

Л77

499/—

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. А. М. ГОРЬКОГО

На правах рукописи

А. Ф. Л О П А Н

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ
ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ НАГРУЖЕНИЯ

(01, 054 молекулярная физика)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

Киев — 1970

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100313392

Работа выполнена на кафедре молекулярной физики Киевского ордена Ленина государственного университета имени Т. Г. Шевченко.

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки УССР, доктор физико-математических наук, профессор **А. З. Голик**.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор **Ван Фо Фы Г. А.**, кандидат физико-математических наук, доцент **Зеленев Ю. В.**

Ведущее предприятие: Проблемная лаборатория физики прочности полимеров Таджикского государственного университета.

Автореферат разослан „ _____ “ _____ 1970 г.

Защита диссертации состоится „ _____ “ _____ 1970 г.

на заседании Ученого совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института им. А. М. Горького (Киев-150, Бульвар Т. Шевченко, 22/24. Ученому секретарю совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Киевского педагогического института имени А. М. Горького.

Изучение взаимосвязи между молекулярной и надмолекулярной структурой твердых полимеров, с одной стороны, и релаксационными явлениями, наблюдаемыми в них, с другой стороны, представляет собой самостоятельную важную научно-техническую проблему. Ибо характер температурно-частотной зависимости физико-механических свойств действительно определяется типом молекулярного движения, а последний, в свою очередь, зависит от молекулярной и надмолекулярной структуры полимеров и внешних факторов воздействия (температуры, давления, среды, окружающей полимер, и т. д.).

Указанные сведения также нужны для технологических целей, т. е. для получения высококачественных полимерных материалов.

Однако на данном этапе исследования релаксационных явлений в полимерах не представляется возможным связать физико-механические свойства аморфно-кристаллических полимеров непосредственно с молекулярной и надмолекулярной структурой в связи с многообразием и сложностью последней. Но представляется возможным установить характер зависимости этих свойств полимеров от субмолекулярной структуры, параметрами которой могут служить кристалличность и величина двойного лучепреломления.

Нами была поставлена задача изучить влияние ориентации элементов структуры, которую представляли значением двойного лучепреломления (Δn), и кристалличности на динамический модуль сдвига и внутреннее трение аморфно-кристаллических полимеров, так как изучение этих зависимостей является важнейшим источником сведений о состоянии и процессах, протекающих в полимерах, подвергнутых различной тепловой и механической обработке. Исследование проводили в широком интервале температур, от -180°C и вплоть до температуры плавления полимера. Для решения этой задачи были выбраны линейные аморфно-кристаллические полимеры, общие сведения о молекулярной и надмолекулярной структуре которых наиболее полно исследова-

ны по сравнению с другими аморфно-кристаллическими полимерами. Ими были полиэтилен высокого давления, полипропилен, капрон и полиэтилентерефталат.

Диссертационная работа состоит из введения и пяти глав.

В § 1 первой главы сделан обзор экспериментальных работ о температурной зависимости внутреннего трения, динамического модуля и энергии активизации (вернее температурного коэффициента времени релаксации) соответствующего релаксационного процесса для аморфных и кристаллических полимеров. Наблюдаемые максимумы на кривой температурной зависимости внутреннего трения и области дисперсии динамического модуля на кривой температурной зависимости динамического модуля во всех проанализированных работах рассматриваются как результат локального или кооперативного движения отдельных кинетических единиц (комплексов). Однако для аморфно-кристаллических полимеров единого мнения о природе релаксационных областей не существует. Это, по-видимому, обусловлено сложностью и многообразностью молекулярной и надмолекулярной структуры и недостаточным исследованием влияния этой структуры на релаксационные явления в этих полимерах.

На основании анализа имеющихся в литературе работ показывается, что нет единого утверждения о характере зависимости динамического модуля от кристалличности при температурах намного ниже температуры механического стеклования (в дальнейшем будем называть просто температурой стеклования) аморфных областей. Отсутствует систематическое исследование физико-механических свойств аморфно-кристаллических полимеров в широком интервале температуры в зависимости от температуры, кристалличности и ориентации элементов структуры. В имеющихся работах также отсутствует тщательное описание объектов исследования и условий эксперимента, что не позволяет провести сравнения результатов, полученных различными авторами. Это говорит о необходимости дальнейших исследований для получения информации о зависимости физико-механических свойств аморфно-кристаллических полимеров от надмолекулярной структуры последних.

