

УДК 678.01:53

**СВЯЗЬ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРА С МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ОРИЕНТАЦИЕЙ**

***С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий,
В. И. Веттегренъ***

Изучение прочности на разрыв полимеров в твердом состоянии привело к установлению закономерной связи между долговечностью под нагрузкой τ , величиной разрывающего напряжения σ и температурой T в виде:

$$\tau = \tau_0 e^{(u_0 - \gamma\sigma)/kT}, \quad (1)$$

где τ_0 , u_0 и γ имеют постоянное значение и определяют прочностные свойства полимерного материала [1, 2]. Было показано, что структурно чувствительный параметр γ зависит от ориентации полимера [3].

В данной работе была поставлена цель изучить зависимость прочности полимеров на разрыв от молекулярной ориентации. Исследования проводили на волокнах из поликаапрона (капрона), с разной степенью ориентационной вытяжки.

Условия эксперимента. Волокна капрона формировали из расплава на лабораторной установке и затем ориентировали путем одноосного растяжения. Температуру ориентационной вытяжки варьировали от 20 до 200°.

Скорость вытяжки для образцов длиной 10 см сохраняли постоянной, равной 15 см/мин.

Молекулярную ориентацию полимерных цепей относительно оси волокна оценивали методом поляризованных ИК-спектров. Спектры снимали на моноволокнах капрона (диаметром 50–100 μ) на спектрометре ИКС-12 со специальной микроприставкой [4].

На рис. 1 представлен спектр поглощения в поляризованном свете ориентированного капронового волокна в области частот 900–1200 см^{-1} при двух положениях электрического вектора: параллельно оси вытяжки $E_{||}$ (кривая 1) и перпендикулярно E_{\perp} (кривая 2). Полоса поглощения 936 см^{-1} относится к колебаниям групп CONH в кристаллических областях, а полоса 1118 см^{-1} к скелетным колебаниям цепочки углеродных атомов, находящихся в аморфной фазе [6].

Из рассмотрения интенсивности полос 936 и 1118 см^{-1} следует, что полимерные молекулы ориентированы по преимуществу вдоль оси волокна, причем степень ориентации в кристаллитах значительно выше, чем в аморфной фазе. Молекулярную ориентацию полимерных цепей оценивали по среднему значению квадрата косинуса угла θ , образованного осями сегментов цепей с осью волокна. Выбранный фактор ориентации $\cos^2 \theta$ при переходе от неориентированного полимера к полностью ориентированному изменяется от $1/3$ до 1.

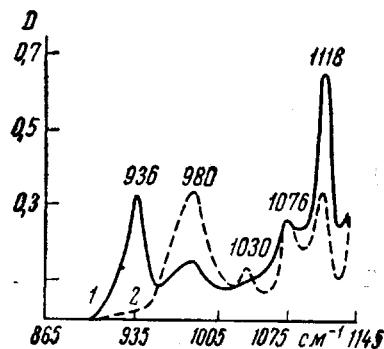


Рис. 1. Спектр капронового волокна в поляризованном свете:
1 — $E_{||}$ оси волокна, 2 — E_{\perp} оси волокна

Согласно данным работы [6] фактор ориентации $\cos^2 \theta$ молекулярных цепей в аморфной фазе определяется из формулы:

$$\cos^2 \theta = \frac{R}{R + 2}. \quad (2)$$

Величина R равна D_{\parallel}/D_{\perp} , где D_{\parallel} и D_{\perp} — оптические плотности, измеренные при E_{\parallel} и E_{\perp} соответственно.

При вычислении фактора ориентации кристаллов учитывали несовпадение изменения дипольного момента группы CONH с осью сегмента, что приводит к соотношению [6]:

$$\cos^2 \theta = \frac{1,1R - 0,1}{R + 2}. \quad (3)$$

Прочность моноволокон с различной ориентацией определяли на специальном динамометре при температуре жидкого азота. При низкой температуре как ориентированное, так и неориентированное волокно при испытании на разрыв мало деформировалось и не изменяло своей структуры. Это позволило провести сопоставление прочности волокон с молекулярной ориентацией без заметных пскажений, связанных с последующей ориентацией при разрыве.

