

УДК 678.742 : 539.377

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ
РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ**

*А. Д. Шуляк, В. С. Ерофеев, Г. А. Патрикеев,
Г. А. Живуллин, Г. А. Бритвич, В. Г. Никольский*

При одноосном растяжении в определенном интервале температур кристаллизующиеся полимеры ориентируются; при этом перестраивается структура полимеров [1, 2] и значительно изменяются их механические свойства [3, 4].

Полной характеристикой степени ориентации является кривая распределения несимметричных частиц по углам относительно оси ориентации. Степень ориентации определяют рентгенографическим методом, методами двойного лучепреломления и ИК-спектроскопии в поляризованном свете,

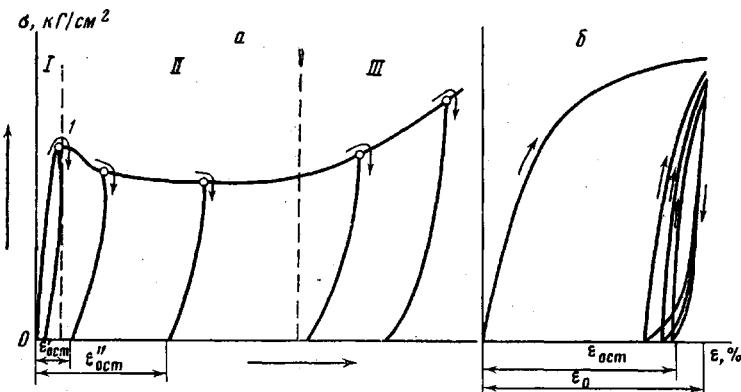


Рис. 1. Режимы предварительной ориентации полимеров:
а — диаграмма «нагрузка—деформация»; б — гистерезис

или косвенным путем, например по анизотропии диамагнетизма и набухания и др. Различные методы позволяют независимо оценивать степень ориентации как кристаллических, так и аморфных областей полимера.

В последнее время метод радиотермолюминесценции (РТЛ) [5], теоретические и экспериментальные основы которого наиболее полно изложены в [6], с успехом применяется для исследования радиационного и термического спшивания [6, 7], пластификации полимеров и их совместимости [8], а также ряда других процессов, приводящих к изменению молекулярной подвижности сегментов полимеров. Критерием такой подвижности сегментов основной цепи полимера, определяемой методом РТЛ, является температура стеклования T_c .

В нашей работе метод РТЛ применен для исследования процесса ориентации в аморфной области при одноосной «холодной» вытяжке полимеров с постоянной скоростью, т. е. при сравнительно простом виде ориентации. Возможность такого применения метода показана в [9, 10].

Растяжение полимерных пленок производили на разрывной машине «ИНСТРОН» [11] одноосным деформированием с постоянной скоростью $v = 200 \text{ мм/мин}$ до заданного ε с последующим самопроизвольным сокращением до $\varepsilon_{\text{ост}}$. Кривая нагрузки — деформация представлена на рис. 1, а. Образцы для растяжения вырезались из пленки толщиной 100—120 $\mu\text{м}$ в виде полосок $10 \times 100 \text{ мм}$. После ориентации из полосок вырезали образцы диаметром 6 мм , которые вакуумировали в течение 15 мин. при $p = 1 \cdot 10^{-1} \text{ мм}$ в стеклянной ампуле. Образцы облучали дозой 1 $M\text{рад}$ при 80°К. Методика облучения и измерения интенсивности РТЛ подробно описаны в [6]. Кричую высвечивания регистрировали при скорости разогрева $v_p = 15-20 \text{ град/мин}$. Температуру стеклования определяли как температуру β -максимума кривой высвечивания. Точность регистрации температуры $\pm 2^\circ$.

Исследовали пленки из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки П-20-20-Т, сополимера этилена с 7% пропилена (СЭП-7) с добавкой полизобутилена в качестве пластификатора (СОВ) и промышленные ориентированные пленки из политетрафторэтилена (ФП-4).