В § 2 первой главы рассматривается и анализируется феноменологическая теория [1—3] релаксационных явлений в твердых телах, вообще, и в твердых полимерах, в частности, как наиболее развитая теория релаксационных явлений. Показывается, что феноменологическая теория достаточно полно описывает ха-

раक्टर частной и температурной зависимости внутреннего трения однородных и неоднородных изотропных тел. Что касается теории релаксационных явлений в анизотропных средах, то она только начинает создаваться. Указывается также, что молекулярно-кинетическая теория релаксационных явлений в полимерах, находящихся в стеклообразном физическом состоянии, и аморфно-кристаллических полимеров совершенно не разработана.

Во второй, третьей и четвертой главах излагаются оригинальные результаты. В пятой главе обсуждаются результаты, изложенные в третьей и четвертой главах.

В § 1 второй главы приводится описание созданной нами экспериментальной установки и методики обработки результатов.

Основной частью установки для исследования динамического модуля сдвига, внутреннего трения и температурного коэффициента времени релаксации был обратный крутильный маятник с оптической системой регистрации амплитуды колебаний. Преимущество усовершенствованного нами обратного крутильного маятника перед маятниками, описанными в литературе, заключается в следующем: а) позволяет варьировать в широких пределах осевые нагрузки на образец, что позволило проводить исследования с различными по диаметру образцами при одинаковых осевых напряжениях; б) позволяет варьировать частоту деформации образца в пределах 10^{-3} – 1 гц; в) изменять длину рабочей части образца от 5 мм до 150 мм без изменения вязкоупругих констант измерительной установки. Относительная деформация образцов, которую стабильно с достаточной точностью можно получить с помощью описанного в § 1 маятника, находилась в пределах 10^{-4} – 10^{-5} .

Термостатирующее приспособление и криостат позволили получить регулируемые температуры от -180°C до $+300^{\circ}\text{C}$ с точностью $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Градиент температуры вдоль термостата, где находился образец полимера, не превышал погрешности измерения температуры.

Примененная нами методика вычисления динамического модуля сдвига G' , мнимой составляющей комплексного модуля сдвига и величины внутреннего трения полимеров дала возможность учесть влияние вязкоупругого поведения самой подвесной системы маятника на значение этих параметров полимеров.

Вычисления указанных параметров проводились по формулам:

$$G' = \frac{4\pi^2 I}{K_1} (v^2 - v_2^2), \quad (1)$$

$$G'' = \frac{4\pi I}{K_1} (\lambda v^2 - \lambda_2 v_2^2), \quad (2)$$

$$Q^{-1} = \frac{\lambda v^2 - \lambda_2 v_2^2}{\pi (v^2 - v_2^2)}, \quad (3)$$

где G' — динамический модуль сдвига на частоте v ; G'' — модуль потерь; Q^{-1} — величина внутреннего трения; I — момент инерции подвижной части системы без образца (он на 4—5 порядков выше момента инерции исследуемого образца); λ — логарифмический декремент затухания системы с образцом; λ_2 — логарифмический декремент затухания системы без образца на частоте v ; v_2 — частота колебания системы без образца; K_1 — коэффициент, учитывающий форму и размеры рабочей части образца [4].

Анализ погрешностей методики и погрешностей измерения показал, что относительная погрешность методики при определении G' , G'' и Q^{-1} соответственно равны 2,0–2,5%; 3,0–4,0% и 6%, а измерения — 3,5%; 5,5% и 9%.

Далее сделано краткое описание методики определения плотности, кристалличности и двойного лучепреломления с анализом погрешности измерения этих параметров.

В § 2 второй главы сделано описание исследуемых полимеров, технологии их изготовления, приведены результаты исследования влияния температурно-временных условий термической обработки на значение величины двойного лучепреломления. Стремясь к возможно большей полноте исследования линейных аморфно-кристаллических полимеров, мы включили большое количество образцов полимеров с различной кристалличностью и значением двойного лучепреломления. В работе исследованы около 36 объектов.

Термическая обработка образцов проводилась в термостате

при давлении порядка 10 мм рт. ст. Полиэтилен отжигался при различных температурах в интервале $+55^{\circ}\text{C}$ \div $+110^{\circ}\text{C}$; полипропилен — в интервале $+60^{\circ}\text{C}$ \div $+160^{\circ}\text{C}$; капрон — в интервале $+50^{\circ}\text{C}$ \div $+215^{\circ}\text{C}$; полиэтилентерефталат закалялся в интервале температур от $+50^{\circ}\text{C}$ до $+210^{\circ}\text{C}$. Приводятся графические зависимости плотности и кристалличности от температуры термообработки при одинаковых временных условиях. Установлена закономерность в зависимости кристалличности (К) и плотности от температуры термообработки. Проанализировано зависимость $\partial K/\partial T$ и установлено, что при определенной температуре его значения проходят через максимум.

