

**О ПРИЧИНАХ НЕЛИНЕЙНОСТИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ
ЗАВИСИМОСТЕЙ МОДУЛЯ ЮНГА ОРИЕНТИРОВАННЫХ
ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР**

**Бронников С. В., Веттергренъ В. И., Воробьевъ В. М.,
Коржавинъ Л. Н., Френкель С. Я.**

Как установлено многочисленными экспериментами, модуль Юнга E твердых тел и ориентированных полимеров в области умеренных температур с повышением последней линейно уменьшается. Известно [1, 2], что уменьшение E для твердых тел связано с тепловым расширением межатомных связей α соотношением

$$E \approx E_0 \left(1 - \frac{k\alpha}{C_v^\circ \epsilon} T \right) \quad (1)$$

Здесь E_0 — значение модуля Юнга, полученное экстраполяцией прямой $E(T)$ к 0 К; k — постоянная Больцмана; C_v° — теплоемкость в классической области температур; ϵ — разрывное удлинение межатомных связей. Основное отличие полимеров от твердых тел — наличие в них в значительной степени развитых релаксационных процессов, описываемых уравнением Александрова — Гуревича — Лазуркина [3]. С учетом этих явлений уравнение (1) для полимеров следует записать в виде

$$E = E_0 \left(1 - \frac{k\alpha \ln \tau/\tau_0}{C_v^\circ \epsilon} T \right), \quad (2)$$

где $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-14}$ с — величина, численно равная периоду колебаний атомов в твердом теле; τ — продолжительность эксперимента; $\epsilon \approx 0,15$ для полимеров.

Из формулы (2) следует, что в диапазоне классических температур, где, как известно, значение α постоянно [4], модуль линейно уменьшается при повышении температуры. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментальными данными для различных тел: металлов, кристаллов, полимеров [1, 2, 5]. Однако, как установлено нами ранее [6] и известно из литературных данных [7], в области низких температур для многих полимеров наблюдаются отклонения зависимостей $E(T)$ от линейной.

Природа нелинейности зависимостей $E(T)$ в области низких температур для твердых тел обусловлена переходом из классической температурной области в квантовую, где происходит «вымораживание» колебательных мод твердого тела, и, как следствие, изменение коэффициента теплового расширения с понижением температуры. Это заключение справедливо и для полимеров [4]. В настоящей работе это предположение проверяется прямым экспериментом по определению теплового расширения мономерных звеньев полимеров, выполненным при помощи ИК-спектроскопии.

Из теории известно [8], что относительное смещение $\frac{v_i - v_i^0}{v_i^0} = \frac{\Delta v_i}{v_i^0}$ максимума i -той полосы поглощения связано с относительной деформацией связей твердого тела ϵ модовым параметром Грюнайзена G_i ,

$$\frac{\Delta v_i}{v_i^0} \approx G_i \epsilon \quad (3)$$

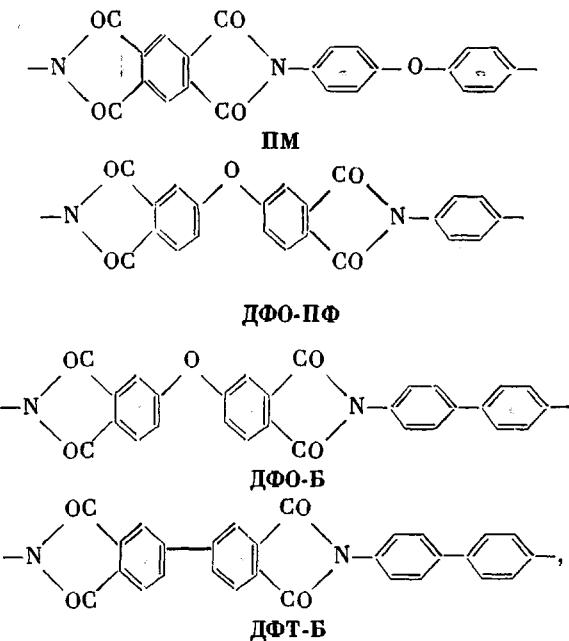
Если деформация связей происходит вследствие теплового воздействия, то $\epsilon = \alpha T$, где α — коэффициент теплового расширения мономерных звеньев.