Исследовали также нерастворимые в кипящем гептане фракции полипропиленов (ПП_V) и (ПП_{T1}), полученных в ИХФ АН СССР на системах $\text{VCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ при 333°К и $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ при 343°К соответственно. Характеристики ПП_V и ПП_{T1} представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики ПП_V и ПП_{T1}

Фракции	Вязкость η в тетрагидрофуране при 135° C	Индекс расплава $p = 2160 \text{ г}, 230^\circ$	$E, \text{кГ/см}^2$	$\varepsilon_{\text{разр}}, \%$	$\sigma_{\text{разр}}, \text{кГ/см}^2$
ПП _V	5,5	0,17	3700	600	360
ПП _{T1}	5,2	0,25	7400	700	515

Влияние предварительной холодной вытяжки на T_c и T_r .

Для всех полимеров увеличение степени предварительной вытяжки при $293 \pm 2^\circ$ К приводило к смещению положения β -максимума* на кривой высвечивания в сторону положительных температур на величину ΔT_c , разную для каждого полимера (рис. 2). Так, для ПЭВД при $\varepsilon_{\text{ост}} = 700\%$, $\Delta T_c = 28-30^\circ$.

Таблица 2

Параметры радиотермолюминесценции исходных полимеров и подвергнутых «холодной» вытяжке до разрыва

Полимер	$T_c, ^\circ\text{K}$	$\Delta T_c, \text{град.}$	Полуширина β -максимума $\Pi/2, \text{град}$		$k \cdot 10^2$
			исходного	деформированного до разрушения	
ПЭВД	230	35	5,5	10	17,5
СОВ	210	28	7	18	11
ПП _{T1}	244	16	12,5	17,5	6
ПП _V	234	14	12	15	5
ФП-4	170	10	7,5	11	3

Из исследованных полимеров исключение составил ФП-4. При деформации ФП-4 до $\varepsilon = 80\%$ ($\varepsilon_{\text{ост}} \sim 30\%$) T_c возросла на 10°, дальнейшая деформация приводила к снижению T_c до величины, меньшей, чем T_c исходного образца, что можно объяснить образованием на этой стадии растяжения структуры, имеющей большую молекулярную подвижность по сравнению с исходной.

* В работе принимаются обозначения максимумов кривой РТЛ согласно [6], которые не являются общепринятыми, так, например, в [12, 13] температура, соответствующая переходу полимера из высокоэластического в стеклообразное физическое состояние, обозначена как α -максимум.

Характерно, что высота β -максимума, соответствующего T_c ориентированного образца, как правило, уменьшается, что может быть связано с уменьшением толщины образца при ориентировании. Как следует из рис. 3, полуширина β -максимума $\Pi/2$ с ростом $\varepsilon_{ост}$ увеличивается. Значения полуширины β -максимума для исходных и ориентированных пленок представлены в табл. 2.

В настоящее время не вполне ясен физический смысл полуширины β -максимума температурной кривой радиотермолюминесценции [3, 4], однако уширение качественно указывает на увеличение температурного диапазона расстеклования полимера, что связано, по-видимому, с расширением набора времен релаксации и с увеличением своеобразной «неоднородности» в аморфной области полимера.

Характер изменения T_c при различных $\varepsilon_{ост}$ хорошо виден при сопоставлении этой зависимости с кривой растяжения (рис. 3). Кривые $T_c - \varepsilon_{ост}$ и $\sigma - \varepsilon$ симбатны. Уже при деформировании в квазиупругой области (участок I, рис. 1, a) кривой $\sigma - \varepsilon$ наблюдали для всех полимеров сдвиг T_c на 3–6°. В полимере, перешедшем в «шейку» (участок II), T_c в пределах разброса показаний не изменялась на всем «плато» перехода. На этом участке T_c не зависит от $\varepsilon_{ост}$. С переходом всего образца в шейку и увеличением напряжения при последующем растяжении T_c снова возрастает и появляется ее зависимость от $\varepsilon_{ост}$ (ε) (рис. 1, a).

