

УДК 541.64 : 539.3

О МЕТОДЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ КРИВЫХ УСАДКИ  
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ

*В. И. Бекичев, Г. М. Бартенев*

Термомеханический метод был впервые применен Каргиним и Соголовой для изучения физических состояний линейных полимеров [1] и с тех пор получил большое распространение для исследования различных физико-химических проблем. Этот метод позволяет не только определять температуры переходов, но и оценивать эксплуатационные свойства полимерных материалов [2]. Метод состоит в определении деформации полимерного тела, развивающейся за определенное время при данной температуре и при заданном напряжении в широком интервале температур.

В отличие от блочных полимеров для пленочных материалов оказалось удобным получать термомеханические кривые при непрерывном действии постоянного напряжения в условиях роста температур с постоянной скоростью. Такой метод был развит в работах Кувшинского с сотр. [3—6]. Этот метод оказался незаменимым для изучения термомеханических свойств волокон и пленок. Термомеханические кривые линейных изотропных аморфных полимеров, полученные этим методом, состоят из двух участков: пологой части, обусловленной термическим расширением полимера, и крутой ветви, обусловленной переходом в высокоэластическое состояние. При очень малых напряжениях на термомеханической кривой наблюдаются четыре участка: низкотемпературный, обусловленный линейным расширением; участок резкого нарастания деформации, обусловленный переходом в высокоэластическое состояние; относительно пологий участок (плато) и высокотемпературная крутая ветвь [5]. На практике этим методом чаще всего определяют температуру размягчения  $T_p$ , отвечающую точке пересечения касательных к почти прямолинейным участкам термомеханической кривой, примыкающим к интервалу размягчения [3—7]. При увеличении растягивающего напряжения  $T_p$ , по-видимому, уменьшается. Экстраполяция на нулевое напряжение  $\sigma = 0$  дает температуру  $T_c$ , близкую к температуре стеклования  $T_g$ , определенной дилатометрически при той же скорости нагревания [5, 6].

У ориентированных полимеров форма термомеханических кривых при растяжении поперек направления ориентации не отличается от формы кривых изотропных полимеров. При растяжении вдоль направления ориентации пленки из полистирола в работе [3] вначале наблюдалось сокращение, и только после прохождения через минимум деформация резко возрасла. Зависимость  $T_p$  от  $\sigma$  для полистирола в обоих случаях линейна, однако, при экстраполяции на  $\sigma = 0$   $T_p$  в направлении ориентации была на  $24^\circ$  выше, чем  $T_p$  изотропных образцов и образцов, вырезанных поперек направления ориентации.

Поскольку эффекты, обусловленные ориентацией, лишь немного видоизменили ход термомеханических кривых, характерный для изотропного

полимера, в работе [7] высказано мнение о том, что этот метод малопригоден для изучения ориентации полимеров. Поэтому авторами [7] было предложено исследовать поведение ориентированных полимеров методом изометрического нагрева, состоящим в получении температурных зависимостей напряжений, возникающих при «размораживании» образца ориентированного полимера при сохранении его длины постоянной.

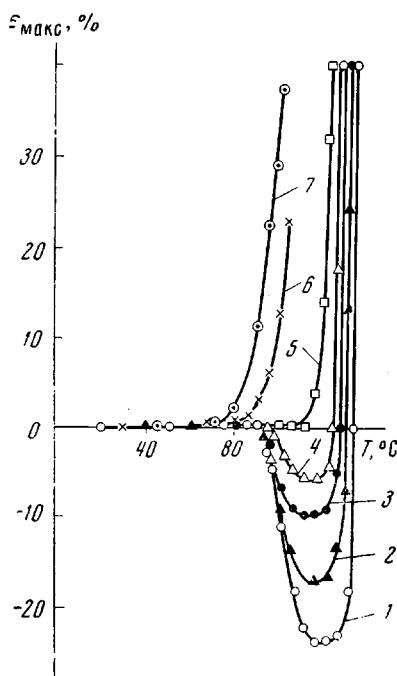


Рис. 1

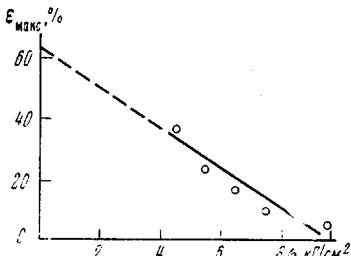


Рис. 2

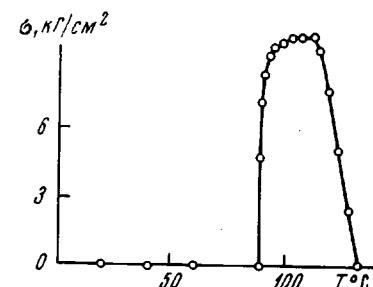


Рис. 3

Рис. 1. Термомеханические кривые образцов пленки из полистирола, снятые в направлении ориентации при растягивающих напряжениях:

