

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VIII

1966

№ 12

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА НА ПРОЦЕСС РЕЛАКСАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ

Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский

В предыдущих наших работах [1—3] было показано, что релаксация напряжения в твердом состоянии полимера протекает через разрушение его надмолекулярной структуры и хорошо описывается уравнением Кольрауша. Параметры этого уравнения зависят от условий внешнего воздействия на полимер и характеризуют изменения надмолекулярной структуры в процессе деформации и релаксации. Однако, очевидно, что в одинаковых условиях проведения деформации и релаксации параметры уравнения Кольрауша и самый релаксационный процесс существенно зависят от исходной структуры полимера как первичной, так и вторичной. Поэтому в данной работе уравнение Кольрауша было применено для описания процесса релаксации напряжения в полимерах с различной глубиной кристаллизации (полиэтилентерефталат) и степенью ориентации.

Уравнение Кольрауша имеет вид:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(t/\tau)^k} + \sigma_\infty = E_0 \epsilon^{-(t/\tau)^k} + E_\infty \epsilon,$$

где σ — напряжение в момент времени t , σ_0 — релаксирующая часть напряжения, σ_∞ — равновесное напряжение, E_0 и E_∞ — релаксирующий и равновесный модули упругости, τ — время релаксации, k — константа, ϵ — деформация (в наших опытах равная 2%).

Кристаллизацию полиэтилентерефталата (ПЭТФ) осуществляли прогревом исходной аморфной пленки при различных температурных и временных условиях, а процесс релаксации исследовали в стандартных условиях — при 60° (поскольку при растяжении при более низкой температуре происходит хрупкое разрушение) и деформации первичного растяжения 2—3%.

С повышением температуры прогрева кристалличность ПЭТФ возрастает вплоть до температуры плавления за счет явлений вторичной кристаллизации [4, 5]. Кристалличность условно оценивали по плотности согласно соотношению:

$$\alpha = \frac{d_k (d_t - d_a)}{d_a (d_k - d_a)},$$

где α — так называемая «степень кристалличности», d_k — плотность полностью кристаллического полимера, исходя из строения его кристаллической ячейки, d_a — плотность полностью аморфного полимера, d_t — плотность полимера, закристаллизованного в определенных условиях.

Для ПЭТФ $d_k = 1,455 \text{ г/см}^3$ и $d_a = 1,335 \text{ г/см}^3$. Плотность определяли методом градиентных труб [4], модифицированным в нашей лаборатории. Значения плотностей и соответствующих им α приведены в табл. 1.

Ориентацию кристаллического полипропилена и стеклообразного полиэтилентерефталата производили до различной величины (от 100 до 1300%) и при различной температуре (20—120°) путем растяжения исходных изотропных пленок на специальном устройстве, укрепленном в термостате. Из ориентированных образцов выбрали полоски вдоль направления ориентации и исследовали релаксацию напряжения в них при 20° и постоянной деформации, равной 2%.

Как видно из рис. 1, теоретическая кривая, построенная по рассчитанным из уравнения Кольрауша параметрам, хорошо совпадает с экспериментальной, что указывает на применимость уравнения Кольрауша и к ориентированному состоянию полимеров. В табл. 2 и 3 представлены значения констант уравнения Кольрауша для кристаллического полипропилена, ориентированного при разных температурах и величинах вытяжки, и для полиэтилентерефталата различной степени кристалличности.

Таблица 1

Зависимость плотности полиэтилентерефталата от условий его кристаллизации

Температура кристаллизации (в течение 1 часа), °C	Температура при растяжении, °C	Плотность, g/cm³	α
110	Без растяжения	1,375	0,353
130	То же	1,382	0,411
130	140	1,388	0,462
130	180	1,392	0,495
130	230	1,400	0,557
130	80	1,375	0,353
160	Без растяжения	1,387	0,455
160	120	1,383	0,420
160	160	1,394	0,511
160	230	1,403	0,585

Наиболее чувствительным к изменению исходной структуры параметром является, как это следует из предыдущих работ, равновесное напряжение σ_∞ или равновесный модуль упругости E_∞ (поскольку величина деформации во всех релаксационных опытах одна и та же).