Как видно из рис. 2 и 4, для участков II и III кривой растяжения зависимость T_c от приложенного напряжения описывается эмпирической формулой вида

$$T_c' = T_c + K_2 \sigma \quad (1)$$

Эта связь должна рассматриваться как корреляционная, так как измерение T_c проводили после снятия напряжения. Характерный для каждого полимера наклон прямых $T_c - \sigma$ больший у полимера, ориентированного

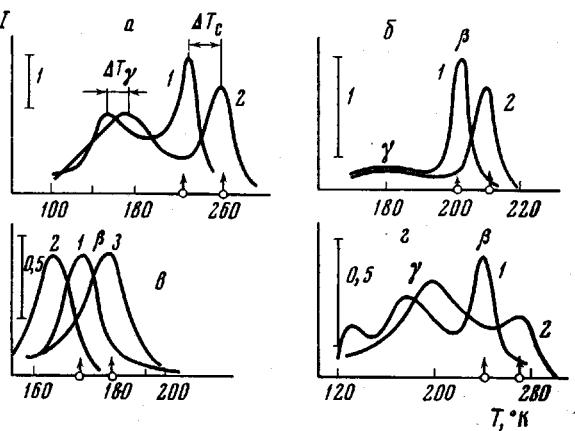


Рис. 2. Кривые термolumинесценции пленок исходных полимеров (1) и подвергнутых предварительной ориентации до разрыва (2); 3 — кривая термolumинесценции образца, ориентированного вдоль оси ориентации:

a — ПВД; б — СОВ; в — ФП-4; г — ППТи

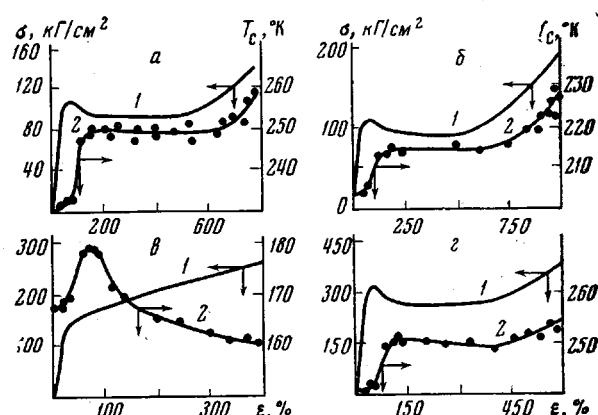


Рис. 3. Диаграмма растяжения $\sigma - \varepsilon$ (1) и зависимость T_c (2) от степени предварительной ориентации:

a — ПВД; б — СОВ; в — ФП-4; г — ППТи;

поперек, по сравнению с продольно ориентированным. Значения структурного коэффициента K_2 приведены в табл. 2.

В работе [14] для полистирола, поливинилацетата и поливинилбутираля выведена зависимость T_c от σ в виде $T_c = a - b\sigma$. Различие в знаке перед коэффициентом обусловлено тем, что в [14] температуру стеклования регистрировали в полимере при действии постоянной нагрузки и одновременном нагреве образца.

При изучении влияния ориентационных эффектов на температуру стеклования необходимо учитывать рост внутренних напряжений, связанный с увеличением степени ориентации. Эти два процесса противоположно влияют на T_c полимера. Так, согласно рис. 2, а при растяжении ПЭВД до $\varepsilon_{\text{раст}} = 500\%$, $\Delta T_c = 20^\circ$, однако в ПЭВД образовались внутренние напря-

