

в растворе. В конечном счете анизотропная укладка участков макроцепей в растворе приводит к образованию мезофазы в пленке, что регистрируется рентгеновским методом. У ДФО-СОД эффекты анизотропной укладки в растворе отсутствуют, вследствие этого при образовании пленки ПАК ДФО-СОД полимеры остаются аморфными, что и предопределяет их структуру при последующей имидизации и термомеханические свойства.

В заключение отметим, что обнаруженная текучесть не может быть обусловлена термической деструкцией полимеров. Показатели термостабильности, оцененные по 5%-ной потере веса, составляют 470 и 500° для ДФО-СОД-*m* и ДФО-СОД-*n* соответственно [2], что более чем на 200° превышает температуры текучести. Полимерные пленки после плавления сохраняли механические характеристики на исходном уровне: предел прочности $\sigma=1000$ кг/см², разрывную деформацию 5–7%. Вязкость расплава при 390° составляла для ДФО-СОД-*m* 10^6 и для ДФО-СОД-*n* $5 \cdot 10^7$ П.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2496.
2. Котон М. М., Светличный В. М., Кудрявцев В. В., Смирнова В. Е., Маричева Т. А., Александрова Е. П., Миронов Г. С., Устинов В. А., Москевич Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1058.
3. Котон М. М., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В., Слизкова В. П., Силинская И. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 532.
4. Котон М. М., Эскин В. Е., Барановская И. А., Кудрявцев В. В., Слизкова В. П. В кн.: Междунар. симп. по макромолек. химии. М.: Наука, 1978, т. 5, с. 199.
5. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Стадник В. П., Струнников А. Ю., Жукова Т. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1010.
6. Сидорович А. В., Струнников А. Ю. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 409.
7. Лаврентьев В. К., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2465.
8. Прокопчук Н. Р., Баклагина Ю. Г., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1126.
9. Stein R. S., Wilson P. R. J. Appl. Phys., 1962, v. 33, № 6, p. 1914.
10. Эрельбург Е. Г., Пискарева Е. П., Поддубный И. Я. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 12, с. 2644.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5.VI.1982

УДК 541.64:539.3

ПРОЧНОСТЬ И КОГЕЗИЯ ТВЕРДЫХ НЕОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Милагин М.Ф., Шишкин Н.И.

Выяснение роли химических связей внутри макромолекул и межмолекулярных взаимодействий в придании полимерам тех или иных желаемых значений прочности — одна из важных задач физики прочности полимеров [1–12].

В настоящей работе представлены результаты изучения взаимосвязи между прочностью твердых неориентированных полимеров и степенью их межмолекулярного взаимодействия, характеризуемой плотностью энергии когезии. Исследован ряд гибкоцепных аморфных и частично-кристаллических полимеров промышленного производства разного химического строения, характеризуемых разной степенью межмолекулярного взаимодействия.

Значения плотности энергии когезии брали из литературных источников [13, 14]. Эти значения, как правило, наибольшие и отвечают температуре 0 К.

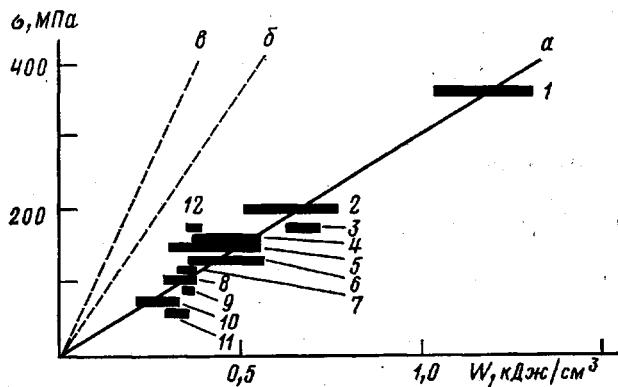
Как известно, прочность любого полимера, находящегося в твердом состоянии, может меняться в широких пределах в зависимости от условий испытания.