Рассмотрим в первую очередь изменение E_∞ в зависимости от степени ориентации полимера. Из табл. 1 и рис. 2 видно, что величина равновесного модуля упругости возрастает с увеличением растяжения при предварительной ориентации, а также с температурой предварительной ориен-

Таблица 2

Константы релаксационного процесса полиэтилентерефталата различной глубины кристаллизации

Условия кристаллизации (нагревание)	d , g/cm³	α	σ_∞ , kg/cm^2	σ_0 , kg/cm^2	k	τ , ми	$\eta \cdot 10^{13}$, пуззы
Исходный стеклообразный	1,335	0	40	348	0,307	3,4	1,28
30 мин. при 105°	--	--	105	250	0,281	2,7	1,24
60 мин. при 105°	1,365	0,24	135	228	0,271	2,3	1,20
30 мин. при 115°	1,378	0,38	230	180	0,356	7,5	1,27
30 мин. при 160°	1,387	0,46	300	112	0,315	6,8	1,13

тации. Такой характер изменения E_∞ находится в соответствии с результатами рентгенографического исследования [5], согласно которым степень ориентации цепей возрастает с величиной и температурой растяжения. Однако полная корреляция здесь отсутствует, поскольку одно и то же состояние ориентации, определяемое по данным рентгеноструктурного анализа, достигнутое различными путями, характеризуется иными значениями констант и в первую очередь E_∞ . Так, например, при растяжении на 250% при 90° и на 650% при 50° достигается одна и та же величина

ориентации, по рентгеноструктурным данным равная 75 %. Как видно из табл. 1, константы релаксационного процесса в этих двух случаях различаются. Очевидно, процесс ориентации полимера связан не только с ориентацией в микрообластях, которую, по-видимому, характеризуют рентгеновские данные. Указанные различия соответствуют представлениям [6, 7] о том, что в процессе растяжения в первые его моменты происходит разрушение структуры — в первую очередь надмолекулярной структуры, а в ряде случаев это разрушение доходит и до непосредственного плавления кристаллической решетки. В дальнейшем в процессе растяжения происходит уже преобразование структуры в соответствии с условиями, определяемыми приложенным механическим полем.

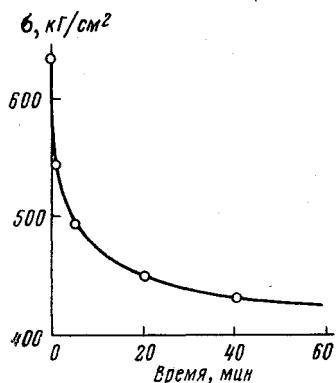


Рис. 1

Рис. 1. Соотношение между экспериментальными данными (точки на кривой) и теоретической кривой релаксации напряжения, рассчитанной по формуле Кольрауша

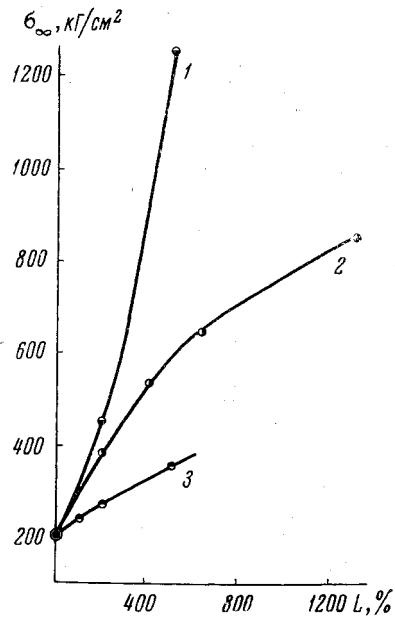


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость равновесного напряжения от температуры и величины предварительного растяжения полипропилена:

1 — 90°, 2 — 50°, 3 — 20°

При измерении релаксации напряжения, следующей непосредственно за растяжением, как было сделано в предыдущих наших работах, напряжение падает в тем большей степени, чем больше разрушена структура, и если вся структура разрушена, то дальнейшее увеличение растяжения не вносит ничего существенного в картину релаксации напряжения [2]. Изменение структуры не ведет к росту напряжения и поэтому не может быть отмечено в опытах, непосредственно следующих за растяжением. При исследовании релаксации напряжения предварительно ориентированных образцов можно оценить ту степень изменения структуры, которая соответствует условиям этого предварительного растяжения. Поскольку увеличение степени предварительного растяжения связано с увеличением длительности этого процесса, то при большей величине растяжения, по-видимому, успевают более полно пройти процессы структурообразования, что и выражается в более высоком значении E_∞ . Одновременно уменьшается относительная доля релаксирующего напряжения $\sigma_0 / \sigma_0 + \sigma_\infty$, что указывает на менее интенсивную релаксацию напряжения при более совершенной структуре. С повышением температуры процессы преобразования структуры, т. е. процессы создания новой ориентированной структуры, идут более быстро, поэтому и величина ориентации, и значение E_∞ ,

соответствующие одному и тому же растяжению, увеличиваются с повышением температуры.