Связь между прочностью и молекулярной ориентацией. В первую очередь необходимо было выяснить роль аморфных и кристаллических областей в процессе разрыва, т. е. связано ли упрочнение с ориентацией макромолекул как в неупорядоченных, так и в упорядоченных областях, или решающее влияние на прочность оказывает молекулярная ориентация в одной из них.

С этой целью было проведено измерение фактора ориентации $\cos^2 \theta$ сегментов раздельно в аморфной и кристаллической фазах. Одновременно определялась прочность волокон при температуре жидкого азота. Результаты сравнения прочности с молекулярной ориентацией в зависимости от вытяжки (λ) представлены на рис. 2. Из приведенных данных следует, что прочность нарастает со степенью вытяжки λ по тому же закону (прямая 1), что и фактор ориентации $\cos^2 \theta$ сегментов в аморфной фазе (прямая 2). В то же время ориентация кристаллитов (кривая 3) не коррелирована с упрочнением волокна при деформации.

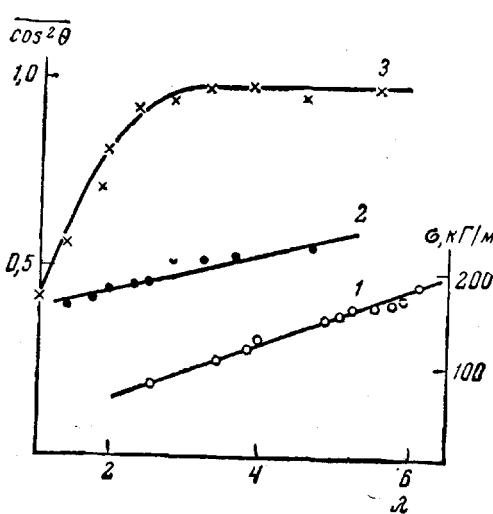


Рис. 2. Сравнение прочности с молекулярной ориентацией:

1 — зависимость прочности σ от λ , 2 — изменение $\cos^2 \theta$ от λ для сегментов в аморфной фазе, 3 — зависимость $\cos^2 \theta$ от λ для кристаллитов

Значение $\cos^2 \theta$ для сегментов в кристаллах при вытяжке нарастает очень быстро и практически заканчивается уже при 2–3-кратном удлинении ($\lambda = 2$ –3), тогда как прочность продолжает увеличиваться и при дальнейшей деформации волокна. Обнаруженная корреляция между прочностью волокна и ориентацией молекулярных цепей в аморфных участках, определяемой величиной $\cos^2 \theta$, позволяет утверждать, что неупорядоченные аморфные области полимера являются слабыми местами, ответственными за прочность волокна.

Изменение прочности от ориентации макромолекул в аморфной фазе. Для изучения связи между прочностью и молекулярной ориентацией в неупорядоченных областях измеряли величину фактора ориентации

$\cos^2 \theta$ и прочность на разрыв в жидким азоте для капроновых волокон с разной степенью вытяжки (от $\lambda = 1$ до $\lambda = 5-6$).

Из данных рис. 3, относящихся к образцам, вытянутым при 200° (кривая 1), видно, что прочность возрастает пропорционально фактору ориентации $\cos^2 \theta$, начиная со значения $\cos^2 \theta = 0,45$. Причем при изменении $\cos^2 \theta$ от 0,45 до 0,60 разрывное напряжение увеличивается очень сильно, изменяясь более чем в 4 раза от 40 до 190 кГ/мм^2 . Экспериментальные величины, полученные для волокон, ориентированных при 20° (кривая 2) также подчиняются линейной зависимости прочности σ от степени ориентации сегментов $\cos^2 \theta$. Как видно из рис. 3 (кривая 2), прочность в начале ориентационной вытяжки практически не изменяется. Причина этого явления в настоящее время еще не выяснена.

Таким образом, не считая начального участка ориентации, разрывная прочность волокон капрона является линейной функцией ориентации сегментов в аморфных областях, измеряемой фактором ориентации $\cos^2 \theta$.

Однако, хотя для волокон, вытянутых при разных температурах, зависимость σ от $\cos^2 \theta$ остается линейной, абсолютные значения прочности волокон, ориентированных при 20 и 200° , различны. При той же степени ориентации ($\cos^2 \theta$) волокно, вытянутое при комнатной температуре, почти в 2 раза прочнее образца, ориентированного при высокой температуре.

