

Г. А. ПАТРИКЕЕВ

ИЗУЧЕНИЕ УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПРОЦЕССЕ СОКРАЩЕНИЯ ОДНООСНО РАСТЯНУТЫХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 29 VII 1969)

1. Механическое натяжение макромолекулы с гибкой цепью может возникнуть при вынужденном изменении конформации (I стадия растяжения) (1), при вынужденном растяжении валентных углов (II стадия) и межатомных связей (III стадия) (2, 3). Согласно (30-31) о механических свойствах деформированных полимеров можно судить на основе предположения о каркасной связанности.

В начальной стадии самопроизвольного сокращения значительно растянутых эластомеров стадия сокращения должна отражать последовательный переход от III к II стадии и от II к I стадии сокращения макромолекулы (35, 36). Если за начало отсчета принять \mathcal{E}_{\max} , то относительное уменьшение удлинения при сокращении ($\Delta \epsilon$) упруго растянутой макромолекулы можно представить как сумму деформаций, последовательно приводящих к восстановлению межатомных связей ($\Delta \epsilon_c$), валентных углов ($\Delta \epsilon_\varphi$) и первоначальной конформации макромолекулы (ϵ_s):

$$\Delta \epsilon = \Delta \epsilon_c + \Delta \epsilon_\varphi = \epsilon - \epsilon_s. \quad (1)$$

При наличии жестко искаженных конформаций, например спиральных, по кристаллографическим данным можно оценить деформацию ($\Delta \epsilon$), отражающую переход к полному выпрямлению макромолекулы.

В статье применяется макромолекулярная механика (3) в качестве косвенного метода для изучения упругих деформаций макромолекул.

2. Модули упругости продольно ориентированных кристаллов полиэтилена (ПЭ) и поливинилового спирта (ПВС) по результатам прямых рентгеноструктурных измерений оказались близкими $E_{кр} = a_{кр} : s_0 \cong 2,5 \cdot 10^9 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$ при $s_0 = 18,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ (ПЭ) и $s_0 = 20,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ (ПВС) (4). При вычислении модуля упругости кристаллической решетки ПЭ и ПВС фактически допускалось, что кристалл деформируется как целое, и что деформации валентных углов были «заморожены»; поэтому можно принять $a_c \cong a_{кр}$. При наличии подвижности у макромолекул в кристаллах (4) $a_{кр}$ должно быть значительно меньше a_c . Согласно (32) на III стадии растяжения для изолированной углеводородной макромолекулы можно принять $a_c \cong 4-7,5 \cdot 10^{-9} \text{ кг}$; тогда при $s_0 = 18,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ $E_c' \cong 2-4 \cdot 10^8 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$. Эти величины рекомендуются в качестве стандартных. Приближенная оценка E_c для макромолекул должна производиться с учетом поправки $\theta = 18,5 \cdot 10^{-16} : s_0$.

На III стадии растяжения макромолекулы напряжение $R_c \cong 1 \cdot 10^5 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$ (33, 36). Тогда $-\Delta \epsilon_c = R_c / E_c \leq 0,02-0,04$, что соответствует абсолютному сокращению межатомных C—C-связей на $\sim 0,03-0,06 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Предельная степень относительной деформации макромолекулы ПЭ на II стадии сокращения за счет восстановления валентного угла ($\Delta \epsilon_\varphi$) не может превысить величины 0,22, что соответствует абсолютному сокращению единичной связи на $\sim 0,3 \cdot 10^{-8} \text{ см}$; при этом эффективное сечение макромолекулы (s_φ) должно уменьшиться почти на 20% при сохранении постоянства объема ($v_\varphi \cong v_0$).

В табл. 1 приведены оценочные предельные значения $\Delta \epsilon$, $\Delta \epsilon_\varphi$, $\Delta \epsilon_j$ при $\Delta \epsilon_c = 0,04$, рассчитанные по кристаллографическим данным (5); значения E_c вычислены при $E_c' = 2,4 \cdot 10^8 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$ с учетом поправки θ и при $\eta_c = 1$.

