

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА ПРОЧНОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Л. А. Лайус, Е. В. Кувшининский

Существует сравнительно мало работ, посвященных изучению влияния молекулярного веса на прочность полимеров. Одним из первых исследований по этому вопросу является работа Карозерса и Натта [1], посвященная изучению свойств волокон, полученных из полизифира α -оксидекановой кислоты. Они нашли, что прочность волокна максимальна при некотором оптимальном молекулярном весе полизифира, отвечающего длине полимерной цепи порядка 1000 Å. Падение прочности при дальнейшем увеличении молекулярного веса указанные авторы объясняли различием в условиях формирования волокна из низко- и высокомолекулярного полимера. Известно также, что прочность резин также растет с повышением молекулярного веса исходного каучука, приближаясь к некоторому пределу в области $M_0 = 0,15 \cdot 10^6 - 0,200 \cdot 10^6$ [2].

Сунке и Харрис [3] показали, что прочность неориентированных пленок ацетилцеллюлозы повышается с увеличением степени полимеризации примерно до 200. При дальнейшем росте степени полимеризации прочность изменяется незначительно.

Влияние молекулярного веса на прочность полимеров, по представлениям Марка и Мейера [4], объясняется тем, что в низкомолекулярных материалах механическое разрушение может произойти без разрыва валентных связей макромолекул, за счет их выдергивания и выскальзывания. При повышении молекулярного веса начинает преобладать разрыв самих макромолекул. В этих представлениях Марк и Мейер не делают различия между неориентированными (изотропными) и ориентированными (предварительно вытянутыми) полимерами. В то же время на это различие впервые было обращено внимание Баргом [5]. Он заметил, что прочность высокоориентированного поливинилацетата (вытянутого при 90° в 250—300 раз) в области молекулярных весов $M = 20\,000 - 200\,000$ линейно растет с увеличением молекулярного веса. В то же время прочность изотропного ПВА в указанной области сохраняется неизменной. Однако работа Барга не была достаточно убедительной. В частности, вызывали возражение приводимые Баргом чрезвычайно высокие значения прочностей, не только для ориентированных образцов ($\sigma_p = 12\,000 \text{ кГ/см}^2$), но и для исходных ($\sigma_p = 1000 \text{ кГ/см}^2$). В его опытах регистрировалась не вся диаграмма растяжения, а только значения усилий при разрыве образца. Это исключает возможность какой бы то ни было косвенной проверки правильности опытов.

Многие работы по изучению механических свойств волокон из целлюлозных продуктов также дают указания на то, что молекулярный вес оказывает более сильное влияние на прочность ориентированных образцов, чем неориентированных [6, 7, 8]. Это влияние обнаруживается в области, далеко превышающей степень полимеризации, равной 200, где прочность, например, неориентированных пленок ацетилцеллюлозы практически остается постоянной. По данным Тачикава [8], прочность вискозного волокна продолжает заметно нарастать с молекулярным весом при высоких степенях полимеризации (до 2000). Следует также отметить, что если среднее значение степени полимеризации сравнительно непрочного ацетатного волокна ниже 300, то вискозное волокно, обладающее улучшенными свойствами, имеет степень полимеризации до 400. В литературе высказывается мнение, что для дальнейшего улучшения свойств вискозного кордного волокна необходимо повысить его степень полимеризации до 500—700 [9].

В задачу данной работы входило, с одной стороны, установление влияния молекулярного веса ориентированных полимеров на их прочность в той области молекулярных весов, где прочность изотропных образцов остается уже практически неизменной и, с другой стороны, изучение деформационных характеристик ориентированных полимеров путем снятия диаграмм растяжения.

В качестве объектов исследования были использованы поливинилацетат (ПВА), полиметилметакрилат (ПММА) и полистирол (ПС) различных молекулярных весов.

