

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. А. КАРГИН и Т. И. СОГОЛОВА

**О ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ  
В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР**

За последние годы получили широкое распространение новые виды полимеров, имеющие, как показали рентгенографические и электронографические исследования, микрокристаллическое строение. Наиболее типичными примерами таких полимеров являются полиамиды, полиэтилены, полихлорвинилидены и полиэферы (1).

Нами были изучены механические свойства полиамидов и полиэтиленов в области температур от  $-180$  до  $+140^{\circ}$ . При этом оказалось, что механические свойства кристаллических полимеров резко отличаются от свойств аморфных полимеров (2, 4). На рис. 1 представлены зависимости напряжения от деформации при одноосной изотермической деформации растяжения полиамида и полиэтилена. Как видно из рис. 1, характерным для этих зависимостей является наличие трех довольно четко отграниченных друг от друга областей удлинения, причем одна из них соответствует процессу деформации при постоянном значении усилия (горизонтальная часть графика, которую мы дальше для краткости будем называть «площадкой»).

Рассмотрение поведения исследуемых образцов в процессе деформации показало, что возникновение «площадки» совпадает с образованием на образце небольшого по протяженности сужения — «шейки», которая в дальнейшем процессе деформации увеличивается по длине и к концу «площадки» захватывает весь образец. Таким образом, деформация в области «площадки» соответствует переходу образца от исходного сечения к уменьшенному при одновременном изменении длины. Следовательно, в области удлинений, соответствующих «площадке», образец является грубо неоднородным, будучи в одной части мало деформирован, а в другой части («шейка») сильно деформирован. Структурные исследования (3) и проведенные нами исследования механических свойств показывают, что изотропный образец в области «шейки» является анизотропным, в то время как остальная часть образца сохраняет исходную изотропную структуру. Таким образом, в области «площадки» происходит превращение мало деформированного изотропного полимера в значительно деформированный (на сотни процентов) анизотропный полимер. Нами было проверено, что механические свойства обеих модификаций полимеров сохраняются во всей области деформаций, соответствующих «площадке». Резкая от-



Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации для полиамида и полиэтилена при  $20^{\circ}$

граниченность «шейки» от остальной части образца указывает на скачкообразный характер превращения одной модификации в другую.

Таким образом, горизонтальный участок графика напряжения — деформация (рис. 1) соответствует скачкообразному изменению свойств материала и его структуры.

Если подвергнуть деформации анизотропную модификацию полиамида, то оказывается, что в случаях, когда угол между направлением ориентации молекул и направлением растяжения превышает  $30^\circ$ , график напряжения — деформация также имеет характерный вид, аналогичный

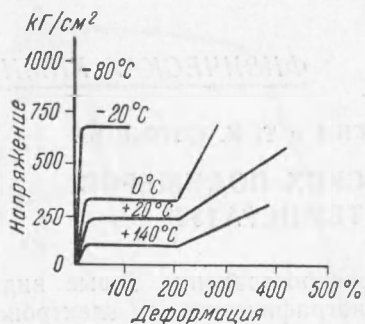


Рис. 2. Зависимость напряжения от деформации для полиамида при различных температурах

графикам рис. 1. В этом случае при деформациях, соответствующих «площадке», также образуется «шейка» и возникают две модификации полимера. Обе эти модификации анизотропны и совершенно тождественны по своим механическим свойствам и структуре, отличаясь друг от друга лишь пространственной ориентировкой направлений, соответствующих одинаковым механическим свойствам. Таким образом, эти анизотропные модификации отличаются друг от друга только положением в пространстве и в принципе могут быть переведены друг в друга простым поворотом.

Однако это превращение\* при деформации имеет тот же скачкообразный характер, что и описанное выше превращение изотропной модификации в анизотропную.

Чрезвычайно интересно изменение зависимости напряжения — деформация при повышении и понижении температуры.

Рис. 2 и 3 показывают, что при повышении температуры величина напряжения необходимого для возникновения «площадки», уменьшается, в то время как протяженность «площадки» не изменяется, если только не наступает преждевременный разрыв образца. Последнее имеет место при низких температурах, когда величина напряжения, соответствующая высоте «площадки», достигает значения прочности, и поэтому разрыв происходит вследствие наличия случайных дефектов при различных значениях деформации в области «площадки». При очень низких температурах усилие, необходимое для возникновения «площадки», столь велико, что разрыв всегда происходит до ее возникновения.

Рис. 2 и 3 показывают, что различные типы кристаллических полимеров, обнаруживая указанные выше общие закономерности, существенно различаются между собой. Полиэтилен отличается от полиамида значительно большей протяженностью площадки и меньшими значениями напряжений, необходимых для возникновения другой модификации. Вообще график зависимости напряжения от деформации в случае полиэтилена при температурах выше  $20^\circ$  имеет более плавные переходы

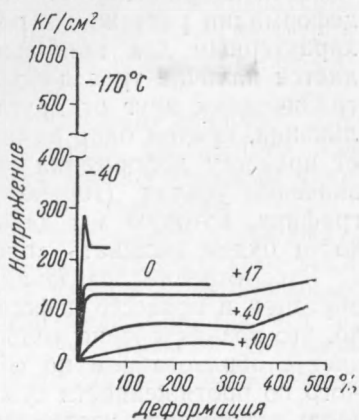


Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации для полиэтилена при различных температурах

\* Следует заметить, что здесь имеется в виду возникновение двух кристаллических модификаций в одном образце без его разрушения.