3. На основании принятых в п. 1 предположений (3), переход от III к I стадии деформации макромолекулы при упругом сокращении значи-

тельно растянутого полимера учитывается соотношением:

$$\frac{E_c}{E_S} = \frac{E_\beta}{E_\gamma} \frac{1}{\eta_x} \frac{1}{\eta_\varepsilon} \frac{l_{\text{эфф}}}{l} \quad (2)$$

где $\eta_x = n_x s_0 l = F / \theta R_c$; $f = n_x \sigma_c$; $\sigma_c = a_c \varepsilon_c$; $\eta_\varepsilon = \varepsilon_c / \varepsilon_\varepsilon = \beta_2 / \beta_1 = f^2 / 2AE_\beta$; $\Delta \mathcal{E}_c = f / E_\beta$; где $f, F, \mathcal{E}, l, A, \Gamma, \eta_\Gamma$ — удельная нагрузка, напряжение, относительное удлинение, относительная длина, работа растяже-

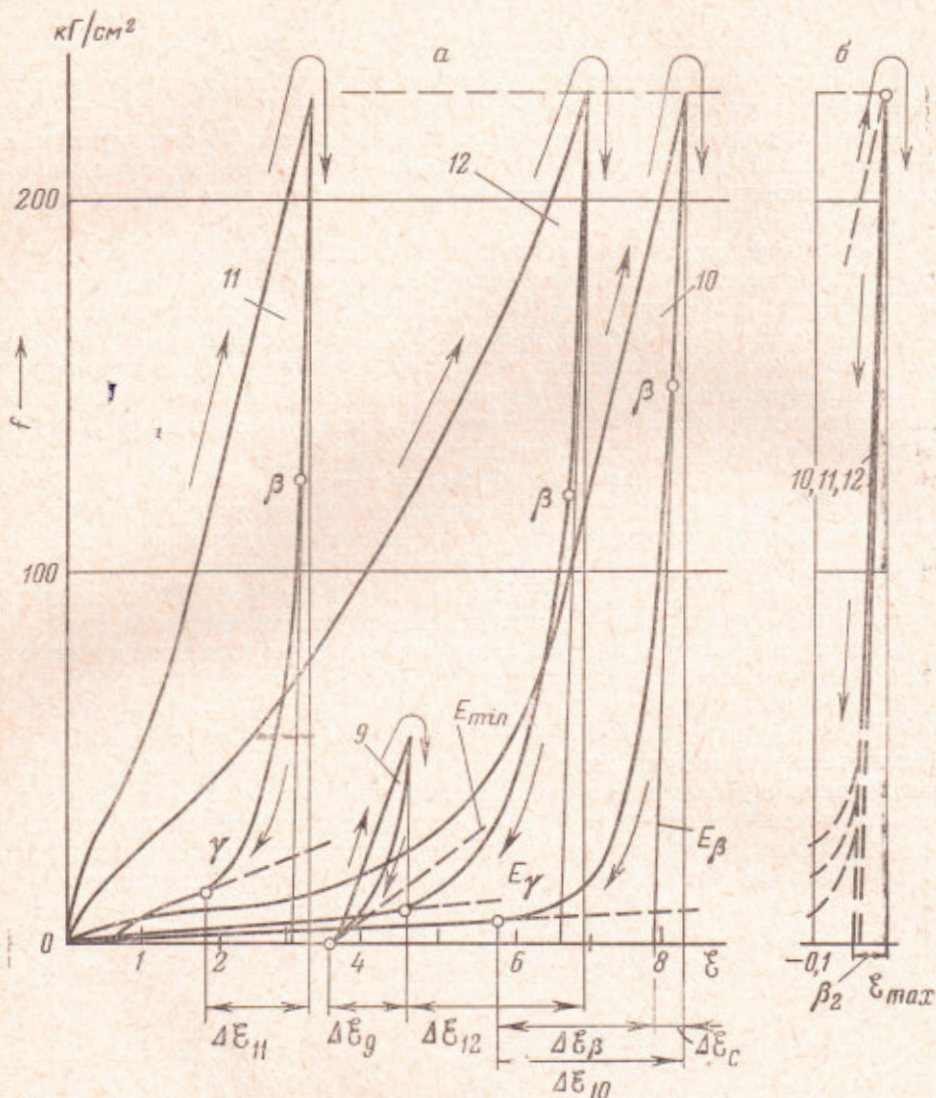


Рис. 1. Диаграммы растяжение — сокращение (а) и совмещённые ветви сокращения (б) для резины. Индексами при $\Delta \mathcal{E}$ обозначены номера резины; 9 — резина (10), закристаллизовавшаяся при $20 \pm 5^\circ \text{C}$ после 18 лет при $\mathcal{E} = 4,15$; 10 — резина из НК; 11 — сажевая — из НК; 12 — сажевая — на основе карбоксилатного БСК

ния, гистерезис, относительная доля гистерезиса соответственно. $l = \mathcal{E} + 1$; $F = lf$; $\eta_\Gamma = \Gamma : A$, E_β , E_γ , E_{min} — неравновесные модули упругости, характеризующие соответственно начальную высокомодульную (E_β) и конечную низкомоульную (E_γ , E_{min}) стадию сокращения резины (см. рис. 1а). $l_{\text{эфф}} = \pi \phi l$ — эквивалентная длина каркаса⁽²⁶⁾. π, j_x, ϕ — коэффициенты, характеризующие степень разветвленности (π) и искривления (j_x) «секций» каркаса и расхождение микро- и макродеформаций (ϕ)^(26, 2).

