

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХІІІ.

СОЕДИНЕНИЯ

1971

№ 4

УДК 541.64:678.675

ОБРАЗОВАНИЕ МАКРОРАДИКАЛОВ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ОРИЕНТИРОВАННОГО КАПРОНА

Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, А. Я. Савостин,
Э. Е. Томашевский

Как было показано в [1—3], метод ЭПР позволяет исследовать процесс разрушения химических связей в напряженных ориентированных полимерах. С помощью этого метода было обнаружено возникновение свободных макрорадикалов при одноосном растяжении волокон из синтетических и природных полимеров. Обнаруженные при умеренных температурах макрорадикалы оказались продуктами вторичных свободнорадикальных реакций, инициированных первичными радикалами, образовавшимися в месте разрыва полимерных цепей [4]. Концентрации радикалов в разорванных волокнах лавсана, полиэтилена, капрона и натурального шелка колебались от 10^{15} до 10^{18} см^{-3} в зависимости от природы полимера, условий испытаний и реакционной способности радикалов [3, 5]. Среди синтетических полимеров по стабильности макрорадикалов выделяется капрон. Именно этот полимер был использован в настоящей работе для выяснения влияния ориентации на процесс разрушения химических связей при одноосном растяжении до разрыва.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала было взято моноволокно (леска диаметром 0,32 мм) фабричного производства из капрона, не содержащего стабилизирующих добавок. Степень вытяжки лески равнялась примерно 3,5; прочность на разрыв при комнатной температуре 47 кГ/мм^2 в расчете на сечение образца до его испытания. Моноволокно дополнительно ориентировали на лабораторной установке при повышенных температурах по методике, разработанной в [6, 7].

Опыты по обнаружению радикалов при испытании на разрыв проводили на 8 мм ЭПР спектрометре «Вариан» V-4503. Высокая чувствительность спектрометра дала возможность наблюдать образование радикалов в процессе растяжения одного моноволокна.

Растяжение проводили непосредственно в резонаторе спектрометра в режиме постоянной скорости нагружения при комнатной температуре. В течение каждого опыта одновременно с регистрацией сигнала ЭПР производили запись деформации образца. По интегральной интенсивности спектров ЭПР была определена концентрация радикалов в расчете на объем образца до его испытания.

При растяжении образцов капрона различной ориентации было зарегистрировано возникновение вторичных радикалов, большая часть которых имела строение $-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-$. Количество радикалов, образующихся при испытании на разрыв, оказалось зависящим от степени ориентации полимера, а также от технологии вытяжки и длительности времени, прошедшего после вытяжки. Рассмотрим влияние различных факторов на концентрацию радикалов, образующихся в полимере в процессе растяжения до разрыва.

Результаты и их обсуждение

Концентрация радикалов и степень ориентации. Для выяснения роли ориентации макромолекул в явлении разрушения химических связей при разрыве полимера была подготовлена серия образцов

по «стандартизированной» технологии. Исходное моноволокно с вытяжкой $\lambda_0 = 3,5$ предварительно отмывали от мономера кипячением в воде, а затем сушили при 100° . Дополнительную вытяжку, степень которой варьировали от 1,06 до 1,69, осуществляли при 210° . Испытания на разрыв производили при комнатной температуре сразу после приготовления образцов.

На рис. 1, а, б показаны диаграммы нагружения и кривые накопления радикалов, образующихся при растяжении различно ориентированного капрона. По оси абсцисс отложено условное напряжение σ , по оси ординат — относительная деформация ε и объемная концентрация радикалов c .