В настоящей работе прочность неориентированных полимеров определяли на лабораторной разрывной установке при 77 К и скорости растяже-

ияя $0,001 \text{ с}^{-1}$. Измеренные при этой температуре значения прочности для каждого из исследованных полимеров оказались наибольшими по сравнению с приводимыми в литературе значениями. Поэтому литературные данные по прочности неориентированных полимеров не приводили и не обсуждали.

Образцы для исследований вырубали в форме двусторонних лопаток из пленок и полосок. Неровности на боковых поверхностях образцов удаляли шлифованием. Кроме того, некоторые полимеры исследовали в форме волокон разного диаметра. Значения прочности полимеров устанавливали усреднением данных 10–20 образцов. Разброс значений прочности для каждого полимера, как правило, не превышал 10%.

На рисунке представлена зависимость предела прочности σ исследованных неориентированных полимеров от плотности энергии когезии W . Горизонтальными линиями указаны диапазоны значений W , в пределах



Зависимость предела прочности неориентированных полимеров от плотности энергии когезии по экспериментальным данным при 77 К (а) и по результатам теоретических расчетов для моделей I (б) и II (в).
 а: 1 – ПВС, 2 – поликаапролид, 3 – ПАН, 4 – ПОМ, 5 – ПВХ, 6 – ПЭТФ, 7 – ПЭ, 8 – ПП, 9 – бутадиен-стирольный (невулканизированный) каучук СКС-30, 10 – ПТФЭ, 11 – ПС, 12 – ПММА

которых разные авторы характеризуют тот или иной полимер [13–15]. Видно, что в области $W=0,3\text{--}0,4 \text{ кДж/см}^3$ имеются два полимера (ПС и ПММА) со значительными отклонениями ($\pm 40\%$) по прочности от средних значений $\sigma=100\text{--}120 \text{ МПа}$. Данные для других полимеров укладываются на одну прямую, проходящую через начало координат.

Уравнение этой прямой имеет вид

$$\sigma = 1/3W \quad (1)$$

Такое же уравнение (1) ранее было установлено [11] из данных для трех полимеров – ПЭТФ, поликаапролида и ПВС. Нам представляется, что степень важности разброса данных и их отклонения от прямой (1) можно установить, если сопоставить опытные данные с расчетной зависимостью $\sigma=f(W)$.

Такой расчет может быть сделан на основе рассмотрения межмолекулярного потенциала Леннарда – Джонса 6–12.

В общем виде этот потенциал записывается через расстояние между частицами r как

$$U(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}, \quad (2)$$

где a , b , m и n – постоянные, не зависящие от r .

Для описания различных физических свойств используются две структурные модели: модель гранецентрированной решетки (I) [9] и модель взаимодействующих цепей (II) [10].

Потенциальная энергия совокупности всех валентно-несвязанных атомов для этих моделей вычисляется с использованием ЭВМ и может быть выражена в зависимости от расстояния между ближайшими валентно-несвязанными атомами или удельного объема V . Зависимости U от V имеют вид [9, 10]:

для модели I

$$U_1(V) = -\frac{a'}{V^{m/3}} + \frac{b'}{V^{n/3}} \quad (3)$$

и для модели II

$$U_2(V) = -\frac{a''}{V^{\frac{m-1}{2}}} + \frac{b''}{V^{\frac{n-1}{2}}} \quad (4)$$

В уравнениях (3) и (4) a' , a'' , b' и b'' – коэффициенты, не зависящие от V .