Преобразуя (2), находим для эластомеров

$$E_{\gamma} / \theta E_S = \beta_1^2 (E_{\beta} / f)^2 = \beta_1^2 (1 / \Delta \mathcal{E}_c)^2. \quad (3)$$

Максимальное значение η_x достигает величины 0,01; β_1 — меняется в пределах от 0,4 до 0,8; $\eta_e = 0,06 + 0,12$ (3a), а η_r — от 0,6 до 0,85 (3r).

Для закристаллизовавшихся или застеклованных полимеров можно принять (3a) $\mathcal{E} \approx \varepsilon_c$ и $f = E_{\beta} \cdot \mathcal{E}$, тогда:

$$\frac{E_{\min}}{\theta E_S} \approx \frac{E_{\beta}}{E_{\alpha}} \frac{1}{\eta_x} j_x \varphi. \quad (4)$$

4. При испытании большого набора резин (3a) установлены следующие пределы вариации значения показателей: $\Delta \mathcal{E} : l = 0,2 \div 0,35$; β_2 — от 0,04 до 0,08 (для сильно нагруженных резин); E_{γ} — от 0,5—1 (для мало нагруженных резин) до 5—9 кГ·см⁻² (для нагруженных «сажевых» резин). Все перечисленные параметры и коэффициенты зависят от f (3a). E_{γ} находится в корреляции с η_r , уменьшаясь по мере увеличения η_r . Между структурным гистерезисом (η_r), η_e и η_r зависимость устанавливается по соотношению

$$\eta_r + \delta \eta_e + \eta_r = 1, \quad (5)$$

где $\eta_r = A_{\gamma} / A = f_{\gamma} \mathcal{E} / fl \beta_1$ и δ — поправочный коэффициент, зависящий от η_r и др.

Переход от макроскопического сокращения образца ($\Delta \mathcal{E}_c$) к упругому сокращению каркаса ($\Delta \varepsilon_c$)

в начальной стадии процесса дается соотношением $\Delta \mathcal{E}_c = \beta_2 l$ при условном допущении, что $E_c = \text{const}$, что эквивалентно предположению о сокращении образца лишь за счет восстановления межмолекулярных связей.

В действительности модуль упругости E_{β} в точке β начинает существенно уменьшаться; поэтому можно предположить, что точка β отражает завершение перехода от III к II стадии сокращения каркаса. Для примера на рис. 1 приведены диаграммы 1 цикла растяжение — сокращение (a) и схема

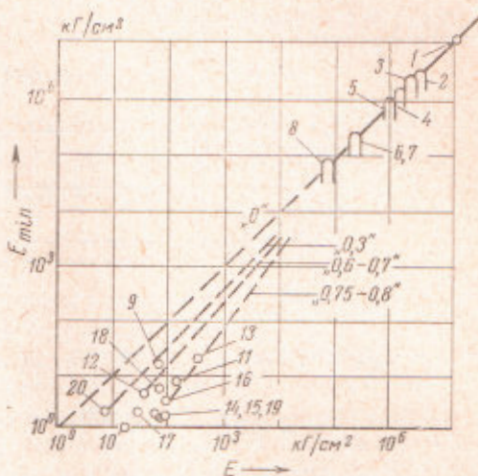


Рис. 2. Корреляция между E_{\min} (или E_{γ}) и E с учетом структурного гистерезиса (η_r). Цифрами в кавычках на пунктирных линиях обозначены величины η_r . 1 — алмаз (6); 2 — кристаллы (||) ПВХ (4); 3 — кристаллы (||) полиэтилена (4); 4 — целлюлоза (2); 5 — полиэтиленерефталат (4); 6 — полиэтилен высокоориентированный (4); 7, 8 — фенопласты (3a), 9—12 — то же, что на рис. 1, 13 — смокед-шита закристаллизовавшийся; 14 — то же, но аморфный. Наполненные резины (в скобках дано содержание наполнителей в см³ на 100 в.ч. каучука): 15 — сажевая НК (25); 16 — сажевая НК (30); 17 — «меловая» НК (25); 18 — молотая слюда НК (20); 19 — сажевая СКБ (33); 20 — сажевая из бутылкаучука (10)