Возникает вопрос, с чем связано такое различие в прочности? Мы обратили внимание на то, что содержание аморфной фазы, измеряемое интенсивностью «аморфной» полосы 1118 см^{-1} , в волокнах, ориентированных при разных температурах, различное. Так, для волокон, полученных вытяжкой при 20° , оно на $\sim 15\%$ выше, чем для образцов, вытянутых при 200° . При этом, как и следовало ожидать, кристалличность, измеренная из данных поглощения полосы 936 см^{-1} , оказалась для первых меньше, чем для вторых [5].

На основе этих фактов можно было думать, что разница в прочности волокон с одинаковым фактором ориентации $\cos^2 \theta$, но полученных в разных термических условиях, связана с различием в степени аморфности. Была сделана попытка учесть одновременно с ориентацией величину степени аморфности N . Для этого по данным рис. 3 была построена зависимость прочности в виде:

$$\sigma = f(N \cos^2 \theta). \quad (4)$$

Произведение $N \cos^2 \theta$ определялось по данным измерения оптической плотности D_{\parallel} из соотношения:

$$\frac{D_{\parallel}}{Kd} = N \cos^2 \theta, \quad (5)$$

где K — коэффициент поглощения, d — толщина волокна.

Если предположение о влиянии аморфности на прочность верно, то следует ожидать, что ее учет приведет к совмещению прямых (см. рис. 3) для волокон, ориентированных при разных температурах.

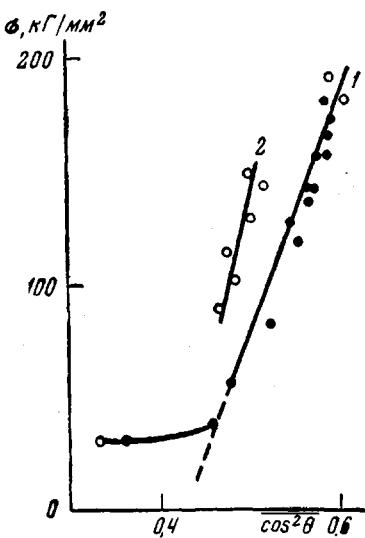


Рис. 3. Зависимость прочности σ от фактора ориентации $\cos^2 \theta$.
1 — для волокон, ориентированных при 200° , 2 — для волокон, ориентированных при 20°

На рис. 4 приведены данные пересчета для волокон, ориентированных при разных температурах.

В координатах $\sigma = f(N \cos^2 \theta)$ результаты опыта, за исключением небольшого начального участка*, хорошо описываются прямой, на которую укладываются все экспериментальные данные для волокон, ориентированных при 20, 135 и 200°. Кроме того, оказалось, что на эту прямую ложатся также точки, соответствующие образцам, вытянутым при комнатной температуре и затем отожженным в вакуумной печи при 200°. Для контроля некоторую часть образцов, вытянутых при 200°, затем термостабилизировали в вакууме при 200°. Данные этих волокон также легли на общую зависимость прочности от величины $N \cos^2 \theta$.

Таким образом, разрывная прочность σ капроновых волокон, полученных при раз-

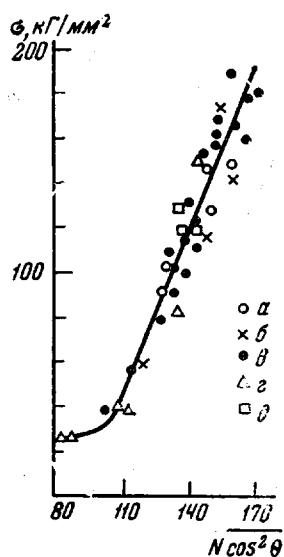


Рис. 4. Зависимость прочности σ от $N \cos^2 \theta$:
а — ориентация волокон при 20°, б — то же при 135°, в — то же при 200°, г — термостабилизированы волокна, д — ориентация при 20°, затем отжиг при 200°

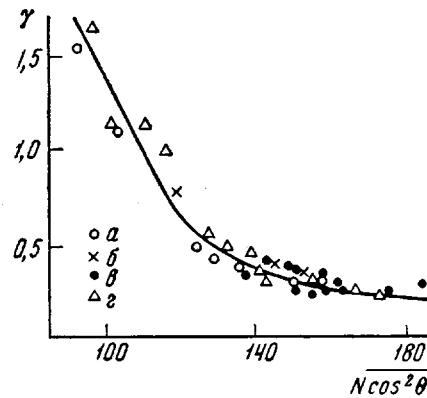


Рис. 5. Зависимость γ от $N \cos^2 \theta$:
а — ориентация волокон при 20°, б — то же при 135°, в — то же при 200°, г — ориентация при 20°, затем отжиг при 200° и термостабилизирование волокна

ных температурных условиях, однозначно определяется произведением концентрации сегментов в аморфной фазе N на фактор ориентации $\cos^2 \theta$.