Моноволокна с различной ориентацией элементов структуры были получены при одноосной деформации. Скорость деформации от 80 до 100 сантиметров в минуту. Полиэтилен вытягивался при температуре $+90^{\circ}\text{C}$, полипропилен — при $+160^{\circ}\text{C}$ \div 165°C , полиэтилентерефталат — при $+87^{\circ}\text{C}$, капрон вытягивался на специальном стенде после выхода из фильеры формовочной машины. Интервалы изменения двойного лучепреломления для этих полимеров соответственно равны 0,002 \div 0,041; 0,002 \div 0,032; 0,0002 \div 0,129; 0,002 \div 0,054. Проведен анализ зависимости Δn и кристалличности от кратности ориентационной вытяжки.

В главе III приводятся результаты исследования физико-механических свойств аморфно-кристаллических полимеров в зависимости от кристалличности полимеров и температуры исследования.

В первой части главы III описаны результаты измерений при температурах ниже температуры стеклования аморфных областей.

В § 1 приведены результаты исследования: а) зависимости динамического модуля сдвига от температуры в интервале -180°C \div -50°C для полиэтилена 45% и 60,9% кристалличности, для полипропилена 43,3% и 68,8% кристалличности в интервале -180°C \div -20°C , капрона 30,2% и 54,8% кристалличности в интервале -180°C \div -20°C и полиэтилентерефталата 2,2% и 58,2% кристалличности в интервале -180°C \div $+40^{\circ}\text{C}$; б) зависимости динамического модуля сдвига от кристалличности образцов в этих же интервалах температур; в) влияния температуры на зависимость динамического модуля сдвига от кристалличности для полиэтилена, полипропилена, капрона и полиэтилентерефталата.

Кроме того определены значения $\partial G'/\partial T$ и $\partial G'/\partial K$ для всех четырех полимеров и сделано анализ их зависимости от температуры и кристалличности. Определены области дисперсии динамического модуля сдвига. Для полиэтилена она наблюдается в интервале $-180^\circ\text{C} \text{--} -130^\circ\text{C}$ со значением $\partial G'/\partial T$ $15,4 \cdot 10^6 \text{--} 16,3 \cdot 10^6$ н/м² · град; для полипропилена $\partial G'/\partial T$ во всем интервале температуры практически постоянный и равен $4 \cdot 10^6$ н/м² · град; для капрона их две в интервале $-180^\circ\text{C} \text{--} -140^\circ\text{C}$ и $-120^\circ\text{C} \text{--} -60^\circ\text{C}$ со значениями $\partial G'/\partial T$ соответственно равными $7,5 \cdot 10^6 \text{--} 12,5 \cdot 10^6$ н/м² · град и $6,3 \cdot 10^6$ н/м² · град; для полиэтилентерефталата — в интервале $-180^\circ\text{C} \text{--} -80^\circ\text{C}$ со значением $\partial G'/\partial T$ $5,4 \cdot 10^6 \text{--} 6,0 \cdot 10^6$ н/м² · град.

Во втором параграфе описаны результаты исследования: а) зависимости внутреннего трения от температуры в интервале $-180^\circ\text{C} \text{--} T_c$ для полимеров выше указанных кристалличностей; б) зависимости внутреннего трения от кристалличности в этом же интервале температуры; в) зависимости положения максимумов на кривой внутреннего трения от кристалличности; г) приведены результаты исследования температурного коэффициента времени релаксации γ — процессов для всех четырех полимеров и β — процесса для капрона.

Для всех исследуемых полимеров обнаружено в интервале $-180^\circ\text{C} \text{--} T_c$ γ — релаксационные области, а для капрона и β — область. Энергия активации этих релаксационных процессов равна 6 ккал/моль для γ — процесса в полиэтилене и капроне и 11 ккал/моль для γ — процессов в полипропилене и полиэтилентерефталате, а также β — процесса в капроне.

Во второй части главы III приведены результаты исследования этих же параметров при температурах выше температуры стеклования аморфных областей, а также при температурах области перехода аморфных областей из стеклообразного в высокоэластичное состояние.