1 — 5,5; 2 — 6,5; 3 — 7,5; 4 — 9,5; 5 — 12,5; 6 — 24,5; 7 — 50 кГ/см<sup>2</sup>

Рис. 2. Зависимость усадки пленки из полистирола от величины растягивающего напряжения

Рис. 3. Диаграмма изометрического нагрева пленки из полистирола

Изучение процессов ориентации крайне важно при производстве полимерных пленок, в частности пленок, предназначенных для применения в электронной технике, к которым предъявляется ряд специфических требований по механическим и электроизоляционным свойствам, окраске и т. п. Несмотря на то, что взаимосвязь ряда параметров с ориентацией полимеров хорошо изучена (двойное лучепреломление в работах Шишкина с сотр. [8], максимальное напряжение на диаграммах изометрического нагрева в работах Кувшинского с сотр. [7]), достаточно простой метод, позволяющий контролировать ориентацию пленок и прогнозировать их оптимальные механические свойства, до сих пор не предложен.

Поскольку напряжения, измеряемые методом изометрического нагрева, и деформации, измеряемые методом термомеханических кривых, являются взаимосвязанными характеристиками полимера, нам казалось целесообразным подробнее изучить возможности метода термомеханических кривых для изучения ориентации полимерных пленок. Для этого параллельно с термомеханическими кривыми снимали диаграммы изометрического нагрева и температурные зависимости тангенса угла диэлектриче-

ских потерь на пленках из различных полимеров (таблица). Термомеханические кривые снимали на установке с автоматической записью деформаций, описанной в [9]. Точность записи деформации  $\pm 0,05$  мм. Минимальная растягивающая нагрузка лимитировалась весом зажимного устройства. На этой же установке снимали диаграммы изометрического нагрева. В этом случае один конец образца закрепляли неподвижно, а другой присоединяли к схеме жесткого динамометра с электромеханической обратной связью по принципу действия, аналогично описанному в [10]. В обоих случаях длина образца между зажимом была 50 мм, ширина 10 мм, а толщина в зависимости от партии пленки была в пределах от 10 до 100 мк. Тангенс угла диэлектрических потерь измеряли с помощью моста МЛЕ-1 ВМ-271 и обогреваемого электродного устройства с выводом коаксиального типа. Электродами служили диски из алюминиевой фольги, плотно прикатанные к пленке. Для предотвращения отслаивания электродов при нагревании фольговые диски поджимались полированными латунными дисками. Скорость нагревания во всех случаях была 3 град/мин.

**Температура начала усадки  $T_y$  и  $T_c$ , определенная методом диэлектрических потерь, и энергия активации дипольно-сегментальной релаксации различных полимеров**

Материал, из которого изготовлена пленка	$T_y$	$T_c$	$E, \text{ ккал/моль}$
Полистирол	84	86	56
Сополимер стирола с а-метилстиролом	109	108	71
Поликарбонат	137	137	110
Поликарбонат (макрофоль)	145	147	110
Полиарилат Д-4	180	180	92

На рис. 1 представлены термомеханические кривые полистирольной пленки, снятые вдоль направления ориентации при разных растягивающих напряжениях. При напряжениях, больших 10 кГ/см<sup>2</sup>, форма кривых внешне не отличается от формы кривых изотропных образцов, полученных в работах [3—6]. При меньших напряжениях форма кривых существенно отличается от последних. В этом случае на кривой имеется три участка. На первом образец незначительно удлиняется из-за теплового расширения, на втором — укорачивается, на третьем — вновь удлиняется на десятки, а для некоторых полимеров на сотни процентов, до разрушения. Величина максимального относительного сокращения длины образца (усадка  $\varepsilon_{\max} = \Delta l/l$ ) линейно увеличивается с уменьшением растягивающих напряжений  $\sigma$  при данной степени ориентации (рис. 2). Очевидно, что экстраполяцией зависимости усадки от напряжения на  $\sigma = 0$  можно получить максимально возможную для данного образца усадку. При экстраполяции этой зависимости на  $\varepsilon = 0$  получается напряжение, совпадающее по величине с максимальным напряжением на диаграмме изометрического нагрева (рис. 3), которое в работе [7] принято за величину напряжений, «замороженных» при ориентации образца полимера. Соответственно, усадку, получаемую при  $\sigma = 0$ , можно принять за величину высокомеханических деформаций, замороженных в образце. Если после усадки (отжига) образец вытягивается повторно до 30—40% первоначальной длины при температурах, ограниченных вторым участком, а затем закаляется под растягивающей нагрузкой быстрым охлаждением до комнатной температуры, то при повторном отжиге деформации всегда полностью обратимы. Развитие деформаций на третьем участке происходит очень быстро, заканчиваясь разрушением образца.

Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 1—3, наблюдались нами для всех исследованных полимерных пленок, ориентированных в процессе их получения.

Эффекты, связанные с ориентацией, трактуются в предположении, что линейные полимеры обладают сеточной молекулярной структурой [8]. Если в высокоэластическом состоянии к полимеру приложена постоянная растягивающая сила, то цепи полимера, молекулярный вес которых больше молекулярного веса цепи сетки  $M_c$ , находятся в напряженном состоянии. Молекулы полимера с меньшим молекулярным весом не находятся в напряженном состоянии и переходят в свернутое равновесное состояние, образуя ненапряженную аморфную часть полимера.

В момент закалки напряженная молекулярная сетка, заключенная в ненапряженной «матрице», замораживается. При этом замораживаются напряжения и деформации, вызванные ориентирующей силой. Если  $T_c$  достаточно высока по сравнению с комнатной температурой, напряженное состояние сохраняется сколь угодно долго. По мере нагревания ненапряженная матрица размягчается, приводя к сокращению образца. Происходящие при этом процессы можно представить механической моделью, в которой сетка помещена в вязкую жидкость. Если деформировать такую сетку, а затем перевести жидкость, не снимая растягивающую силу в стеклообразное состояние, то деформации и напряжения в сетке сохраняются при снятии растягивающей силы. При нагревании выше  $T_c$  сетка вернется в исходное недеформированное состояние. Если один конец образца закрепить, а другой присоединить к жесткому динамометру, то при размораживании можно зарегистрировать величину сокращающих напряжений. Большая часть максимального напряжения  $\sigma_{\max}$  на диаграммах изометрического нагрева (в данном случае 80 %) возникает практически мгновенно, в интервале температур 1—2°. Остальная часть проявляется при нагревании на 10—12°. Это можно объяснить тем, что часть молекул в сетке между основными узлами при закалке связана дополнительными менее прочными узлами. Исключение составлял полиметилметакрилат, исследованный в работе [7], диаграммы изометрического нагрева которого требуют особого изучения.

Если в процессе получения термомеханических кривых усадки к образцу прикладывается напряжение, меньшее  $\sigma_{\max}$ , то усадка уменьшается линейно с приложенным напряжением, так как часть сокращающих напряжений компенсируется растягивающими. Если  $\sigma > \sigma_{\max}$ , то усадка не наблюдается. При  $\sigma = \sigma_{\max}$  длина образца остается постоянной до тех пор, пока не начнется релаксация напряжений, возникших при размораживании. В работе [3] этот эффект отмечался как повышение теплостойкости вдоль направления ориентации по сравнению с теплостойкостью изотропных образцов или образцов, вырезанных поперек направления ориентации. Уменьшение величины усадки с ростом растягивающего напряжения также может быть объяснено при рассмотрении приведенной выше модели полимера.

Увеличение деформации после прохождения через минимум может быть объяснено уменьшением числа узлов, приводящим к разрушению сетки, в результате чего молекулы получают возможность проскальзывать друг относительно друга. Часть молекул при этом может связываться на какое-то время новыми узлами, что приводит к появлению высокоэластических деформаций, которые могут быть заморожены быстрым охлаждением и проявляться в виде обратимых деформаций при размораживании. Прочность образца на третьем участке становится ничтожной, и он разрушается под действием собственного веса даже тогда, когда оба его конца жестко закреплены. В этом смысле, очевидно, можно говорить о вязко-текучем состоянии, целесообразность выделения которого поставлена под сомнение в работе [5].

Если вытяжка полимера осуществляется без течения, то при отжиге длина образца полностью восстанавливается, т. е в этом случае усадка соответствует степени вытяжки. Такая вытяжка описана в работе [4] на примере полистирола.

Таким образом, термомеханические кривые усадки тесно связаны с ориентацией полимера и позволяют определять как максимальную величину обратимых деформаций, так и максимальную величину напряжений, возникших при ориентации и замороженных в пленке. Зависимость усадки от степени, температуры и скорости вытяжки является предметом дальнейшего изучения.