Из кривых накопления радикалов следует, что образование радикалов

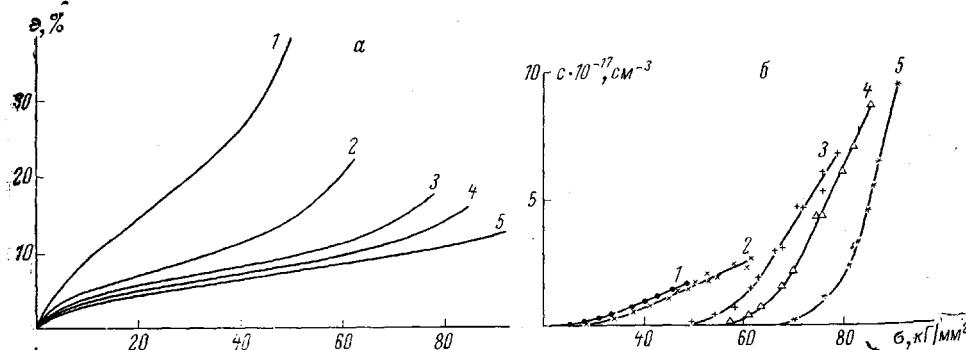


Рис. 1. Диаграммы нагружения (а) и кривые накопления радикалов (б) при растяжении капрона различной ориентации. Общая степень вытяжки λ :

1 — 3,7; 2 — 4,25; 3 — 4,9; 4 — 5,4; 5 — 5,9

наблюдается практически после достижения некоторого значения растягивающего напряжения, причем величина этого напряжения оказывается тем выше, чем выше степень ориентации полимера. При $\lambda = 4,25$ это напряжение примерно равно $30 \text{ кГ}/\text{мм}^2$, при $\lambda = 5,35-60 \text{ кГ}/\text{мм}^2$, при $\lambda = 5,9-70 \text{ кГ}/\text{мм}^2$. Хотя эти величины имеют условный смысл, так как определяются чувствительностью ЭПР-спектрометра, тем не менее они ясно показывают, что чем выше ориентация макромолекул, тем большее напряжение может выдержать полимер без интенсивного разрушения химических связей. Из рис. 1, б также видно, что при любом заданном уровне растягивающего напряжения концентрация радикалов оказывается тем меньше, чем выше степень вытяжки. Следовательно, интенсивность процесса распада макромолекул при одинаковой нагрузке уменьшается с ростом ориентации и прочности полимера. Однако полное количество радикалов, образующихся по мере растяжения вплоть до момента разрыва образца, увеличивается с повышением ориентации. По всей вероятности, улучшение равномерности распределения напряжений по связям сопровождается увеличением количества центров разрушения.

На рис. 2 показаны кривые накопления радикалов $c(\varepsilon)$ в функции напряжения, а деформации образцов для моноволокон с различной степенью вытяжки. Кривые $c(\varepsilon)$ построены по данным, приведенным на рис. 1. Возникновение радикалов при растяжении капрона с $\lambda = 3,7$ наблюдали, начиная с деформации, равной 20%. Для образцов со степенью вытяжки от 4,25 до 5,9 разрушение химических связей и образование радикалов происходило, когда деформация превзошла 9—11%. Отметим, что деформационная зависимость концентрации макрорадикалов, образующихся при растяжении различно ориентированных образцов, не является универсальной. Кривые $c(\varepsilon)$ идут тем круче, чем больше степень ориентации и жестче полимер. Отсюда можно заключить, что химические связи оказывают различное сопротивление деформированию полимера в зависимости от ориентации. Число разрывов макромолекул, приходящееся на единичное увеличение деформации, возрастает с увеличением степени вы-

тяжки. Полученный результат, показывающий наличие взаимосвязи между процессами разрушения и деформирования, подтверждает необходимость учета разрывов химических связей при описании деформационных свойств полимеров [8, 9].

С увеличением ориентации капрона изменяются предельные механические характеристики: уменьшается разрывное удлинение и увеличивается прочность σ_p . Возрастает и «разрывная» концентрация макрорадикалов c_p , причем нарастание c_p с увеличением степени вытяжки (или прочности на разрыв) происходит нелинейно.