Из указанных полимеров были изготовлены пленки путем формования из растворов на стеклянной подложке. Снятые со стекла пленки сушили в вакууме в течение 3—4 суток при постепенном повышении температуры для ПВА до 90°, а для ПС и ПММА до 150°. После сушки пленки определяли молекулярные веса полимеров вискозиметрическим методом: растворением пленок из ПВА — в ацетоне, а из ПММА и ПС — в бензоле. Вычисление молекулярных весов производили по следующим формулам:

$$\text{для ПВА } [\eta] = 1,58 \cdot 10^{-4} \cdot M_v^{0.69} \quad [10];$$

$$\text{для ПС: } \lg M_v = 1,344 \lg [\eta] + 5,405 \quad [11];$$

$$\text{для ПММА: } \lg M_v = 1,299 \lg [\eta] + 5,623 \quad [12].$$

Температуры размягчения определяли путем снятия термомеханических кривых по методике, описанной в [13]. Высушенные пленки имели толщину 100—150 мк.

Из пленок вырезались полоски шириной 4 мм и длиной 10 мм, которые подвергали одноосной вытяжке при повышенной температуре.

Были изготовлены полоски с различными степенями предварительной вытяжки — от $\lambda = 2$ до предельно возможных значений. Степень вытяжки λ характеризовала отношение длины вытянутой полоски к ее исходной длине. Предельные вытяжки зависели от природы полимера и от его молекулярного веса. Для ПВА предельные вытяжки, полученные нами, были $\lambda_{\max} = 200 — 300$, для ПС и ПММА $\lambda_{\max} = 15 — 16$. Полоски после вытяжки имели толщину от 10—15 до 50—60 мк и ширину от 0,6 до 2,5 мм (в зависимости от степени вытяжки). Толщину определяли на оптическом длиномомере ИЗВ-1 контактным методом с точностью $\pm 0,5$ мк. Эти полоски разрезали на части, которые подвергали испытанию на растяжение при комнатной температуре.

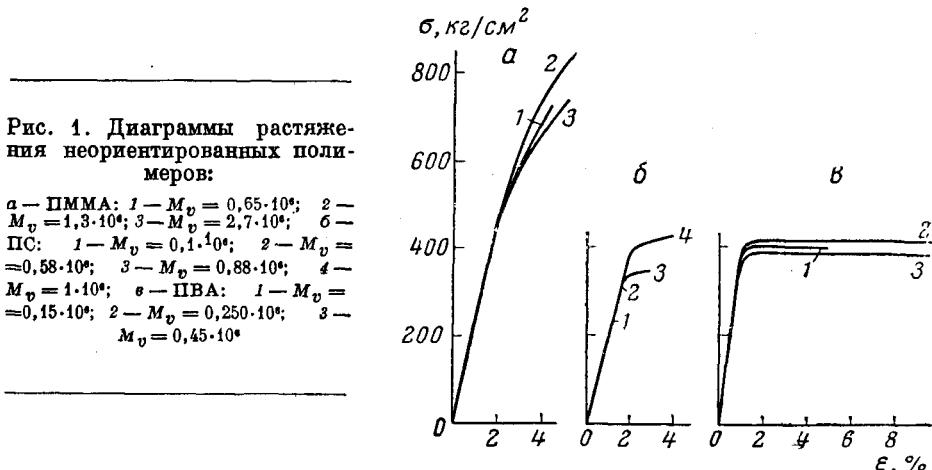
Длина рабочего участка испытывавшихся образцов (расстояние между зажимами) составляла 10 мм. Использованная нами аппаратура позволяла автоматически регистрировать диаграммы растяжения пленочных образцов с достаточно высокой точностью. При наибольшей чувствительности силоизмерительного устройства вся шкала прибора составляла 100 г. Верхний предел нагрузок 5 кг. Деформация силоизмерительного устройства и остальных частей машины не превышала 0,1 мм/кг.

Характеристика исходных полимеров, условия их предварительной вытяжки и режим испытаний

Мол. вес $M_v \cdot 10^4$	Температура размягчения T_p , °C	Температура предваритель- ной вытяжки T_v , °C	Скорость предваритель- ной вытяжки v_v , %/сек.	Скорость рас- тяжения ори- ентированных образцов v_p , %/сек.
Поливинилацетат				
0,15	45,0	70	2,55	0,55
0,25	46,7	70	2,55	0,55
0,45	46,5	70	2,55	0,55
Полистирол				
0,10	100	120	2,55	0,14
0,58	101	120	2,55	0,14
0,88	92	110	2,55	0,14
1,00	102	120	2,55	0,14
Полиметилметакрилат				
0,65	124	170	10,00	0,14
0,65	124	170	2,55	0,14
1,30	122	170	10,00	0,14
1,30	122	170	2,55	0,14
2,70	114	170	10,00	0,14
2,70	114	170	2,55	0,14

В таблице приведены характеристики исходных полимеров, условия предварительной вытяжки (температуры T_v и скорости v_v), а также скорости растяжения (v_p) ориентированных пленок, при которых получали диаграммы.