Кривые усадки полезны также при анализе физических состояний и переходов в новых полимерах. Особенно интересно то, что при постоянной скорости нагревания температура, при которой проявляются замороженные напряжения на диаграммах изометрического нагрева и температура начала усадки совпадает с  $T_c$  исследованных полимеров (таблица). Поскольку при дилатометрическом методе на образцах, вырезанных вдоль направления ориентации, получается не кривая расширения, а фактически кривая усадки при нулевой растягивающей силе, определение  $T_c$  приводилось косвенно, диэлектрическим методом. Как известно из работ Михайлова с сотр. [11, 12], с  $T_c$  хорошо совпадает температура, полученная экстраполяцией зависимости  $\lg f_{\max} = \varphi(1/T_{\max})$  на  $f_{\max} = 1 \text{ гц}$  ( $f_{\max}$  — частота,  $\text{гц}$ ,  $T_{\max}$  — температура,  $^{\circ}\text{К}$ , при которой наблюдается максимум дипольно-сегментальных потерь). Энергии активации (таблица), определенные по наклону указанной зависимости, типичны для дипольно-сегментальных потерь [13].

На рис. 4 для примера приведен анализ физических состояний и переходов в полиэтилентерефталате (ПЭТФ). Аморфная пленка из ПЭТФ со средневесовым молекулярным весом 20 000, толщиной 80  $\mu\text{м}$  была вытянута при нагревании со скоростью 3 град/мин при постоянной растягивающей силе 200 Г на 39% (кривая 1) и быстро охлаждена под нагрузкой до комнатной температуры (кривая 2). Затем была снята кривая усадки при растягивающей силе 4,5 Г. Полученная кривая 3 дает полное представление о состоянии ПЭТФ и происходящих в нем структурных изменениях. При 60° ПЭТФ размягчается, в интервале 60—90° находится в высокоэластическом состоянии, в интервале 90—115° проявляет текучесть, при 115° кристаллизуется. Подъем кривой в интервале 115—200° обусловлен частично тепловым расширением закристаллизованного полимера. При 200—240° ПЭТФ постепенно плавится, что в конечном счете приводит к разрыву образца. Температурные интервалы, полученные на основании такого анализа, полностью соответствуют температурным режимам в современных технологических схемах переработки ПЭТФ в тонкие пленки [14].

## Выводы

Метод термомеханических кривых усадки пригоден для изучения структурно-механических свойств ориентированных пленочных полимеров и позволяет определять как величину замороженных деформаций,

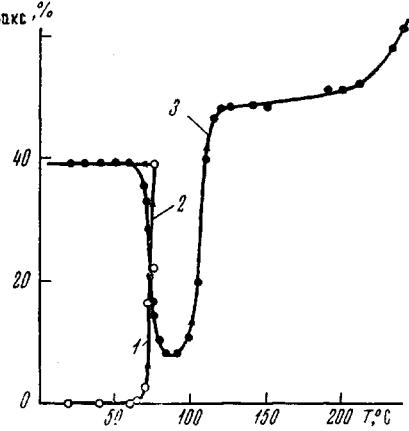


Рис. 4. Вытяжка (1), закалка (2) и термомеханическая кривая (3) аморфной пленки из ПЭТФ

так и величину замороженных напряжений. Все особенности кривых усадки объясняются в предположении, что линейные полимеры обладают сеточной молекулярной структурой. Этот метод термомеханических кривых усадки имеет преимущества по сравнению с термомеханическим методом, применяемым для изотропных полимеров при оценке физических состояний и переходов в полимерах.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
8 VII 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 530, 1949.
2. В. А. Каргин, М. Н. Штединг, Химич. пром-сть, 1955, № 2, 10.
3. А. В. Сидорович, В. С. Ващеко, Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физики, **29**, 514, 1959.
4. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., **2**, 778, 1960.
5. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., **3**, 1698, 1961.
6. Б. А. Фоменко, В. П. Володин, А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., **5**, 1393, 1963.
7. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., **6**, 52, 1964.
8. Н. И. Шишкин, М. Ф. Милагин, Механика полимеров, 1966, 323.
9. В. И. Бекичев, Заводск. лаб., **35**, 748, 1969.
10. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.
11. Г. П. Михайлов, Успехи химии, **24**, 875, 1955.
12. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельман, Высокомолек. соед., **2**, 287, 1960.
13. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
14. Пат. США 3256379, 1966.

---

#### ON THE METHOD OF THERMOMECHANICAL SHRINKAGE CURVES OF ORIENTED SOLID POLYMERS

*V. I. Bekichev, G. M. Bartenev*

#### Summary

The thermomechanical properties of linear amorphous polymeric films subjected to stretching along the orientation direction have been studied. It is shown that in the case of stretching stresses lesser than the maximum stresses «frozen» in oriented film, the thermomechanical curves have a peculiar shape from which it is possible to determine both the maximum stresses and the maximum strains frozen in the sample during orientation and annealing. The method suggested, which has been called the thermomechanical shrinkage curves method enables to reveal the physical states and transitions in linear polymers, the glass transition temperature including. The peculiarities of the thermomechanical curves obtained are interpreted assuming linear polymers to have a network molecular structure.

---