В § 1 этой части главы приведены результаты исследования температурной зависимости динамического модуля сдвига в интервале $-60^\circ\text{C} \text{--} +110^\circ\text{C}$ для полиэтилена, в интервале $-20^\circ\text{C} \text{--} +160^\circ\text{C}$ для полипропилена, в интервале $-40^\circ\text{C} \text{--} +210^\circ\text{C}$ для капрона и в интервале $+40^\circ\text{C} \text{--} 260^\circ\text{C}$ для полиэтилентерефталата (кристалличности полимерных моноволокон приведены в описании § 1 первой части настоящей главы), а также зависимости динамического модуля сдвига от кристалличности в выше указанном интервале температур.

Для полиэтилена наблюдали две области дисперсии модуля в интервалах температур $-60^{\circ}\text{C} \text{--} -10^{\circ}\text{C}$ и $-10^{\circ}\text{C} \text{--} +60^{\circ}\text{C}$ со значением $\partial G'/\partial T$ соответственно $1,42 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2 \cdot \text{град}$ и $2,2 \cdot 10^6 \text{ н/м}^2 \cdot \text{град}$, для полипропилена одну в интервале $-20^{\circ}\text{C} \text{--} +30^{\circ}\text{C}$ со значением $\partial G'/\partial T$ равным $1,5 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2 \cdot \text{град}$; для капрона также одну в интервале $-40^{\circ}\text{C} \text{--} +50^{\circ}\text{C}$ со значением $\partial G'/\partial T$ равным $1,7 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2 \cdot \text{град}$. Для полиэтилентерефталата наблюдаются две области дисперсии динамического модуля сдвига в интервале $+60^{\circ}\text{C} \text{--} +100^{\circ}\text{C}$ с отрицательным значением $\partial G'/\partial T$ и в интервале $+100^{\circ}\text{C} \text{--} +180^{\circ}\text{C}$ с положительным значением $\partial G'/\partial T$. Для образцов полиэтилентерефталата кристалличностью 2,2% динамический модуль сдвига уменьшается в первом интервале больше чем на два порядка, а для кристалличности 58,2% он уменьшается меньше, чем на порядок.

В § 2 второй части главы III представлены результаты: а) зависимости внутреннего трения от изменения температуры в выше указанных (§ 1 настоящей главы) интервалах температуры для полиэтиленовых, полипропиленовых, капроновых и полиэтилентерефталатных моноволокон, кристалличность которых указана в § 1 первой части настоящей главы; б) зависимости внутреннего трения от кристалличности в указанном интервале температур; в) зависимости положения на температурной оси релаксационных областей от кристалличности моноволокон; г) приведены результаты исследования температурного коэффициента времени релаксации для релаксационных β — областей полиэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата и α — областей полиэтилена, полипропилена и капрона, который определялся как по наклону прямой $\lg v_{\text{max}} = f(1/T)$, так и по эмпирической формуле, представленной в работе [5].

Для полиэтилена наблюдали две релаксационные области: β — область в интервале $-30^{\circ}\text{C} \text{--} +20^{\circ}\text{C}$ со значением температурного коэффициента времени релаксации U равным 27,3 ккал/моль и α — область со значением U равным 41,5 ккал/моль при температуре $+65^{\circ}\text{C}$. Для полипропилена также наблюдали две релаксационные области: β — область в интервале $-20^{\circ}\text{C} \text{--} +20^{\circ}\text{C}$ со значением U равным 28,4 ккал/моль и α — область со значением U равным 43,4 ккал/моль в интервале $53^{\circ}\text{C} \text{--} 70^{\circ}\text{C}$. Релаксационную α — область в капроне наблюдали в интервале $-30^{\circ}\text{C} \text{--} +30^{\circ}\text{C}$ для моноволокон кристалличности 30,1% со значением U равным 27,8 ккал/моль, а α' — область в интервале $+140^{\circ}\text{C} \text{--} +190^{\circ}\text{C}$. Для полиэтилентерефталата β — область наб-

людали в интервале $+65^{\circ}\text{C}$ $-$ $+120^{\circ}\text{C}$. Температурный коэффициент времени релаксации, определенный для этого релаксационного процесса, равен 71 ккал/моль.

Результаты исследования в главе III представлены, кроме описания, 46 графиками, показывающими характер зависимости G' и Q^{-1} указанных моноволокон от кристалличности и температуры для образцов различной кристалличности.

В главе IV описаны результаты зависимости динамического модуля сдвига и внутреннего трения от ориентации элементов структуры, которая представлена значением двойного лучепреломления, и температуры, для образцов моноволокон с различным значением двойного лучепреломления (Δn).

