem., 1974, B. 175, № 11. S. 3285.
9. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977. 272 с.
10. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
11. Веттегрен В. И., Кусов А. А., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. В кн.: Препринты III Междунар. симп. по хим. волокнам. Калинин, 1981, т. 1, с. 174.
12. Sakurada I., Ito T., Nakatae K. J. Polymer Sci. C., 1966, № 15, p. 75.
13. Перепелкин К. Е. Хим. волокна, 1966, № 2, с. 9.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1.III.1982