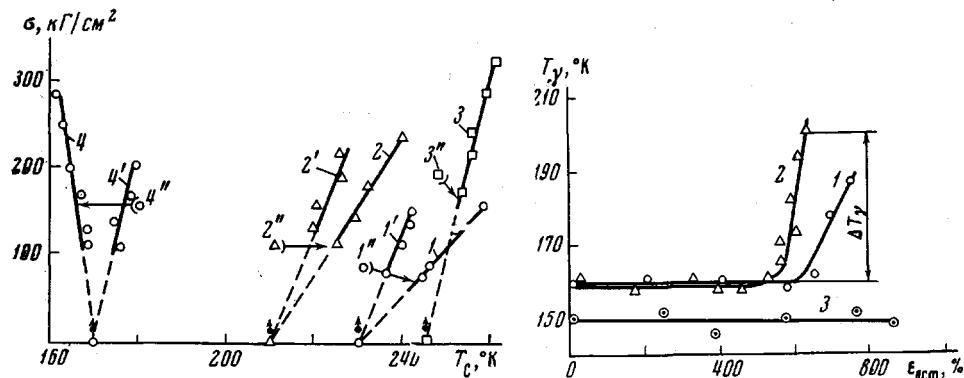


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Связь T_c с предварительным напряжением ориентации:
1, 1' — ПЭВД; 2, 2' — СОВ; 3 — ПП_{Ti}; 4, 4' — ФП-4; ориентированные поперек и вдоль технологической ориентации соответственно; 1'', 2'', 3'', 4'' — точки, соответствующие T_c образцов полимеров, предварительно нагруженных до предела вынужденной эластичности (рис. 1, точка 1)

Рис. 5. Зависимость T_g от степени предварительной ориентации:

1 — ПЭВД, 2 — ПП_{Ti}, 3 — СОВ

жения, которые при отжиге ориентированного ПЭВД при 373°K способствуют почти полному восстановлению первоначальных размеров образца. При этом температура стеклования в ПЭВД понижается практически до исходной ($T_c = 232^\circ \text{K}$). Вопрос о соотношении влияния степени ориентации и внутренних напряжений на указанный температурный сдвиг требует специального изучения.

При деформировании полимера в квазиупругой области (участок I кривой растяжения $\sigma - \varepsilon$ на рис. 1, а) напряжение возрастает до предела вынужденной эластичности (соответствует точке 1), а уменьшение молекулярной подвижности незначительно ($\Delta T_c \sim 3-6^\circ$), что свидетельствует о сравнительно небольших структурных изменениях в аморфной части полимера в результате приложенного напряжения. Критические точки зависимости $T_c - \sigma$ для первого участка кривой растяжения приведены на рис. 4. Характер изменения T_c в упругой области не подчиняется закономерности I, что указывает на некоторое отличие процесса деформирования молекулярной структуры в этой области от процесса ориентации во II и III областях.

Известно, что при скоростях деформирования, используемых в наших опытах, равновесная деформация, соответствующая приложенному напряжению, не достигается, так как время приложения нагрузки незначительно. В связи с этим представлялось целесообразным оценить изменение молекулярной подвижности в образце, подвергнутом повторным растяжениям до заданного удлинения. Число циклов «растяжение — сокращение» опре-

делялось достижением $\varepsilon_{\text{ост}} = \text{const}$ (рис. 1, б). Было обнаружено, что повторное растяжение приводит к дальнейшему сдвигу T_c в область положительных температур на 4–6°, что связано с дальнейшим увеличением $\varepsilon_{\text{ост}}$. Изменение T_c на такую величину хорошо регистрируется указанным методом, точность которого может быть доведена специальным расчетом до $\pm 0,5^\circ$. Суммарный эффект сдвига T_c , регистрируемый методом РТЛ, для предельно ориентированных полимеров показан в табл. 2.

Температура стеклования образцов, вырезанных из различных участков одноосью ориентированного полимера, отличается друг от друга. Как было показано выше, большее изменение T_c у части образца, перешедшего в шейку. В случае малых скоростей растяжения в участке образца, перешедшем в шейку, T_c увеличивается на 4–5°, указывая на то, что в уже деформированных участках образца продолжается процесс уменьшения молекулярной подвижности, подтверждая тем самым вывод, полученный в [15].

Специально следует остановиться на интересном, на наш взгляд, факте сдвига γ -максимума у предельно ориентированных пленок ПЭВД и ПП_т. Считается [2, 16], что γ -максимум характеризует температурную область появления подвижности боковых ответвлений и концевых групп. В опытах с ПЭВД и ПП_т γ -максимум регистрировали при 160–170° К. Положение γ -максимума не зависит от степени предварительной ориентации до определенных $\varepsilon_{\text{ост}}$ (в случае ПЭВД до 600% и ПП_т до 500%). Дальнейшая ориентация приводит к тому, что T_g резко сдвигается в сторону положительных температур. Величина сдвига ΔT_g составляет для ПЭВД – 22°, а для ПП – 45° при растяжении соответственно на 750 и 620% (рис. 5).