Аналогичные опыты, проведенные со стеклообразным полиэтилентерефталатом, показали (рис. 3), что изменение температуры предварительного растяжения (при $\varepsilon_{\text{пр}} = 600\%$) не сказывается на последующей ре-

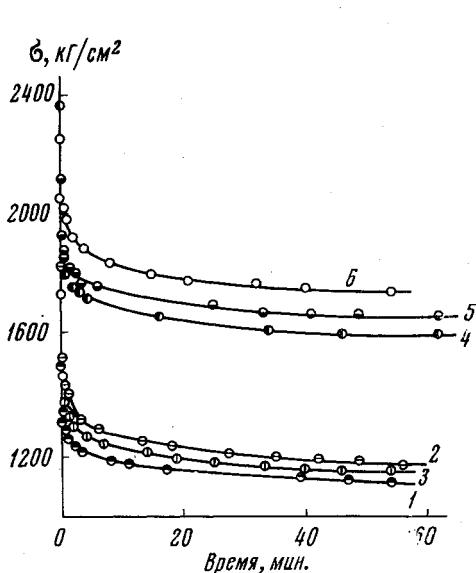


Рис. 3

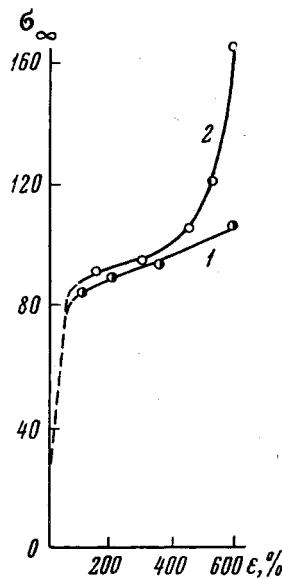


Рис. 4

Рис. 3. Влияние температуры предварительной ориентации на процесс релаксации напряжения полиэтилентерефталата:

1 — 20°, 600%; 2 — 42°, 600%; 3 — 90°, 600%; 4 — 60°, 600%; 5 — 90°, 1300%

Рис. 4. Зависимость равновесного напряжения от величины предварительного растяжения полиэтилентерефталата:

1 — 20°, 2 — 60°

лаксации напряжения. Графики релаксации напряжения, соответствующие предварительной ориентации при 20, 42 и 90°, почти совпадают и, следовательно, константы процесса одинаковы. Только в случае предвари-

Таблица 3

Константы релаксационного процесса в полипропилене, ориентированном в различных условиях

Предварительная ориентация		$T, {}^{\circ}\text{C}$	деформация, %	$\sigma_{\infty}, \text{kг}/\text{см}^2$	$E_{\infty}, \text{nF}/\text{см}^2$	$\sigma_0, \text{kг}/\text{см}^2$	$E_0, \text{nF}/\text{см}^2$	k	$\tau, \text{мин.}$	$\eta, \text{ж. паузы}$	$\sigma_0 + \sigma_8$	$\frac{\sigma_0}{\sigma_0 + \sigma_{\infty}}$
20	100	233	11650	257	12850	0,287	3,4	2,3·10 ¹³	490	0,525		
	200	270	13500	555	27750	0,278	6,24	1,38·10 ¹⁴	855	0,665		
	500	350	17500	770	38500	0,398	1,46	4,11·10 ¹³	1120	0,687		
50	200	385	19250	306	15300	0,439	14,6	3,51·10 ¹³	691	0,442		
	500	530	26500	505	25250	0,385	51,0	3,33·10 ¹³	1035	0,487		
	650	650	32500	930	46500	0,261	7,5	3,92·10 ¹³	1580	0,590		
	1300	850	42500	940	47090	0,241	3,0	2,5·10 ¹⁴	1790	0,525		
120	250	450	22500	937	46850	0,245	5,48	4,1·10 ¹⁴	1387	0,525		
	500	1470	83500	650	32500	0,414	41,3	1,94·10 ¹⁴	2120	0,306		
	500	1070	53500	640	32000	0,326	10,2	1,94·10 ¹⁴	1710	0,370		

рительной ориентации при 60° значение E_∞ резко возрастает вследствие кристаллизации ПЭТФ при этой температуре.