На рис. 1 приведены диаграммы растяжения неориентированных образцов ПВА, ПММА и ПС. Как видно из рисунка, диаграммы растяжения ПММА и ПВА сравнительно мало меняются с изменением молекулярного веса полимера. Разрывные напряжения (σ_p) этих материалов практи-



чески не зависят от молекулярного веса. Полистирольные образцы низкого молекулярного веса оказываются более хрупкими и разрушаются на более ранних стадиях растяжения при соответственно меньших напряжениях и удлинениях.

На рис. 2, 3 и 4 приведены диаграммы растяжения образцов ориентированных полимеров при различных степенях вытяжки¹.

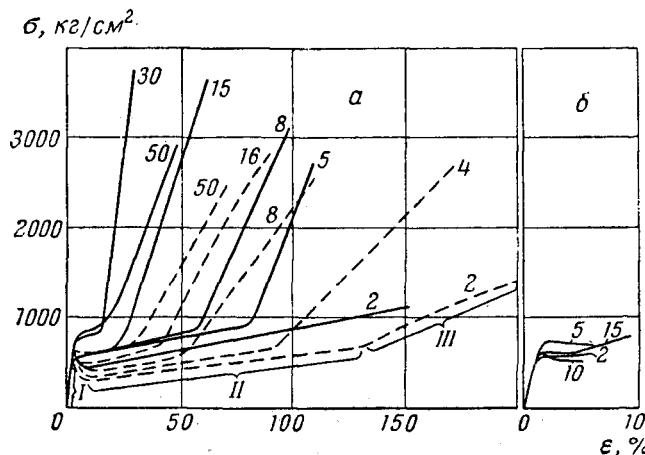


Рис. 2. Диаграммы растяжения ориентированного ПВА
а — сплошные кривые $M_v = 0,450 \cdot 10^6$; пунктирные кривые $M_v = 0,25 \cdot 10^6$; 6 — $M_v = 0,15 \cdot 10^6$

Как видно из рисунков, диаграмма растяжения состоит из трех участков: I. Крутой начальный участок. II. Пологий участок. На ПВА и ПС между этими участками иногда наблюдается максимум. III. Участок) крутого подъема, завершающийся разрывом образца.

Наиболее отчетливо эти участки видны на ПВА, наименее — на ПММА. На ПВА и ПС при растяжении возникали шейки. Об их возникновении

¹ Степени предварительной вытяжки указаны цифрами у кривых.

можно было судить по появлению едва заметной темной полоски, проходящей поперек образца. На образцах ПММА при визуальном наблюдении появление шеек нами не отмечалось. Пологие участки II на кривых соответствуют области прорастания шейки.

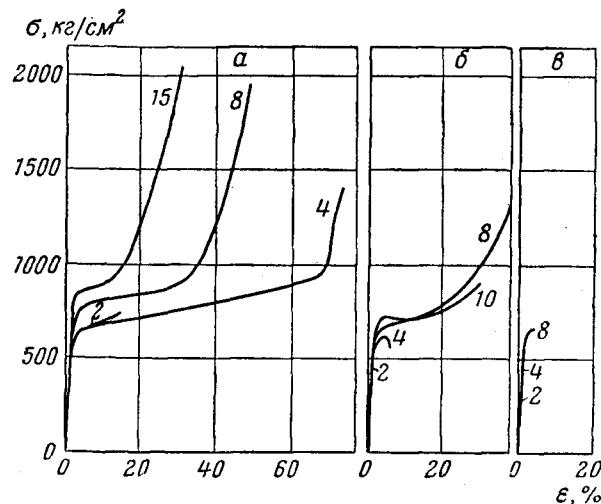


Рис. 3. Диаграммы растяжения ориентированного ПС
а — $M_v = 1 \cdot 10^6$; б — $M_v = 0,58 \cdot 10^6$; в — $M_v = 0,1 \cdot 10^6$