Как отмечалось в начале статьи, прочностные свойства полимеров однозначно связаны со структурно-чувствительным коэффициентом γ , входящим в формулу (1). Поэтому представлялось интересным связать линейную зависимость прочности, измеренную при температуре жидкого азота, от $N \cos^2 \theta$ с множителем γ . Для этого мы воспользовались данными работы [7], в которой было показано, что при низкой температуре γ связано с энергией активации u_0 и прочностью σ соотношением:

$$\gamma = \frac{u_0}{\sigma}. \quad (6)$$

Используя эту формулу, были вычислены величины структурно чувствительного коэффициента γ по данным прочности, представленным на рис. 4. Энергия активации процесса разрыва капрона принята равной 45 ккал/моль [1]. Построенная по этим данным зависимость $\gamma = f(N \cos^2 \theta)$ показана на рис. 5. Из этого графика видно, что коэффи-

* Ввиду недостаточной точности измерения как $\cos^2 \theta$, так и аморфности N при малых степенях вытяжки, загиб прямой на начальном участке не является точно установленным и требует дальнейшего исследования.

циент γ изменяется приблизительно по гиперболическому закону и при больших степенях вытяжки мало меняет свою величину.

В заключение необходимо отметить, что связь прочности с ориентацией в полимерах рассматривалась в теоретической работе Губанова [8]. Используя модель деформируемого каркаса, было показано, что прочность связана с фактором ориентации $\cos^2 \theta$ линейной зависимостью.

Выводы

1. Показано, что прочность волокон капрона коррелирована с молекуларной ориентацией сегментов в аморфной фазе.

2. Для волокон, ориентированных при разных температурах, обнаружена однозначная связь между величиной прочности и произведением степени аморфности N на фактор ориентации $\cos^2 \theta$ макромолекул в аморфных областях капрона. За исключением небольшого начального участка ориентационной вытяжки, разрывное напряжение возрастает пропорционально величине $N \cos^2 \theta$.

3. На основе связи структурно чувствительного коэффициента γ с прочностью при температуре жидкого азота ($\gamma = u_0 / \sigma$) найдена зависимость $\gamma = f(N \cos^2 \theta)$.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
3 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
2. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 4, 1703, 1962.
3. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 450, 1961.
4. И. И. Новак, И. И. Решина, И. Л. Сакин, Оптико-механическая пром-сть, 1961, № 11, 18.
5. И. И. Новак, Высокомолек. соед., 5, 1645, 1963.
6. И. И. Новак, В. И. Веттегрен, Высокомолек. соед., 4, 706, 1964.
7. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Физика твердого тела, 4, 2184, 1962.
8. А. И. Губанов, Высокомолек. соед., 7, 1192, 1965.

RELATION BETWEEN POLYMER STRENGTH AND MOLECULAR ORIENTATION

S. N. Zhurkov, I. I. Novak, B. Ya. Levin, A. V. Savitskii,
V. I. Vettegren'

Summary

An analysis has been made of the part played by orientation of the polymer macromolecules in amorphous and crystalline phases of caprone fibers. It has been shown that a decisive factor in the strength characteristics is orientation of the segments in the amorphous regions of the fibers as determined by the infrared dichroism on the 1118 cm^{-1} band. A linear relation has been established between the strength and the product $N \cos^2 \theta$, where N is the degree of amorphinity of caprone and θ the angle between the segment of the molecule and the deformation axis of the fiber. The dependence of the structure-sensitive coefficient γ in the temperature-time formula of the strength $\tau = \tau_0 \exp^{(U_0 - \gamma\sigma)/kT}$ [1, 2] upon the value of $N \cos^2 \theta$ has been investigated.