В § 1 части первой главы IV описаны (в температурном интервале -180°C $-$ T_c) результаты следующих измерений: а) зависимости динамического модуля сдвига от температуры для полиэтилена со значением Δn $0,002$ и $0,041$, полипропилена с Δn равным $0,002$ и $0,032$, капрона с Δn равным $0,002$ и $0,054$ и полиэтилентерефталата с Δn равным $0,0002$ и $0,129$; б) зависимости динамического модуля сдвига от значения Δn для всех четырех полимеров при температурах ниже T_c ; в) влияние температуры на зависимость динамического модуля сдвига от значения двойного лучепреломления.

Определены области дисперсии динамического модуля сдвига. Для полиэтилена в интервале -180°C $-$ -120°C со значением $\partial G'/\partial T$ равным $1,6 \cdot 10^7$ н/м² · град, для полипропилена дисперсии модуля сдвига практически не наблюдается и среднее значением $\partial G'/\partial T$ равно $4,2 \cdot 10^7$ н/м² · град; для капрона наблюдается одна слабо выраженная область дисперсии модуля в интервале -140°C $-$ -60°C ; для полиэтилентерефталата в интервале -140°C $-$ -60°C со значением $\partial G'/\partial T$ равным $6,5 \cdot 10^6$ н/м² · град. Установлен характер зависимости динамического модуля сдвига от ориентации элементов структуры.

В § 2 этой же части главы IV приведены результаты следующих измерений: а) температурной зависимости внутреннего трения для моноволокон всех четырех полимеров со значениями Δn и интервалом температур, указанными в § 1 настоящей части; б) зависимости внутреннего трения от двойного лучепреломления в указанном интервале температуры; в) зависимости положения релаксационных областей на температурной оси от двойного лучепреломления.

Обнаружены все те же релаксационные области, что и для

моноволокон различной кристалличности. Установлен характер зависимости внутреннего трения от ориентации элементов структуры относительно оси моноволокна.

§ 1 второй части главы IV посвящен рассмотрению следующих исследований: а) зависимости динамического модуля сдвига для всех четырех полимерных моноволокон, со значениями двойного лучепреломления, указанными в § 1 первой части настоящей главы, от температуры в температурном интервале для полиэтилена -50°C — $+110^{\circ}\text{C}$, полипропилена -20°C — $+170^{\circ}\text{C}$, капрона -30°C — $+200^{\circ}\text{C}$ и полиэтилентерефталата $+60^{\circ}\text{C}$ — $+240^{\circ}\text{C}$; б) зависимости динамического модуля сдвига от двойного лучепреломления в указанных интервалах температур.

В § 2 этой же части главы приведены результаты следующих исследований: а) зависимости внутреннего трения от температуры в указанном в § 1 интервалах температур; б) зависимости внутреннего трения от значения двойного лучепреломления; в) зависимости положения релаксационных областей на температурной оси от значения двойного лучепреломления.

Для ориентированных полимерных моноволокон описаны области дисперсии динамического модуля сдвига и релаксационные пики на кривой внутреннего трения с качественным учетом влияния кристалличности на эти параметры. Указаны границы, в которых двойное лучепреломление и кристалличность изменяются незначительно при повышении температуры.

В главе V, которая состоит из двух параграфов, приводятся общие обсуждения результатов исследования, из которых наиболее важные следующие.

Динамический модуль сдвига и внутреннее трение, определенные по формулам (1) и (3) при относительной деформации порядка 10^{-5} — 10^{-4} , как показал эксперимент, не зависят от величины деформации. Следовательно и изменение величины относительной деформации, которое наблюдалось во время опыта, и ее неоднородность по сечению образца не оказывало влияния на характер зависимости динамического модуля сдвига и внутреннего трения от температуры, кристалличности и двойного лучепреломления.

В § 1 главы V обсуждаются результаты зависимости динамического модуля сдвига и внутреннего трения от температуры, кристалличности и ориентации элементов структуры для моноволокон аморфно-кристаллических полимеров, аморфные обла-

ти которых находились в стеклообразном физическом состоянии.

Установлено, что как ориентация, которая характеризовалась двойным лучепреломлением, так и кристалличность оказывают существенное влияние на выше указанные динамические характеристики полимеров. Не менее существенное влияние на эти характеристики оказывает изменение температуры. При увеличении последней динамический модуль сдвига монотонно уменьшается как для образцов с различной кристалличностью, так и с различной ориентацией элементов структуры. Характер температурной зависимости динамического модуля сдвига для этих образцов идентичный.