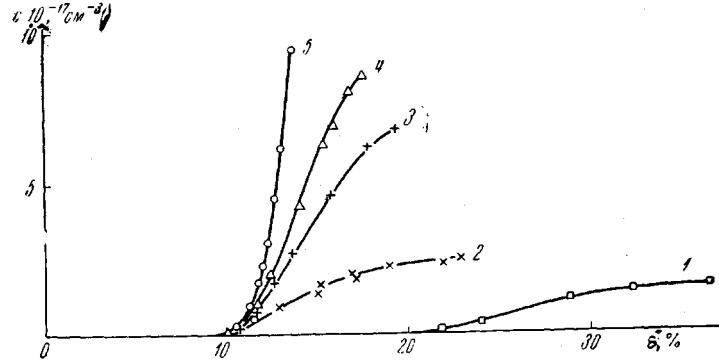


Рис. 2. Кривые накопления радикалов в зависимости от деформации. Обозначения те же, что и на рис. 1

Интерпретация кривых накопления радикалов. Образование радикалов при растяжении образцов капрона различной ориентации наблюдалось в довольно широком интервале нагрузок, а зависимость числа радикалов от напряжения в большинстве случаев оказалась относительно слабой. Лишь для предельно ориентированных образцов кривая накопления радикалов $c(\sigma)$ была весьма крутой и близкой по форме к соответствующей кривой, полученной в [1] на пучках высокоориентированных волокон (рис. 2). Отметим, что в принципе зависимость $c(\sigma)$ обусловливается тремя факторами: а) силовой зависимостью вероятности термофлуктуационного распада перенапряженных связей; б) количеством перенапряженных связей, зависящим от неравномерности распределения напряжений (на что может влиять и процесс межмолекулярных перегруппировок) и в) скоростью рекомбинации образовавшихся радикалов. Процесс рекомбинации наблюдавшихся нами вторичных радикалов мог привести к уменьшению числа радикалов за время испытания примерно на 5 %, поэтому им можно пренебречь. Что касается силовой зависимости вероятности распада связей, то последняя является более резкой экспоненциальной функцией напряжения [10], чем наблюдавшаяся зависимость $c(\sigma)$. Поэтому реальную форму кривых накопления радикалов в процессе одноосного растяжения следует в основном рассматривать как своеобразную характеристику неравномерности распределения напряжений по связям. При испытании на разрывной машине постепенно увеличиваются средние, а вместе с ними и локальные напряжения. Это приводит к распаду вначале наиболее перенапряженных связей, а затем и менее перенапряженных. Постепенное накопление образующихся при этом свободных радикалов должно отражать особенности в распределении напряжений по отдельным связям.

Из опытных данных можно ориентировочно рассчитать форму кривых распределения локальных напряжений по разрываемым связям. Чтобы разорвать С—С-связь атермическим способом, необходимо усилие $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ дин [11, 12]. Такая нагрузка достижима лишь при температурах вблизи абсолютного нуля. При комнатной температуре и реальных длительностях нагружения (несколько минут) тепловое движение вызовет

распад связей, находящихся под нагрузкой, примерно равной половине от теоретической прочности [13]. Этому усилию соответствует локальное напряжение порядка $\sigma_{лок} = 1500 \text{ кГ/мм}^2$. В наших опытах образование макрорадикалов, вызванное разрывом С—С-связей, наблюдалось, когда на образец действовали напряжения от 30 до 90 кГ/мм^2 . Следовательно, коэффициент концентрации напряжений на связях достигал величины $q = \sigma_{лок} / \sigma$, лежащих в пределах от 50 до 16. Для того чтобы получить характер распределения связей по коэффициенту перегрузок q , кривые накопления радикалов $c(\sigma)$ были перестроены в координатах c , q и продиф-