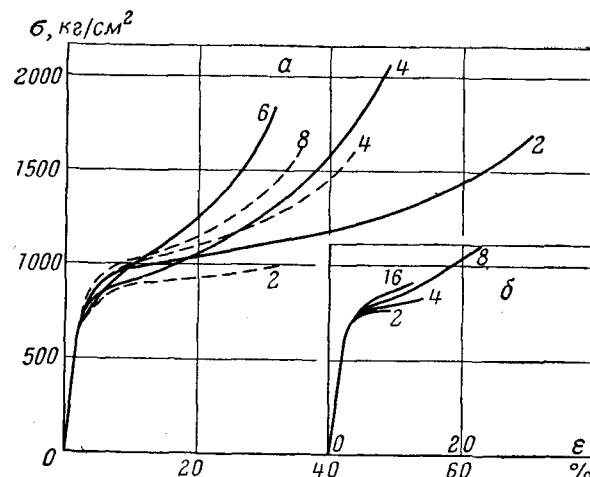


Рис. 4. Диаграммы растяжения ориентированного ПММА. Скорость вытяжки 10% /сек.
а — сплошные кривые $M_v = 2,7 \cdot 10^6$; пунктирные кривые $M_v = 1,3 \cdot 10^6$; б — $M_v = 0,65 \cdot 10^6$

Напряжение σ рассчитывали по формуле

$$\sigma = \sigma_0(1 + \varepsilon),$$

где σ_0 — напряжение в расчете на начальное сечение; ε — относительное удлинение.

Расчет по этой формуле дает истинное напряжение лишь для участков диаграммы, соответствующих отсутствию местных сужений (шеек).

Можно отметить следующие общие для всех изученных нами полимеров закономерности. Разрывные удлинения в сильной степени зависят от