Сопоставляя T_g для образцов ПЭВД и ПП_т, подвергнутых различной степени ориентации, с их диаграммой «нагрузка — деформация» видно, что начало сдвига T_g происходит при таких деформациях (область III, рис. 1, а), при которых образец уже весь перешел в шейку и процесс рекристаллизации по всей длине образца закончился.

Такая скачкообразная зависимость указывает на качественные изменения в молекулярной подвижности полимера, связанные с развивающейся заторможенностью движения даже отдельных участков цепи. Наблюдение на T_g для ПЭВД и ПП_т, по-видимому, позволит оценивать и предсказывать предельную ориентацию в условиях растяжения, достижимую для данного полимера, знание которой необходимо, например, в технологии ориентированных волокон. Введение в СОВ полизобутилена как высокомолекулярного пластификатора привело к тому, что T_g в СОВ не зависит от степени предварительной ориентации вплоть до разрыва при $\varepsilon = 920\%$, что, по-видимому, связано с влиянием пластификатора на свободу движения участков макромолекул, ответственных за T_g .

Авторы благодарят И. Н. Мусаэлян за любезно предоставленные образцы полипропиленов и П. Ю. Бутягина за участие в обсуждении работы.

Выводы

1. Проведено изучение молекулярной подвижности в полиэтилене высокого давления (ПЭВД), полипропилене (ПП), сополимере этилена с 7% пропилена с добавкой полизобутилена в качестве пластификатора (СОВ) и в промышленно ориентированных пленках из политетрафторэтилена (ФП-4) в процесс испытания на растяжение методом радиотермoluminesценции (РТЛ).

2. Показано, что при увеличении степени предварительной вытяжки полимеров при 293° К температура стеклования T_c смещается в положительную область на величину ΔT_c , характерную для каждого полимера. Смещение T_c рассмотрено как следствие влияния параметров вытяжки $\varepsilon_{\text{ост}}$ и σ ; происходит «широкение» β -максимума, которое истолковывается как следствие увеличивающейся структурной неоднородности в аморфной

части деформированного полимера; в ПЭВД и ПП_т при $\varepsilon_{\text{ост}}$ более 600% наблюдается смещение в положительную область температуры γ -релаксационного перехода, увеличивающееся с ростом предварительной вытяжки полимера и связываемого с развивающейся при таких деформациях заторможенностью молекулярного движения.

Указанные эффекты при растяжении объясняются определяющим влиянием изменений молекулярной подвижности, происходящих в аморфной области полимера.

3. Для более полной интерпретации физических процессов упорядочения структуры на различных стадиях растяжения полимера показана целесообразность совместного применения метода РТЛ и метода растяжения.

Поступила в редакцию
30 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Громов, А. И. Слудкер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 247.
2. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, А. И. Слудкер, Высокомолек. соед., 7, 6, 1965.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 88, 867, 1953; Ж. физ. химии, 27, 1039, 1953.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1208, 1325, 1953.
5. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
6. В. Г. Никольский, Диссертация, 1966.
7. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., 5, 1388, 1963.
8. Л. Ю. Златкевич, Диссертация, 1969.
9. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Высокомолек. соед., 4, 6, 1962.
10. В. А. Точин, Д. Н. Сапожников, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., Б12, 609, 1970.
11. Л. М. Лебедев, Машины и приборы для испытания полимеров, изд-во «Машиностроение», 1967.
12. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Механика полимеров, 1969, 33.
13. K. Schmidiger, K. Wolf, Kolloid-Z., 134, 149, 1953.
14. Э. И. Барг, Н. Н. Мельтева, Д. М. Спятковский, Докл. АН СССР, 85, 5, 1952.
15. Ю. А. Анцупов, В. П. Володин, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1968, 514.
16. Релаксационные явления и структурные переходы, под ред. Бойера, изд-во «Мир», 1968.

AN RADIOTHERMOLUMINESCENT INVESTIGATION OF ORIENTED POLYMERS

*A. D. Shulyak, V. S. Erofejev, G. A. Patrikejev, G. A. Zhivulin,
G. A. Brittetch, V. G. Nikolsky*

Summary

The process of oriented stretching of carbon chain polymers at 20°C was analysed by studying stretch diagrams and radiothermoluminescent curves of samples with different degrees of orientation.