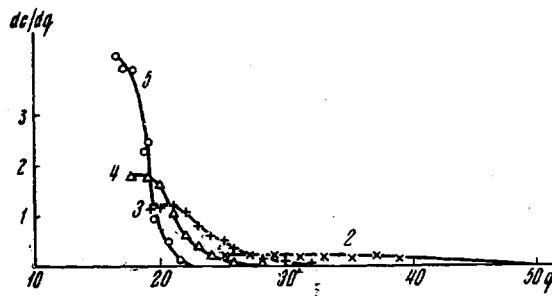


Рис. 3

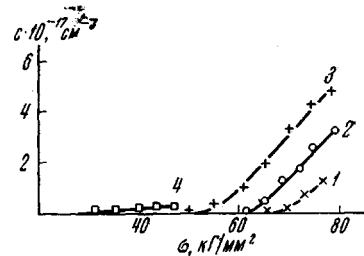


Рис. 4

Рис. 3. Приближенный вид распределения разрываемых связей по коэффициенту перенапряжений для различно ориентированного капрона. Обозначения те же, что и на рис. 4

Рис. 4. Кривые накопления радикалов в капроне, ориентированном при разных температурах:

1 — 150, 2 — 170, 3 — 210°, 4 — исходный образец

ференцированы графически. Зависимость $\Delta c(q) / \Delta q$ и представляет собою приближенное распределение связей по коэффициенту напряжений. Совокупность кривых $\Delta c(q) / \Delta q$ для лесок различной ориентации (рис. 3) показывает, что чем выше степень вытяжки, тем меньше предельное значение коэффициента перенапряжений, но выше «плотность» перенапряженных связей. Вид кривых $\Delta c(q) / \Delta q$ качественно согласуется с полученным методом ИК-спектроскопии результатами изучения распределения напряжений по связям [14, 15]. Распределение $\Delta c / \Delta q$ является несколько более широким, чем истинное, так как мы пренебрегли кинетикой всех процессов. Кроме того, очевидно, что реальная плотность перенапряженных связей должна быть на один — два порядка величин больше концентрации радикалов, поскольку разрыв одной связи в цепи ведет к разгрузке сравнительно большого участка напряженной макромолекулы.

Влияние температуры вытяжки. Результаты, о которых говорилось ранее, были получены на образцах, дополнительная вытяжка которых производилась при фиксированной температуре, равной 210° . Оказалось, что температура вытяжки влияет на количество радикалов, образующихся при испытании на разрыв. На рис. 4 показаны кривые накопления радикалов при растяжении образцов, ориентированных при температурах 150 , 170 и 210° . Степень дополнительной вытяжки здесь постоянна и равна $1,41$, общая степень вытяжки $\lambda = 5,0$. На рис. 4 для сравнения приведена также кривая накопления радикалов в исходном образце с $\lambda = 3,5$. Как видно, при заданной степени вытяжки прочность на разрыв примерно одинакова, тогда как концентрация радикалов и кривые их накопления различаются. Чем выше температура вытяжки, тем выше идет кривая $c(\sigma)$ и больше радикалов возникает к моменту разрыва образца. Этот результат можно интерпретировать двояким способом. Во-первых, можно думать, что образование и стабилизация радикалов, возникающих при распаде химических связей, в какой-то мере связаны со структурными

особенностями, например с размерами кристаллитов. Тогда изменение в числе радикалов должно отражать различие структур, формирующихся при разных температурах вытяжки. Во-вторых, вполне возможно, что в процессе вытяжки связи частично разрывались. Факт разрушения макромолекул в процессе ориентационной вытяжки был установлен методом ИК-спектроскопии [13, 16], а недавно обнаружены и макрорадикалы в свежеориентированных волокнах [17]. После вытяжки образцов при 150, 170 и 210° мы не обнаружили в них сигналов от свободных радикалов, тем не менее это не означает, что при вытяжке не было разрушения макромолекул. По-видимому, какая-то часть связей была разорвана при ориентировании, а различие в ходе кривых $c(\sigma)$ связано с различием в числе разорванных связей. При этом следует допустить, что чем выше температура, тем меньше разрушалось связей в процессе ориентационной вытяжки. Такое предположение находится в согласии с тем фактом, что повышение температуры увеличивает предельно достижимую степень вытяжки. При 150° степень дополнительной вытяжки 1,4 близка к предельной. Здесь разрушение связей начинает препятствовать процессу межмолекулярных перегруппировок, перестроению структуры и ориентированию полимера. Это, по всей вероятности, и приводит к уменьшению числа радикалов, образующихся при последующем испытании на разрыв ориентированных образцов.