Как известно, процесс кристаллизации полимеров ниже температуры стеклования происходит только при действии растягивающего напряжения достаточной величины. При 60° это напряжение достигается и полимер кристаллизуется. При 90° , т. е. чуть выше температуры стеклования, собственная скорость кристаллизации еще ничтожна, а растягивающее напряжение в размягченном полимере уже слишком мало, чтобы заметно ее ускорить, хотя при очень больших деформациях ($> 1000\%$) оно ощущимо. Поэтому значения E_∞ резко отличаются при 60° , а также для очень больших предварительных деформаций при 90° .

Возрастание величины предварительного растяжения также приводит к росту E_∞ , но более ярко это явление выражено при 60° , когда происходят процессы кристаллизации (рис. 4). Эти факты говорят о том, что процессы разрушения и преобразования структуры в процессе растяжения близки в случае кристаллических и стеклообразных полимеров, но для первых более ярко выражены. Возможно, это связано с тем, что разрушение и образование новой надмолекулярной структуры протекает в обоих случаях аналогично, но в кристаллических полимерах может разрушаться также и кристаллическая решетка.

Как видно из приведенных данных, в процессе ориентации и кристаллизации под действием механического поля происходит разрушение и преобразование структуры полимера. Однако какие бы изменения структуры не сопровождали процесс деформации и релаксации, конечная структура тем более «прочна», чем более «прочной» была исходная структура при одинаковых условиях проведения релаксационного процесса. Прочность структуры полимера может изменяться за счет изменения как первичной кристаллической, так и вторичной надмолекулярной структуры. В наших условиях проведения кристаллизации надмолекулярная структура получалась неизменной, а изменялась только первичная кристаллическая структура, условно оцениваемая величиной степени кристалличности α . Равновесный модуль упругости E_∞ возрастает с повышением кристалличности, т. е. совершенством структуры полимера. Таким образом, наблюдается корреляция равновесного модуля и так называемой степени кристалличности (рис. 5). В то же время вязкость образцов с различной глубиной кристаллизации, вычисленная по уравнению $\eta = E_0 \tau \Gamma (1 + 1/k)$ [4, 8], меняется в очень малых пределах (табл. 2).

Известно, что вязкость полимеров существенно зависит от температуры и резко возрастает с охлаждением при приближении к температуре стеклования, достигая величины порядка 10^{13} пуз. Считают, что ниже температуры стеклования вязкость твердого полимера достигает очень больших значений, но работы по количественной оценке этих величин отсутствуют.

Из проведенной нами оценки вязкости и релаксационных свойств полимеров следует, что вязкость полимера в твердом (в частности, в стеклообразном) состоянии, достигнув в процессе охлаждения значений порядка $10^{13} - 10^{14}$ пуз, далее не зависит от температуры. Оказалось, что при переходе от аморфного стеклообразного к кристаллическому полимеру вязкость не зависит также от глубины кристаллизации, как это видно из табл. 2. Это является еще одним указанием на общность природы деформации полимеров в твердом состоянии (стеклообразном и кристаллическом). По-видимому, для развития деформации твердого полимерного тела требуется преодоление межмолекулярных взаимодействий путем разрушения надмолекулярных структур или даже самих макромолекул. Уже при малых растяжениях происходит разрушение структуры, и мы фактически оцениваем модули упругости и вязкость разрушенной структуры. Поэтому значения вязкостей, определенных в вытянутых образцах, оказываются ниже ожидаемой величины.

Температурная зависимость процесса релаксации напряжения в кристаллическом полиэтилентерефталате с одним и тем же значением $\alpha = 0,46$ (в интервале температур $60-230^\circ$) аналогична такой же ранее исследованной зависимости для кристаллического полипропилена и стеклообразного полиэтилентерефталата [2, 3] и еще раз указывает на разрушение надмолекулярной структуры в процессе релаксации.