Тогда выражение (3) примет вид

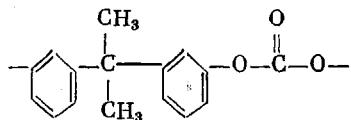
$$\frac{\Delta v_i}{v_i^0} \simeq G_i \alpha T^1 \quad (4)$$

Таким образом, как следует из формулы (4), по смещению максимума полосы поглощения от температуры можно определить зависимость коэффициента теплового расширения от температуры.

Исследовали высокоориентированные волокна и пленки полиимидов, мономерные звенья которых имеют следующее строение:



а также ориентированную пленку поликарбоната (ПК), мономерное звено которого выражается формулой



Эксперименты по определению температурной зависимости модуля Юнга были выполнены на установке для механических испытаний полимерных волокон и пленок УМИВ-3 (образцы ДФО-ПФ, ДФО-Б, ДФТ-Б) в режиме постоянной скорости деформации 5 мм/мин и на разрывной машине конструкции МГПИ (образцы ПМ и ПК) при скорости растяжения 1 мм/мин. Модуль Юнга определяли по начальному участку кривой нагрузка — деформация при величине последней 0,5% (область упругих деформаций). Размеры исследованных образцов составляли для волокон ДФО-ПФ, ДФО-Б и ДФТ-Б длина 15 мм, диаметр ≈ 20 мкм, для пленок ПМ и ПК — длина 50 мм, ширина 5 мм, толщина ≈ 30 мкм. Колебания температуры во время термо-криостатирования образцов не превышали ± 1 К. При каждой температуре опыта проводили не менее 10 измерений модуля и вычисляли среднее арифметическое. Время измерения модуля τ составляло 0,1 с.

Спектроскопическую часть исследований выполняли на ИК-спектрофотометре DS=403 G (фирма «JASCO»). Исследовали пленки перечис-

¹ Надстрочный индекс 0 в v_i^0 означает, что это значение v_i , полученное экстраполяцией прямой $v_i(T)$ к 0 К.

ленных выше полимеров толщиной ≈ 30 мкм. Для измерений использовали следующие полосы поглощения: 1014 (ПМ), 1023 (ДФО-ПФ), 1008 (ДФТ-Б), 1081 см⁻¹ (ПК).

На рис. 1 приведены зависимости $E(T)$ исследованных полимеров, которые, как видно, линейны в области умеренных температур, а в низкотемпературном диапазоне нелинейны. Аналитическое описание низкотемпературного хода $E(T)$ приведено в работе [6]. На рис. 2 представлены зависимости смещения максимумов полос поглощения тех же полимеров от температуры. В области классических температур они линейны; в области температур ниже комнатной становятся заметны отклонения от линейности, причем температуры начала этих отклонений на зависимостях

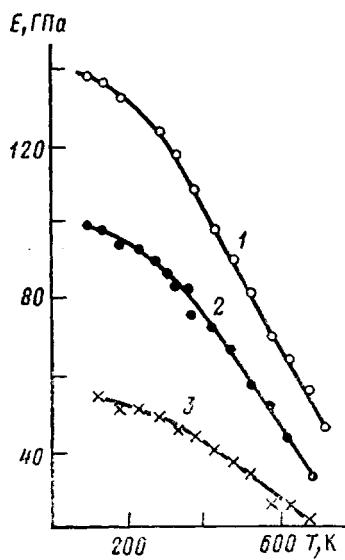


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости модуля Юнга исследованных полимидов. Здесь и на рис. 2–4: 1 – ДФО-Б, 2 – ДФО-ПФ, 3 – ДФТ-Б