Необходимо иметь ввиду, что на количество радикалов влияет предыстория материала. Все наши данные были получены при испытании в режиме однократного нагружения. Если же прервать нагружение, а затем выждать некоторое время, чтобы образовавшиеся радикалы могли рекомбинировать, то при последующем нагружении будет зафиксировано уменьшенное количество радикалов, нежели в опыте с непрерывным нагружением. Этот результат показывает, что процесс разрушения химических связей необратим [18] и что концентрация макрорадикалов как числовая характеристика отражает в какой-то мере предысторию испытуемых образцов.

Влияние прогрева и других факторов. На рис. 5 показаны кривые накопления радикалов в образцах, прогретых в вакууме при 200° в условиях, допускающих сокращение образца («свободный отжиг») и с закрепленными концами («фиксированный отжиг»). Отжиг в фиксированном состоянии практически не сказался ни на прочности, ни на форме кривой $c(\sigma)$, ни на концентрации радикалов перед разрывом образца. Отжиг в свободном состоянии привел к падению прочности, уменьшению концентрации радикалов и изменению параметров кривой $c(\sigma)$. Хотя уменьшение прочности и концентрации радикалов находятся в качественной корреляции, тем не менее следует отметить, что концентрация радикалов упало сильнее, чем прочность. Уменьшение c при свободном отжиге может быть вызвано изменением структуры капрона и условий стабилизации радикалов. Другой причиной могло быть разрушение химических связей. При этом придется допустить, что деструкция в течение свободного отжига шла более интенсивно, чем при фиксированном отжиге, когда цепи находились под действием небольших растягивающих усилий, а молекулярная подвижность была заторможена.

Было также обнаружено, что длительное хранение ориентированных образцов приводит к уменьшению концентрации радикалов, образующихся при испытании на разрыв. При этом несколько уменьшается и проч-

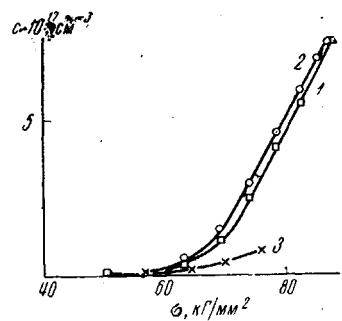


Рис. 5. Влияние прогрева на образование радикалов при растяжении:

1 — до прогрева; 2 — после фиксированного; 3 — после свободного отжига

ность полимера. Этот эффект обусловлен сорбцией воды. Сушка в вакууме при повышенной температуре позволяет восстановить прежнее значение концентрации радикалов. Влага оказывает не только пластифицирующее действие, но и ухудшает условия стабилизации радикалов. Предварительные опыты по наблюдению радикалов в тонких волокнах капрона в условиях вакуума и во влажной атмосфере показали, что пары воды увеличивают скорость гибели радикалов.

В заключение следует отметить, что полученные результаты несомненно показывают, что с увеличением степени ориентации и прочности полимера увеличивается концентрация химических связей, сопротивляющихся разрушению. Однако между концентрацией свободных радикалов, образующихся при разрыве образцов, и прочностью полимера нет простых линейных соотношений. В настоящее время не представляется возможным дать объяснение количественным соотношениям, связывающим число радикалов с прочностью или степенью ориентации полимера. Прежде всего остается невыясненным, какая доля из первичных радикалов стабилизируется и не зависит ли стабилизация радикалов от ориентации полимера и его структуры. Кроме того, неясно, как связан процесс разрушения макромолекул с макроскопическим разрывом образца как целого. Выяснение этих вопросов требует проведения специальных исследований с использованием наряду с ЭПР-спектроскопией других физических методов, которые могут дать информацию о конечном числе разорванных связей и о возникновении и развитии разрывов сплошности (субмикро- и макротрещин).