между отдельными участками кривой, чем у полиамида, а при дальнейшем повышении температуры постепенно преобразуется в график, характерный для аморфных полимеров. Указанные отличия полиэтилена от полиамида обусловлены, по нашему мнению, отсутствием в нем полярных групп, что имеет своим следствием большую подвижность структуры и возникновение значительного количества аморфной фазы при температурах, лежащих на несколько десятков градусов ниже температуры плавления полиэтилена.

Наибольший интерес с теоретической точки зрения представляет, несомненно, явление скачкообразного изменения свойств кристаллических полимеров при их деформации. Это явление совершенно аналогично рекристаллизации, но вызывается воздействием механического силового поля. В отсутствие силового поля равновесной модификацией является, несомненно, изотропная модификация. При наложении растягивающих усилий температура плавления кристаллов должна изменяться. Известно, что в кристаллах полимеров участки цепных молекул располагаются параллельно друг другу и что растяжение в направлении ориентации повышает температуру плавления, а в поперечном направлении понижает ее. Поэтому в том случае, когда кристаллы в изотропном кристаллическом полимере подвергаются воздействию деформирующих сил, их температура плавления должна изменяться различным образом — в зависимости от величины угла между направлениями сил и ориентации молекул в кристалле. Поэтому наиболее устойчивыми будут те кристаллы, в которых направление ориентации молекул совпадает с направлением силового поля. Наоборот, те кристаллы, в которых направление ориентации молекул образует с направлением силового поля угол в  $90^\circ$ , будут наиболее неустойчивыми. Поэтому положение силового поля приводит при достаточной его величине к рекристаллизации хаотически расположенных кристаллов в кристаллы, ориентированные в направлении силового поля. Именно этим и обусловлено возникновение анизотропии. При деформации анизотропного образца кристаллического полимера также происходит рекристаллизация, приводящая к изменению анизотропии. Естественно, что такое превращение возможно и действительно нами наблюдалось только в тех случаях, когда угол между направлением растягивающих сил и направлением ориентации молекул в кристаллах достаточно велик, и лучше всего выражено, когда этот угол равен  $90^\circ$ .

Возможность объяснения всех этих эффектов простым поворотом микрокристаллов при деформации растяжения нам представляется исключенной вследствие чрезвычайно большой величины деформации (несколько сот процентов), развивающейся при образовании шейки, а также цепного строения молекул полимеров, приводящего к прочной взаимной связи кристаллов, не допускающей значительных независимых поворотов отдельных кристаллов.

Представление о фазовом превращении кристаллических полимеров при их деформации естественно объясняет весь комплекс особенностей деформации. Область деформации, соответствующая площадке, есть область гетерогенности, в которой под действием сил происходит превращение одной фазы в другую. Естественно, что чем выше температура плавления кристаллов, тем больше должно быть напряжение, вызывающее фазовое превращение. Именно поэтому полиамиды, плавящиеся вследствие наличия полярных групп при температурах выше  $200^\circ$ , требуют для возникновения «площадки» больших напряжений, чем неполярный полиэтилен, плавящийся около  $110^\circ$ . Также легко понять понижение высоты «площадки» при повышении температуры, так как чем ближе температура, при которой производится деформация, к температуре плавления кристаллов, тем легче вызвать фазовое превращение.

Таким образом, механические свойства кристаллического полимера

типа полиамида могут быть поняты без допущения о двухфазности системы. По нашему мнению, полиамид практически является однофазной кристаллической системой. Возникновение двух модификаций в процессе деформации не противоречит этому, так как каждая из модификаций, будучи однофазной, резко отделена пространственно от другой и имеет видимые глазом макроскопические размеры. Кристаллические полимеры типа полиэтилена при низких температурах ведут себя подобно полиамиду, а при повышенных температурах проявляют также свойства аморфных полимеров. Поэтому такие полимеры следует рассматривать как двухфазные системы, причем при низких температурах свойства определяются кристаллической фазой, а при повышенных температурах начинает играть существенную роль также и аморфная фаза. Однако, как видно из вышеизложенного, для объяснения аномалий деформаций изученных нами типов кристаллических полимеров не требуется привлечения представлений о переходе (в процессе деформации) аморфной фазы в кристаллическую и, более того, легко показать, что такое представление находится в грубом противоречии с наблюдаемыми нами и описанными в настоящей статье фактами.

Подробное изложение полученных нами экспериментальных результатов и обсуждение всех затронутых вопросов будет дано в «Журнале физической химии».

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
13 XII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Бекер, Сборн. Химия больших молекул, 1, 1948. <sup>2</sup> В. А. Каргин, Т. И. Соколова, ЖФХ, 23, 530 (1949). <sup>3</sup> J. Fankuchen, H. Mark, J. Appl. Phys., 15, 364 (1944). <sup>4</sup> П. П. Кобеко, Аморфные вещества, изд. АН СССР, 1952.