Приближенная оценка $\Delta \varepsilon$ и E_c

Таблица 1

Полимер	Источник	$\Delta \varepsilon_j$	$\Delta \varepsilon_{\phi}$	$\Delta \varepsilon$	θ	$10^{-6} E_{\text{кр}}$	$10^{-4} E_c$
						эксп.	оценка
кГ·см ⁻²							
Полиэтилен	(4)	—	0,22	0,26	1	2,4	2,4
Полипропилен	(4)	0,1	0,22	0,26	0,54	0,4	1,3
Цис-1, 4-полиизопрен	(6)	0,19	0,22	0,26	0,8	—	1,9
Полиизобутилен, бутылкаучук	(4)	0,1	0,22	0,26	0,5	—	1,2
Поликарбонат	(4,5)	0,18	0,1	0,14	0,62	—	1,5
Алмаз	(6)	—	0,00	$\Delta \varepsilon_c$	5	11	12

совмещения ветвей сокращения для 3 резин, существенно отличающихся по составу и свойствам (б); для обеспечения совмещения кривых введена поправка на величину β_2 .

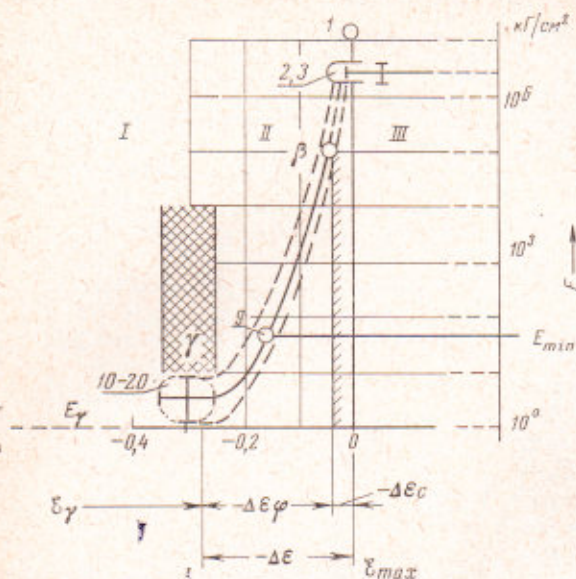


Рис. 3. Изменение модуля упругости (E) в начальной стадии упругого сокращения. I, II, III — стадии сокращения макромолекул; заштрихованные ординаты — границы переходов. Цифры соответствуют номерам полимеров на рис. 1 и 2

жающая степень уменьшения модуля упругости каркаса при переходе от III к II и от II к I стадии упругого сокращения. Уменьшение модуля в 10^4 — 10^5 раз предлагается рассматривать как следствие существенного уменьшения жесткости макромолекулы по мере восстановления валентного угла. Приведенные на рис. 3 и на рис. 1а данные по $\Delta\epsilon_c$, $\Delta\epsilon$ и $\Delta\epsilon_\phi$ согласуются с данными, приведенными в п. 2 и п. 3; принято, что $\Delta\epsilon_c = \Delta\epsilon_c : l_{\text{св}} = \epsilon_c$, $\Delta\epsilon_\phi \approx \Delta\epsilon_\beta$ и $\epsilon_\gamma \approx \epsilon_\gamma$. По экспериментальной величине модуля E_{min} и $\Delta\epsilon_\beta$ рекомендуется оценивать степень замораживания деформаций валентных углов у застеклованных и кристаллических полимеров. Восстановление валентных углов до равновесного состояния имеет определяющее значение для процесса упругого последования.

6. Изучаемые структурно-релаксационные эффекты истолковываются на основе предположения о каркасной связанности (36, д).

Такая возможность представилась благодаря последовательному применению III закона И. Ньютона для изучения условий механического равновесия на молекулярном (надмолекулярном) уровне. Согласно (36, д), молекулярный механизм вынужденных деформаций полимеров коренным образом отличается от механизма изучаемых самопроизвольных процессов; отметим, что проблема вынужденных деформаций полимеров впервые была рассмотрена А. П. Александровым (7).

Поступило
21 VII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Kuhn, Koll. Zs., 68, 2 (1934); 76, 258 (1936); E. Guth, H. Mark, Monatsh. Chem., 65, 93 (1934). ² W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 29, 1095 (1946). ³ Г. А. Патрикеев, а) ДАН, 120, № 2, 339, (1958); б) ДАН, 120, № 3, 562 (1958); в) ЖФХ, 33, № 9, 2081 (1959); г) ДАН, 133, № 2, 405 (1960); д) ДАН, 183, № 3, 636 (1968). ⁴ И. Сакурадо, Т. Ито, К. Накамае, Хим. и технол. полимеров, № 10, 49 (1964). ⁵ Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, Л., 1968. ⁶ Физическая акустика, под ред. У. Мазона, 3 ч. Б, М., 1968, стр. 62. ⁷ А. П. Александров, Тр. I и II конфер. по высокомолек. соед., Изд. АН СССР, 1945, стр. 49.