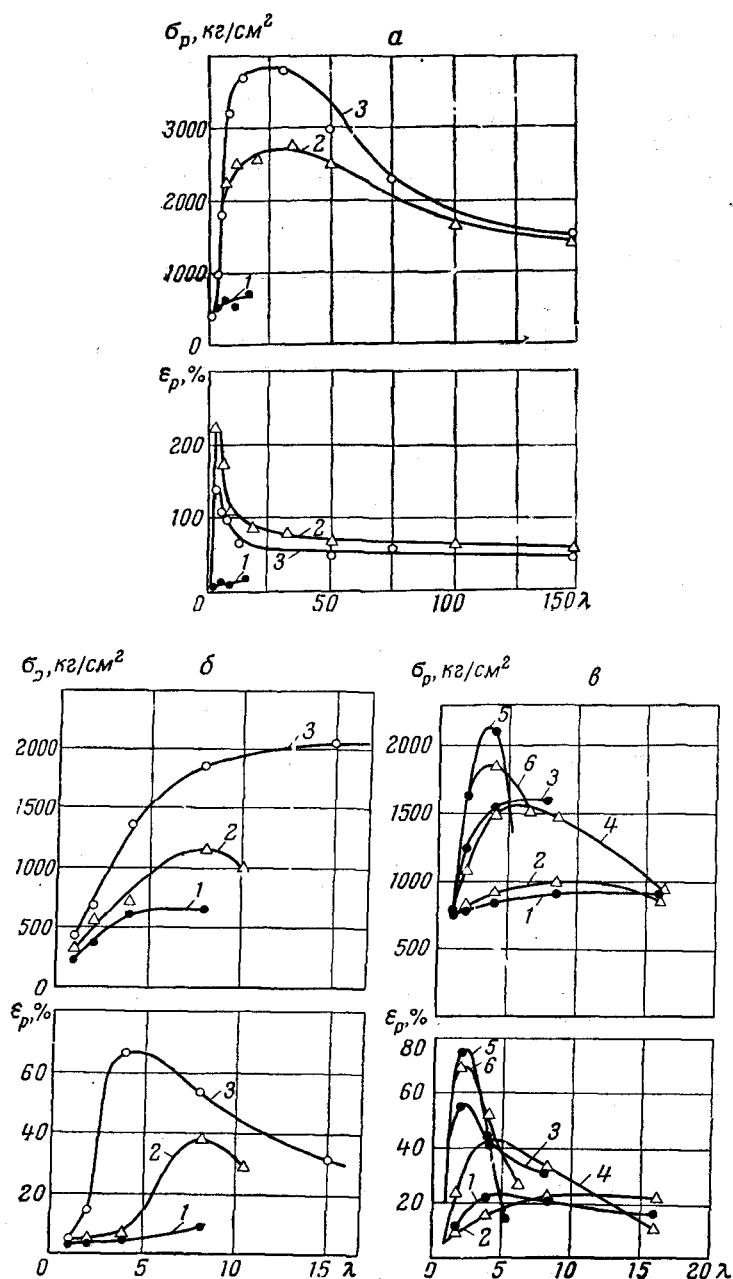


Рис. 5. Зависимость прочности σ_p и разрывного удлинения ε_p от степени предварительной вытяжки: *a* — для ПВА; *b* — для ПС; *в* — для ПММА
а: 1 — $M_v = 0,15 \cdot 10^6$; 2 — $M_v = 0,25 \cdot 10^6$; 3 — $M_v = 0,45 \cdot 10^6$; *б*: 1 — $M_v = 0,10 \cdot 10^6$; 2 — $M_v = 0,58 \cdot 10^6$; 3 — $M_v = 1 \cdot 10^6$; *в*: 1 и 2 — $M_v = 0,65 \cdot 10^6$; 3 и 4 — $M_v = 1,3 \cdot 10^6$; 5 и 6 — $M_v = 2,7 \cdot 10^6$ ● — скорость предварительной вытяжки $v_b = 10\%/\text{сек}$; △ — $v_b = 2,55\%/\text{сек}$.

предварительной вытяжки (λ): чем больше λ , тем короче пологий участок, где образец «тянется с шейкой», и тем большие напряжения развиваются в образце на этом участке. Кроме того, с увеличением λ участок III, как правило, становится круче.

Следует отметить, что наиболее резкое увеличение способности образца деформироваться при растяжении, как видно из тенденции изменения характера диаграмм, в большинстве случаев происходит в области от $\lambda = 1$ до $\lambda = 2$. Из сопоставления различных диаграмм растяжения одного и того же полимера видно, что разрывные напряжения σ_p и удлинения e_p зависят как от степени предварительной вытяжки, так и от его молекулярного веса.

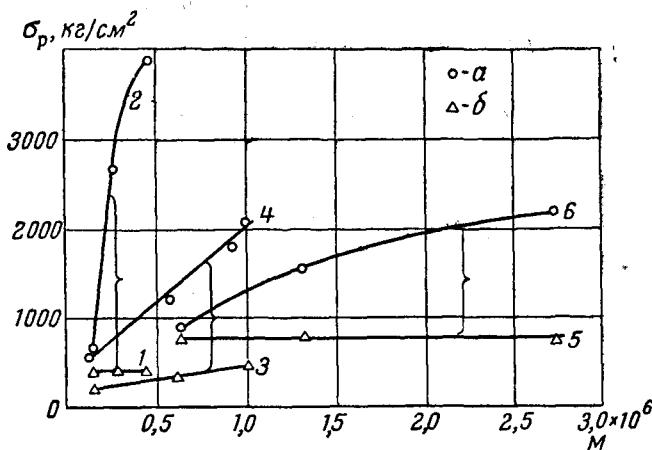


Рис. 6. Зависимость прочности полимеров от молекулярного веса:

1 и 2 — ПВА; 3 и 4 — ПС; 5 и 6 — ПММА; а — ориентированные,
б — изотропные

На рис. 5, а представлена зависимость прочности и разрывного удлинения от степени предварительной вытяжки для образцов ПВА. С увеличением вытяжки прочность вначале круто растет, постепенно замедляется, кривая становится пологой и при больших вытяжках прочность даже начинает падать. Такие резко выраженные максимумы прочности наблюдались только для ПВА. У ПС (рис. 5, б) и ПММА (рис. 5, в) не всегда удавалось выявить этот максимум. Однако во всех случаях кривая вначале круто поднимается кверху, затем переходит в пологий участок, в пределах которого прочность с увеличением вытяжки растет слабо.