Рис. 2. Температурные зависимости смещения максимумов полос поглощения в ИК-спектрах

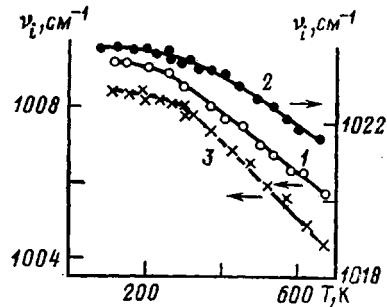


Рис. 2

$E(T)$ и $\nu_i(T)$ близки. Продифференцировав кривые, изображенные на рис. 2, по температуре, получим, в соответствии с формулой (4), температурную зависимость коэффициента теплового расширения, которая приведена на рис. 3. Значения модового параметра Грюнайзена G_i , необходимого для вычисления α , рассчитаны по смещению максимума полос поглощения от нагрузки по методике, описанной в работе [9], и приведены в таблице.

Некоторые параметры исследованных полимеров

Полимер	ν_i , см ⁻¹	G_i	$A = \frac{\partial (\Delta E/E_0)}{\partial (\Delta \nu_i / \nu_i^0)}$
ПМ	1016	0,12	255
ДФО-ПФ	1026	0,19	166
ДФО-Б	1011	0,24	132
ДФТ-Б	1011	0,28	110
ПК	1085	0,21	150

Из сопоставления рис. 1 и 3 следует, что в области температур, где на зависимостях $E(T)$ наблюдаются отклонения от линейности, коэффициент теплового расширения не постоянен, а меняется с изменением температуры. Для количественного сопоставления температурного изменения упру-

тих характеристик с данными, полученными методом ИК-спектроскопии, представим выражения (2) и (4) в виде

$$\frac{E_0 - E}{E_0} = \frac{k \ln \tau / \tau_0}{G_i C_v^0 \varepsilon_*} \cdot \frac{\Delta v_i}{v_i^0} \quad (5)$$

Если ввести обозначение

$$A = \frac{k \ln \tau / \tau_0}{G_i C_v^0 \varepsilon_*}, \quad (6)$$

то формула (5) приобретает вид

$$\frac{E_0 - E}{E_0} = A \frac{\Delta v_i}{v_i^0}, \quad (7)$$

причем ввиду независимости от температуры входящих в A параметров $A = \text{const}$. Из соотношений (4) и (7) следует, что если причиной нелинейности зависимости $E(T)$ в области низких температур является изменение

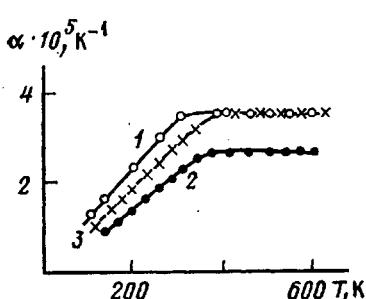


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения мономерных звеньев полимеров

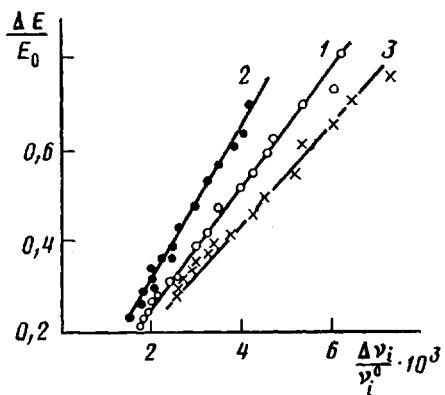


Рис. 4

Рис. 4. Сопоставление относительного уменьшения модуляй Юнга с относительным смещением максимумов полос поглощения в ИК-спектрах

коэффициента теплового расширения с температурой, то между изменением модуля $(E_0 - E)/E_0 = \Delta E/E_0$ и смещением частоты $(v_i^0 - v_i)/v_i^0 = \Delta v_i/v_i^0$ должна существовать прямая пропорциональная связь. Из рис. 4 видно, что, действительно, во всем исследованном диапазоне температур между указанными величинами наблюдается прямая пропорциональность. Существенно, что значение тангенса угла наклона этой зависимости $A = \partial(\Delta E/E_0) / \partial(\Delta v_i/v_i^0)$ совпадает со значением коэффициента A , рассчитанным по формуле (7).