Наблюдаются общие закономерности и в температурной зависимости внутреннего трения для всех исследуемых нами полимеров. Установлено, что на характер температурной зависимости внутреннего трения не оказывает влияния ни кристалличность, ни ориентация. Но в высокоориентированных образцах внутреннее трение несколько выше, чем у неориентированных, в то время, как у высококристаллических оно меньше, чем у образцов малой кристалличности. Исключением является только γ — область для капрона, где внутреннее трение у исходных образцов выше, чем у высокоориентированных. Максимальное значение внутреннего трения при температуре пиков на кривой внутреннего трения не превышает $4,5 \cdot 10^{-2}$.

Полученные результаты подтверждают имеющиеся данные о характере температурной зависимости динамического модуля сдвига и внутреннего трения для полиэтилена [6, 7], капрона [8] и полиэтилентерефталата [9, 10].

Установлено, что увеличение кристалличности и ориентации приводит к увеличению динамического модуля сдвига. Причем для полиэтилена, полипропилена и капрона с увеличением кристалличности, а также для полиэтилена и полипропилена с увеличением Δn динамический модуль сдвига увеличивается в первом приближении линейно. Также установлено, что при повышении температуры вплоть до T_c зависимость динамического модуля от кристалличности или ориентации усиливается.

Следует заметить, что полученные результаты зависимости динамического модуля сдвига от кристалличности при $T \ll T_c$ не согласуются с выводами, сделанными в [6, 8, 11], где утверждается, что при этих температурах динамические модули не зависят от кристалличности образца. В более поздних работах [12] указывалось, что для полипропилена, прошедшего длительный

отжиг, модуль упругости при 20°К увеличился на 10%. Результаты исследования этой зависимости для полипропилена, приведенные в нашей работе, подтверждают выводы, сделанные в работе [12].

Также установлено, что с повышением кристалличности максимальное значение внутреннего трения при температуре T_{γ} (γ — пика) для всех четырех полимеров и T_{β} для капрона уменьшается практически линейно. О характере этих зависимостей в литературе данных нет. Увеличение значения Δn , как показал опыт, не влияет на высоту ν_{pp} — пика для полиэтилена и полиэтилентерефталата. Для полипропилена и капрона внутреннее трение при T_{γ} и T_{β} линейно увеличиваются при увеличении Δn . Полученные нами зависимости подтверждают качественные выводы, сделанные для капрона [8].

Положение γ — пиков на температурной оси для всех четырех полимеров и β — пика для капрона, практически не зависит ни от кристалличности образцов, ни от ориентации элементов структуры в них. Полученные нами результаты о зависимости T_{γ} от кристалличности подтверждают данные для полиэтилена [6] и полиэтилентерефталата [10], и о зависимости T_{β} от ориентации — для капрона [8].

Обсуждение результатов о зависимости динамического модуля и внутреннего трения от температуры, кристалличности и двойного лучепреломления при температурах области перехода аморфных областей полимера из стеклообразного состояния в высокоэластичное и более высоких температурах, вплоть до плавления, выполнено в § 2 главы V.

Установлено, что повышение температуры выше T_c и в интервале области перехода приводит к монотонному убыванию динамического модуля сдвига как для образцов с различной кристалличностью, так и с различной ориентацией. Для аморфно-кристаллических полимеров существует интервал температуры, в пределах которого динамический модуль сдвига резко уменьшается с повышением температуры. Это аналогично области перехода из стеклообразного в высокоэластичное физическое состояние для аморфных полимеров. В этом интервале температуры динамический модуль сдвига претерпевает изменение на порядок и больше. Однако это изменение намного меньше, чем это наблюдается для аморфных полимеров.

При увеличении кристалличности или ориентации при температурах области перехода и выше ее динамический модуль сдвига монотонно растет. Для полиэтилена и полипропилена при

температурах области перехода характер этой зависимости близкий к линейному. Для капрона и полиэтилентерефталата коэффициент $\partial G/\partial (\Delta n)$ растет при увеличении Δn .

Ширина температурного интервала в области перехода практически не зависит ни от кристалличности, ни от ориентации элементов структуры в полимерных моноволокнах.

При повышении кристалличности пик на кривой внутреннего трения в области перехода для всех исследуемых полимеров становится более плоский и растянутый по температурной оси. Для полиэтилена высокой кристалличности он вырождается в точку перегиба. Аналогичная зависимость формы пика и от увеличения Δn . Высота пика внутреннего трения с увеличением как кристалличности, так и ориентации монотонно уменьшается, а его положение на температурной оси, за исключением для полиэтилентерефталата, практически не изменяется. Для полиэтилентерефталата увеличение как кристалличности, так и ориентации приводит к сдвигу β — пика в область более высоких температур. Полагаем, что температура, при которой наблюдаются эти пики, соответствует температуре механического стеклования аморфных областей аморфно-кристаллических полимеров.