Зависимости разрывных удлинений ПВА, ПС и ПММА от предварительной вытяжки приведены в нижних частях рис. 5 а, б, в. Кривые в большинстве случаев при некоторых значениях λ имеют максимумы. Однако эти максимумы не совпадают с соответствующими максимумами, которые наблюдаются на кривых прочности. Как правило, они смешены в сторону более низких значений λ . С увеличением молекулярного веса разрывные удлинения для ПММА и ПС растут. Для ПВА (рис. 5, а) кривые, соответствующие высокому и среднему молекулярному весу, как бы поменялись местами. Такое поведение ПВА наблюдалось нами неоднократно, так что отнести это за счет случайности нельзя.

Кривые $\sigma_p = f(\lambda)$, приведенные для ПММА (на рис. 5, в), относятся к двум скоростям предварительной вытяжки — 10 и 2,5 %/сек. Из рисунка видно, что увеличение скорости вытяжки несколько повышает максимальные разрывные напряжения и удлинения, однако общий характер кривых сохраняется.

На рис. 6 построены зависимости прочности указанных материалов от их молекулярного веса. По оси ординат отложены прочности, соответствующие максимуму на кривой $\sigma = f(\lambda)$, либо значения прочности в конечной точке кривой (если она максимума не имела). На этом же рисунке даны для сравнения прочности неориентированных материалов. Как вид-

но из рисунка, в пределах изменения молекулярного веса от $0,15 \cdot 10^6$ до $0,45 \cdot 10^6$ прочность неориентированных образцов ПВА сохраняется постоянной на уровне 400 кГ/см^2 . Прочность ориентированных образцов ПВА растет с молекулярным весом. Этот рост происходит вначале очень резко, а затем более медленно. Максимальная прочность ПВА доходит почти до 4000 кГ/см^2 . Для ПММА (кривые 5, 6) наблюдается сходная картина, хотя и менее резко выраженная. Прочность изотропного материала остается постоянной ($\sigma_p \approx 800 \text{ кГ/см}^2$), а прочность ориентированного возрастает от 900 до 2150 кГ/см^2 , т. е. более чем в 2 раза, с увеличением молекулярного веса от $0,65 \cdot 10^6$ до $2,7 \cdot 10^6$.

Полистирол (кривые 3, 4) занимает промежуточное положение между ПВА и ПММА. Для ориентированного ПС в области молекулярных весов от $0,1 \cdot 10^6$ до 10^6 наблюдается линейное нарастание прочности с молекулярным весом. Прочность его в этой области возрастает примерно в 3 раза. Однако в отличие от ПВА и ПММА у ПС и в изотропном состоянии наблюдается заметное увеличение прочности, хотя и гораздо менее резко выраженное, чем для ориентированного.

Таким образом видно, что молекулярный вес оказывает сильное влияние на прочность высокоориентированных аморфных полимеров в той области молекулярных весов, где у соответствующих изотропных материалов прочность уже практически от него не зависит. Повышение молекулярного веса, по-видимому, может иметь значение, как путь увеличения прочности волокон и пленок, эксплуатирующихся в ориентированном состоянии.

Характер влияния молекулярного веса на прочность ориентированных и изотропных полимеров, как это было впервые показано Баргом [5], действительно различен. В то же время проведенное исследование показало, что значения прочностей, приводимые Баргом как для ориентированного, так и для исходного ПВА, завышены в 2,5–3 раза. Это расхождение, по-видимому, объясняется прежде всего несовершенством использованной им разрывной машины, мало пригодной для измерения небольших усилий. Наконец, те громадные вытяжки ($\lambda > 100$), которые осуществлял Барг, не являются оптимальными для проявления влияния молекулярного веса полимера на его прочность. Этот эффект наиболее резко обнаруживается при меньших степенях предварительной вытяжки.

На основе соображений, высказанных ранее рядом авторов, пока не представляется возможным дать какое-либо удовлетворительное объяснение как самому эффекту упрочнения полимеров при их вытяжке, так и влиянию на этот эффект молекулярного веса полимера. Так, например, Степанов связывает увеличение прочности при ориентации с анизотропией упругих свойств ориентированного полимера с увеличением его модуля упругости в направлении вытяжки и падением его в перпендикулярном направлении [14].