Эти результаты показывают, что причина нелинейного изменения модуля Юнга полимеров в области низких температур — изменение коэффициента теплового расширения.

ЛИТЕРАТУРА

- Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.—Л.: Физматгиз, 1963. 312 с.
- Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 292 с.
- Мокульский М. А. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1, с. 62.
- Вундерлих В., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972. 240 с.

5. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 312 с.
6. Бронников С. В., Веттегрен В. И., Кусов А. А., Коржавин Л. Н. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 4, с. 241.
7. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977. 272 с.
8. Маделунг О. Теория твердого тела. М.: Наука, 1980. 416 с.
9. Веттегрен В. И., Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 6, с. 1343.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VI.1983

УДК 541.64:542.952

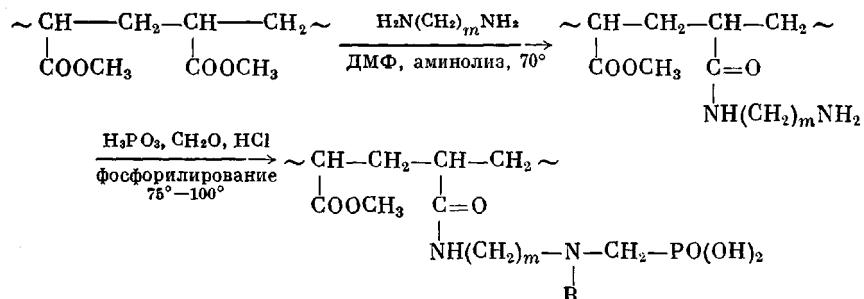
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ АКРИЛАТНОГО ТИПА

Балакин В. М., Теслер А. Г., Таланкин В. С.

Среди комплексообразующих полимеров особое место занимают азотфосфорсодержащие полимерные комплексоны, синтез которых — одно из новых направлений в области получения высокоэффективных хелатообразующих реагентов [1]. Химия азотфосфорсодержащих поликомплексонов изучена недостаточно, однако, мономерные соединения, содержащие однотипные с поликомплексонами функциональные группы, обладают рядом интересных и ценных свойств, отличных от свойств широко распространенных аминокарбоксильных комплексонов [2].

В связи с перспективностью применения азотфосфорсодержащих хелатообразующих реагентов в настоящей работе впервые изучен синтез новых азотфосфорсодержащих поликомплексонов акрилатного типа, а также исследованы комплексообразующие свойства новых полимеров.

Новые поликомплексоны были получены путем осуществления последовательных стадий полимераналогичных превращений полиметилакрилата (средневязкостная молекулярная масса ~25 000) по следующей схеме:



где $m = 2, 6$; $R = -\text{H}, -\text{CH}_2 - \text{PO(OH)}_2$.

Аминолиз полиметилакрилата проводили в растворителе — ДМФ с использованием в качестве диаминов этилендиамина и гексаметилендиамина квалификации ч. Для осуществления процесса 1 вес. ч. полиметилакрилата растворяли в 5 вес. ч. ДМФ, к раствору добавляли 3 вес. ч. диамина и вели аминолиз при непрерывном перемешивании реакционной массы при 70° в течение 8 ч в случае использования этилендиамина и 40 ч для гексаметилендиамина. После окончания реакции и охлаждения реакционной массы проводили осаждение полимера смесью абсолютный