Высота α — пиков на кривой внутреннего трения для полиэтилена и полипропилена монотонно растет при увеличении кристалличности и монотонно уменьшается при повышении ориентации. Температура, при которой наблюдается α — пик, также монотонно растет как при увеличении кристалличности, так и при увеличении ориентации. Однако температурный сдвиг α — пика при увеличении Δn намного меньше, чем при увеличении кристалличности.

Полученные нами результаты о температурной зависимости внутреннего трения подтверждают имеющиеся, хотя и сильно ограниченные, в литературе данные для полиэтилена [6, 7], полипропилена [13], полиамида [8] и полиэтилентерефталата [9, 10]. О зависимости внутреннего трения от изменения кристалличности или ориентации в переходной области и в интервале выше T_c в литературе данные практически отсутствуют.

Следует отметить, что кристалличность и двойное лучепреломление были постоянными (в пределах погрешности опыта) в обсуждаемых результатах в пределах следующих температур: для полиэтилена $+70^\circ\text{C}$, полипропилена $+140^\circ\text{C}$, капрона $+110^\circ\text{C}$ и полиэтилентерефталата $+100^\circ\text{C}$. Выше этих температур кристалличность и двойное лучепреломление изменяются с измене-

нием температуры и используются как параметры, описывающие предысторию образцов.

Относительно механизма рассмотренных выше закономерностей высказаны следующие соображения. При увеличении температуры энергии теплового движения комплексов («независимых» кинетических единиц) увеличивается. А это приводит к ослаблению внутримолекулярного (межсегментального нехимического взаимодействия в пределах одной макроцепи) и межмолекулярного взаимодействия, в результате чего динамический модуль сдвига монотонно уменьшается. В интервале температур областей дисперсии динамического модуля сдвига комплекс в механическом поле переходит от колебательного движения относительно положения с минимальной потенциальной энергией к вращательному движению, что и приводит к резкому ослаблению как внутримолекулярного, так и межмолекулярного взаимодействия. Это и является, по-видимому, причиной дисперсии динамического модуля сдвига. Ввиду того, что исследуемые полимеры полидисперсны и сложного надмолекулярного строения, изменения формы теплового движения комплексов наблюдаются не при одной температуре, а в определенном ее интервале, этим, наверно, можно объяснить наличие области дисперсии модуля. При увеличении кристалличности и ориентации при неизменных других условиях подвижность комплекса уменьшается, а в связи с этим растет динамический модуль сдвига. Изменение внутреннего трения при изменении кристалличности и ориентации, по-видимому, можно объяснить изменением концентрации комплексов у соответствующих областях аморфно-кристаллического полимера.

Исходя из экспериментальных результатов и сведений из литературы, в § 1 и § 2 главы V высказаны соображения для объяснения механизма релаксационных явлений, наблюдаемых в исследованных полимерах. На строгость этих соображений автор не претендует.

ВЫВОДЫ:

В результате рассмотренных выше исследований было показано, что:

1. Плотность и соответственно кристалличность моноволокон полиэтилена П2006, полипропилена, капрона и полиэтилентерефталата монотонно увеличивается с повышением температуры термообработки (отжига) от комнатных и до температуры на $10\text{--}15^\circ\text{C}$ ниже температуры плавления исследуемых полимеров.

Для каждого из исследованных полимеров имеется температурный интервал, в котором значение $\partial K/\partial T$ проходит через максимум.

2. Увеличение кратности одноосной вытяжки вдоль оси моноволокна приводит к монотонному росту величины двойного лучепреломления и кристалличности полимера. Изменение кристалличности, за исключением для полиэтилентерефталата, при ориентационных вытяжках незначительное.

3. Динамический модуль сдвига при повышении температуры от -180°C до температуры текучести монотонно уменьшается. Исключением является полиэтилентерефталат как ориентированный, так и неориентированный, но низкой кристалличности. Для них при температурах выше T_c динамический модуль сдвига увеличивался в определенном интервале температур.

4. Для аморфно-кристаллических полимеров имеется главная область дисперсии динамического модуля сдвига, в пределах которой он уменьшается приблизительно на порядок. В неориентированном и малой кристалличности полиэтилентерефталате модуль уменьшается больше, чем на 2 порядка. А середина температурного интервала, в котором лежит главная область дисперсии динамического модуля сдвига, может быть принята за температуру механического стеклования аморфных областей.