Нами был измерен модуль упругости у образцов ПВА двух молекулярных весов $M_v = 0,15 \cdot 10^6$ и $M_v = 0,45 \cdot 10^6$, подверженных различным степеням вытяжки от $\lambda = 1$ до $\lambda = 10$. Модуль упругости образцов измерялся как для направлений вдоль оси вытяжки, так и поперек. Ошибка измерений не превышала 2 %. Оказалось, что у всех образцов ПВА модуль Юнга в обоих направлениях оставался неизменным и равным $E = 40 \cdot 10^8 \text{ кГ/см}^2$. На других же материалах, как, например, аморфном полиэтилентерефталате, наоборот, наблюдалось значительное увеличение модуля упругости при вытяжке.

Кобеко связывал увеличение прочности при ориентации с «переходом» от сил Ван-дер-Ваальса к силам основной валентности [15]. Подобный «переход» должен был бы вызвать увеличение модуля упругости в направлении ориентации. В случае ПВА увеличение модуля не имело места. По-видимому, предположение Кобеко также неосновательно.

Выводы

1. Вид диаграмм растяжения, прочность и разрывные удлинения образцов аморфных полимеров меняются по мере увеличения степени предварительной вытяжки. Прочность и разрывные удлинения с вытяжкой вначале резко растут, затем рост замедляется и прекращается. В ряде случаев наблюдается даже их падение.

2. Зависимость прочности от молекулярного веса у ориентированных и неориентированных полимеров имеет различный характер. В области высоких значений молекулярных весов (например, для ПВА $M_v = 0,15 \cdot 10^6 - 0,45 \cdot 10^6$), где прочность неориентированных полимеров сохраняется практически постоянной или слабо меняется, прочность ориентированных полимеров продолжает заметно нарастать с увеличением молекулярного веса.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 VI 1960.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Carothers, F. J. Natta, J. Amer. Chem. Soc., 55, 4714, 1933.
2. B. L. Johnson, Industr. and Engng. Chem., 40, 351, 1948.
3. A. M. Sookne, M. Harriss, Industr. and Engng. Chem., 37, 478, 1945.
4. Т. Альфрей, Механические свойства высокополимеров, М., Изд. ин. лит., 1952, стр. 515.
5. Э. И. Барг, Д. М. Спятковский, Н. Н. Мельтьева, Докл. АН СССР, 84, 257, 1952.
6. В. А. Соколова, З. А. Роговин, Химические волокна, 1959, № 5, 45.
7. А. Г. Яшунская, Химическая наука и пром-сть, 4, 726, 1959.
8. Sh. Tachikawa, Rayon a. Synthetic Textiles, 32, № 3, 34, 43, 1951; 32, № 7, 32, 42, 1951.
9. З. А. Роговин, В. А. Каргин, Химическая наука и пром-сть, 4, 690, 1959.
10. В. Н. Цветков, С. Я. Котляр, Ж. физ. химии, 30, 1100, 1956.
11. P. Y. Flory, J. Polymer Sci., 11, 37, 1953.
12. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистанов, Ж. эксп. и теор. физики, 26, 351, 1954.
13. А. В. Сидорович, В. С. Ващенко, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физики, 29, 514, 1959.
14. А. В. Степанов, Ж. эксп. и теор. физики, 19, 973, 1949.
15. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952, стр. 234.

EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT ON THE STRENGTH OF ORIENTED AMORPHOUS POLYMERS

L. A. Laius, E. V. Kuvshinskii

S u m m a r y

Stretch curves have been obtained for films of polyvinylacetate, polystyrene and polymethylmethacrylate specimens of various molecular weights, preliminarily subjected to varying degrees of drawing at elevated temperatures. The strength at first sharply increases with increase in orientation, then the increase becomes less and finally stops altogether. In a number of cases there is a fall in strength on further drawing. In the region of relatively high molecular weights (for example, for polyvinylacetate $M_v = 0,15 \cdot 10^6 - 0,45 \cdot 10^6$) the strength of the unoriented specimens remains practically constant or changes very little with the molecular weight. The strength of the oriented specimens continues to increase markedly with increase in molecular weight, attaining very high values (for example, in the case of polyvinylacetate $\sigma_p \sim 4000 \text{ kg/cm}^2$).