Максимальную прочность неориентированного полимера при одноосном растяжении, отвечающую идеальному случаю (коэффициент Пуассона $\mu=0$) можно определить как

$$\sigma_m = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{v=v_m},$$

где V_m – объем, отвечающий σ_m . Его значение можно найти из условия

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_{v=v_m} = 0$$

Учитывая, что $W = \frac{U(V_0)}{V_0}$ и используя уравнения (3) и (4), получаем: для модели I

$$\sigma_m = 0,74W \quad \text{при} \quad V_m = 1,29V_0, \quad (5)$$

и для модели II

$$\sigma_m = 1,03W \quad \text{при} \quad V_m = 1,235V_0, \quad (6)$$

где $U(V_0)$ и V_0 – потенциальная энергия и объем недеформированного полимера при 0 К. Можно считать, что плотность энергии когезии для двух моделей равна экспериментальным значениям W .

Уравнения (5) и (6) соответствуют тому, что работа деформации $\Delta U = 1/3 \int_{V_0}^{V_m} \sigma dV$, необходимая для изменения напряжения от нулевого значения до σ_m , равна $0,052U(V_0)$ и $0,057U(V_0)$ для моделей I и II.

Несмотря на то что для расчета были использованы две существенно разные модели строения неориентированного полимера, различие полученных значений σ_m сравнительно небольшое. Это обстоятельство находится в соответствии с экспериментальным фактом примерного равенства прочности аморфных и кристаллических образцов одного и того же полимера [11].

Зависимости $\sigma_m=f(W)$, отвечающие уравнениям (5) и (6), представлены на рисунке прямыми b и v . Для большинства полимеров отношение $\sigma_m/\sigma=2$ (для модели I) и 3 (для модели II). Для ПММА и ПС это отношение несколько иное.

Важным представляется то, что все экспериментальные значения прочности, как и прямая a , расположены ниже расчетных значений и соответственно прямых b и v . Поэтому из совокупности обсуждаемых данных следует, что экспериментальные значения прочности полностью объясняются степенью межмолекулярного взаимодействия. Более того, имеется некоторый резерв, позволяющий повышать опытные значения прочности неориентированных полимеров до величин, отвечающих рассчитанным из молекулярной когезии значениям σ_m .

Сделанные здесь выводы не устраниют задачу создания полимерных структур, прочность которых определялась бы прочностью химических связей макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н., Абасов С. А. Высокомолек. соед. 1961, т. 3, № 3, с. 441.
2. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Успехи физ. наук, 1972, т. 106, вып. 2, с. 193.
3. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.
4. Бартенев Г. М. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2341.
5. Ратнер С. Б. Механика композитных материалов, 1981, № 6, с. 970.
6. De Boer J. H. Trans. Faraday Soc., 1936, v. 32, № 1, p. 10.
7. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1952, с. 432.
8. Гуль В. Е. Механика полимеров, 1968, № 3, с. 474.
9. Haward R. N., Mac Callum J. R. Polymer Preprints, 1970, v. 11, № 2, p. 771.
10. Di Benedetto A. T. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 12, p. 3459.
11. Милагин М. Ф., Шишкун Н. И. Механика полимеров, 1975, № 6, с. 963.
12. Милагин М. Ф., Шишкун Н. И. Проблемы прочности, 1981, № 1, с. 106.
13. Перепелкин К. Е. Структурная обусловленность механических свойств высокориентированных волокон. М.: НИИТЭХИМ, 1970, с. 70.
14. Энциклопедия полимеров. Т. 1, М.: Советская энциклопедия, 1972, с. 1039.
15. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981, с. 320.

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

Поступила в редакцию
20.VI.1982

УДК 541.64 : 539.3 : 537.3

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ НА ВЕЛИЧИНУ ЗАРЯДА ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРЕТОВ

Борисова М. Э., Закревский В. А., Койков С. Н.,
Тихомиров А. Ф.

Электретные мембранны, используемые в разнообразных датчиках, подвергаются действию механических напряжений, вызывающих их деформацию [1], что может влиять на величину электретного заряда и, следовательно, на рабочие характеристики всего устройства в целом.

Нами исследованы зависимости электретной разности потенциалов от величины относительной деформации ε .