5. Ниже температуры механического стеклования динамический модуль сдвига монотонно увеличивается при увеличении кристалличности или Δn . Характер его зависимости от кристалличности близкий к линейному. При повышении температуры от -180°C до T_c зависимость динамического модуля сдвига от кристалличности и Δn усиливается.

6. Высота низкотемпературных пиков на кривой внутреннего трения с ростом кристалличности уменьшается в первом приближении линейно, а при увеличении Δn — линейно растет. Исключением является полиэтилен и полиэтилентерефталат, для которых высота низкотемпературного пика фактически не зависит от изменения Δn .

7. Положение низкотемпературных пиков кривой внутреннего трения на температурной оси не зависит от изменения как кристалличности, так и Δn .

8. Дисперсия динамического модуля сдвига и пики на кривой внутреннего трения как функции температуры в аморфно-кристаллических полимерах носят релаксационный характер.

9. При температурах ниже T_c динамический модуль сдвига более чувствительный к изменению Δp , чем к изменению кристалличности.

10. Как в интервале T_c , так и при температурах выше T_c динамический модуль сдвига с увеличением кристалличности или Δp монотонно растет. В интервале температуры T_c характер ее зависимости от кристалличности или Δp для полиэтилена и полипропилена в первом приближении линейный.

11. Повышение температуры выше T_c приводит к ослаблению зависимости динамического модуля сдвига от кристалличности или Δp .

12. Увеличение кристалличности или Δp не оказывает влияния на ширину температурного интервала, в котором находится главная область дисперсии динамического модуля сдвига.

13. Высота пика на кривой внутреннего трения при T_c с увеличением как кристалличности, так и Δp монотонно уменьшается.

14. Температура механического стеклования для полиэтилена, полипропилена и капрона фактически не зависит от кристалличности или Δp . Исключением является полиэтилентерефталат, для которого T_c увеличивается при увеличении кристалличности или Δp .

15. Высота α — пика на кривой внутреннего трения для полиэтилена и полипропилена растет при увеличении кристалличности и уменьшается при увеличении Δp .

16. Температура T_α для полиэтилена и полипропилена увеличивается при увеличении кристалличности или Δp .

ЛИТЕРАТУРА.

1. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров. Изд. ИЛ, М., 1963.
2. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров. Изд. ИЛ, 1952.
3. Релаксационные явления в твердых телах (Труды IV Всесоюзной научной конференции). Изд. «Металлургия», М., 1968.
4. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теория упругости. Изд. «Наука», М., 1965.
5. A. F. Lewis, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 8, № 1, 81, (1967).
6. K. Schmieder, K. A. Wolf, Kolloid—Zs., 134, 149, (1953).
7. P. Lord, R. E. Wetton, Progress in Non-Destructive Testing, 3, 85, (1961).
8. H. A. Waterman, Kolloid—Zs. und Zs. Polymer, 196, № 1, 18, (1964).
9. I. M. Ward, Text. Res. J., 31, № 7, (1961).
10. T. Kawaguchi, J. Polymer, Sci., 32, 417, (1958).
11. W. W. Moseley, J. Appl. Polymer, Sci., 3, № 9, 266, (1960).
12. А. Е. Вудвард, сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах. Изд. «Мир», М., 1968, стр. 108.
13. С. Г. Турлей, Х. Кесккула, сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, Изд. «Мир» М., 1968, стр. 86.

**МАТЕРИАЛЫ НАСТОЯЩЕЙ ДИССЕРТАЦИИ ДОКЛАДЫВАЛИСЬ
И ОБСУЖДАЛИСЬ:**

1. На XXIV научной сессии профессорско-преподавательского состава Киевского госуниверситета (март 1967 г.).
2. На республиканском семинаре по физике, физико-химии и механике полимеров (Киев, март 1969 г.).

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ
ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1. А. З. Голик, А. Ф. Лопан, Исследование вязко-упругих свойств капрона на инфразвуковых частотах, УФЖ, 12, 991 (1967).
2. А. З. Голик, А. Ф. Лопан, Исследование релаксационных явлений в полиэтилене высокого давления, УФЖ, 13, 705, (1968).
3. А. З. Голик, А. Ф. Лопан, М. А. Генина, Влияние ориентации на вязко-упругие свойства моноволокон полиэтилентерефталата, УФЖ, 13, 1609 (1968).
4. А. З. Голик, А. Ф. Лопан, О влиянии кристалличности на релаксационные явления в полипропилене, УФЖ, 13, 2073, (1968).