Ниже температуры стеклования ($60-80^\circ$) релаксация напряжения протекает постепенно (т. е. разрушение структуры происходит под напряжением в течение всего времени наблюдения), а выше температуры

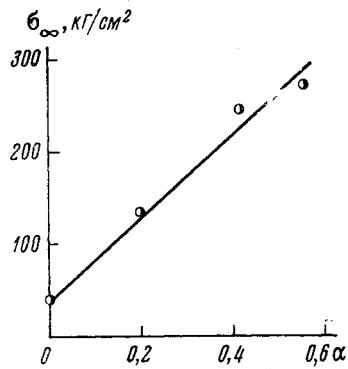


Рис. 5. Связь между равновесным напряжением и степенью кристалличности полиэтилентерефталата

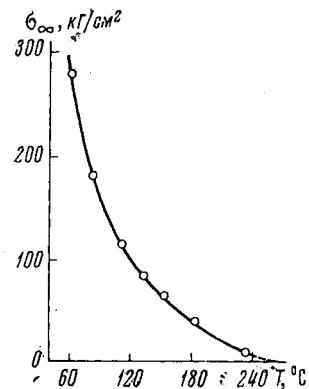


Рис. 6. Зависимость равновесного напряжения в кристаллическом ПЭТФ от температуры релаксации

стеклования напряжение падает сразу и далее почти не меняется. В подобных случаях удается оценить значение прямо из экспериментального графика релаксации напряжения, но вычисление других характеристик весьма затруднительно. Это согласуется с известным фактом, что при растяжении кристаллического полиэтилентерефталата ниже температуры стеклования происходит его аморфизация, т. е. старая кристаллическая структура разрушается, а новая по кинетическим причинам не может образоваться [9]. Выше температуры стеклования в процессе растяжения успевает произойти восстановление структуры, тем более полное, чем выше температура растяжения, и растянутый образец обладает высокой кристалличностью, которая судя по значениям плотности (табл. 1), зависит от температуры растяжения.

Как видно из рис. 6, равновесное напряжение, или равновесный модуль упругости, уменьшается с повышением температуры, экстраполируя к нулевому значению при температуре плавления. Из приведенных выше измерений плотности при 20° и релаксации напряжения при 60° в образцах, прогретых при различной температуре, следует, что степень кристалличности полиэтилентерефталата возрастает с повышением температуры вплоть до температуры плавления. Уменьшение же в аналогичных условиях равновесного модуля упругости указывает на то, что он характеризует те изменения структуры, которые происходят в процессе самой деформации. Следовательно, разрушение структуры протекает не только быстрее, но и глубже с повышением температуры.

Выводы

1. Исследована зависимость параметров уравнения Кольрауша и в первую очередь равновесного модуля упругости E_∞ от глубины кристаллизации и степени ориентации полимеров.

2. Показано наличие корреляции равновесного модуля упругости с величиной так называемой степени кристалличности.

3. Показано, что вязкость полимера в твердом состоянии не зависит от его кристалличности.

4. Показано уменьшение равновесного модуля упругости кристаллического полиэтилентерефталата с повышением температуры, в то время как сама кристалличность при этом возрастает.

5. Показано возрастание равновесного модуля ориентированного полимера с повышением величины и температуры вытяжки.

6. Наблюденные факты объясняны разрушением и преобразованием надмолекулярной структуры полимера в процессе деформации и релаксации.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., **6**, 620, 1964.
2. Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., **6**, 314, 1964.
3. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., **8**, 219, 1966.
4. J. M. Mills, J. Polymer Sci., **19**, 585, 1956.
5. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цваниани, Л. З. Роговина, Сб. Карабцепные высокомолекулярные соединения, Изд. АН СССР, 1963, стр. 267.
6. Т. И. Соголова, Диссертация, М., 1963.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **27**, 1325, 1953.
8. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. техн. физ., **11**, 341, 1941.
9. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. Г. Фролова, Высокомолек. соед., **1**, 324, 1959.

THE EFFECT OF INITIAL STRUCTURE OF POLYMER ON STRESS RELAXATION

L. Z. Rogovina, G. L. Slonimskit

Summary

It have been studied the dependence of relaxation and parameters in Kolrausch's equation on extent of crystallization and degree of orientation of polymer. The equilibrium elasticity modulus is increased with crystallinity extent and temperature of prior orientation and decreased with temperature of relaxation process. The facts observed point out on degradation of the polymer supermolecular structure in course of deformation and relaxation.