Авторы искренне благодарны С. Н. Журкову за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

Выводы

1. Методом ЭПР исследовано накопление радикалов, возникающих вследствие разрушения химических связей при одноосном растяжении моноволокон капрона различной ориентации.

2. Установлено, что чем выше степень ориентации, тем слабее идет процесс распада химических связей при заданной нагрузке и тем большее напряжение может выдержать полимер без интенсивного разрушения химических связей.

3. Обнаружено, что предельное количество радикалов, достигаемое к моменту разрыва образцов, возрастает с увеличением степени вытяжки, что объясняется увеличением числа центров разрушения по мере улучшения равномерности распределения локальных напряжений по связям.

4. Проанализированы кривые накопления радикалов, зарегистрированные при испытании в режиме постоянной скорости нагружения; показано, что одной из главных причин, определяющих зависимость концентрации радикалов от величины растягивающего напряжения, является неравномерность распределения напряжений по связям.

5. Найдено, что концентрация радикалов, образующихся при растяжении капрона до разрыва, зависит от ряда факторов, связанных с предысторией образцов и технологией их приготовления. Поэтому концентрация радикалов как числовая характеристика неоднозначно связана с прочностью полимера.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
23 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Журков, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, Докл. АН СССР, 159, 303, 1964.
- С. Н. Журков, В. А. Закревский, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, Сб. Радиоспектроскопия твердого тела, Атомиздат, 1967, стр. 424.

3. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, Physical Basis of Yield and Fracture, Conf. Proc. Oxford, 1966, p. 200.
 4. В. А. Закревский, В. В. Баптизманский, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 10, 1699, 1968.
 5. Э. Е. Томашевский, Диссертация, 1966.
 6. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Химич. волокна, 1966, № 1, 29.
 7. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Механика полимеров, 1967, 591.
 8. В. Р. Регель. Высокомолек. соед., 6, 395, 1964.
 9. А. Д. Чевычалов, Высокомолек. соед., 8, 49, 1966.
 10. С. Н. Журков, Вестник АН СССР, 11, 78, 1957.
 11. J. H. de Boer, Trans. Faraday Soc., 32, 10, 1936.
 12. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
 13. К. Е. Переялкин, Механика полимеров, 1966, 845.
 14. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.
 15. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, The Second International Conference on Fracture, Brighton, 1969, p. 47.
 16. С. Н. Журков, И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, Докл. АН СССР, 157, 1431, 1964.
 17. В. А. Липиневский, Докл. АН СССР, 182, 596, 1968; Высокомолек. соед., Б11, 44, 1969.
 18. В. А. Закревский, В. С. Куксенко, А. Я. Савостин, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 11, 1940, 1969.
-

THE FORMATION OF MACRORADICALS DURING THE STRETCHING OF ORIENTATED CAPRON

*B. Ya. Levin, A. V. Savitsky, A. Ya. Savostin,
E. E. Tomashevsky*

Summary

Macroradicals are formed during the stretching of capron single fibers. The quantity of formed macroradicals depends on the degree of polymer orientation as well as other factors connected with the stress placed on the samples and the conditions for radical stabilization in these samples. The higher the degree of polymer orientation, the more stress it takes to form macroradicals and to break the chemical bonds. It was shown that unequal stress on bonds in a stretched polymer is the main factor determining the curve of radical formation in time during a constant loading rate regime. This distribution becomes more even with an increase in the degree of stretching. Simultaneously the number of breaks in the polymer chain which lead to fiber rupture grow and the amount of radicals formed is greatest the moment the fiber breaks. The condition of the material prior to testing strongly affects the amount of «mechanical» radicals formed. Moisture and experimental conditions also play a role, so that radical concentration is not synonymously connected with polymer durability.