

УДК 541.64:539.2

**ОЦЕНКА ОРИЕНТАЦИИ ПРОХОДНЫХ  
И ДЕРЖАЩИХ НАГРУЗКУ УЧАСТКОВ  
В АМОРФНЫХ ПРОСЛОЙКАХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ  
ПОЛИМЕРОВ**

*Л. Е. Утевский*

Предложен метод расчета ориентации проходных и держащих нагрузку участков в аморфных прослойках кристаллизующихся полимеров по данным акустического метода. Получено хорошее совпадение величин углов разориентации проходных цепей и доли держащих нагрузку цепей в аморфных участках, вычисленных по предлагаемому методу, с известными из литературы результатами рентгеновских и спектральных измерений, проведенных на аналогичных образцах ориентированных полимеров.

В настоящее время можно считать доказанным, что разрушение ориентированных кристаллизующихся полимеров происходит по аморфным прослойкам [1]. Для некоторых полимеров ориентацию макромолекул в этих участках можно определить по ИК-дихроизму аморфно-чувствительных полос [2, 3]. Для этого, однако, в ИК-спектрах полимеров надо выделить аморфно-чувствительные полосы, которых может и не быть. Кроме того, для количественного определения ориентации надо знать угол дипольного момента исследуемой полосы относительно оси молекулы, что также не всегда удается определить.

Поэтому цель данного исследования — разработка метода оценки ориентации аморфных участков, пригодного для всех кристаллизующихся полимеров.

По данным ряда работ [1, 4, 5], лишь часть сегментов цепей, входящих в аморфные участки, является «держащей», т. е. принимает на себя нагрузку при нагружении образца. Поэтому в данной работе предпринята попытка оценить отдельно ориентацию держащих цепей и ориентацию всех проходных цепей в аморфных участках.

Объектами исследования служили образцы \* волокон и пленок с различной кратностью вытяжки из полиэтилена низкого давления (ПЭНД), поливинилового спирта (ПВС), полиоксиметиlena (ПОМ), поликарбоната (ПКА), поли-1,3-фениленизофталамида (ПФИФ), полипиромеллитимида — 4,4'-диаминодифенилоксида (ПИПМ), полипирометиллитимида — 4,4'-диаминотрифенилоксида (ПИ-ПФГ) и поли-1,4-фенилентерефталамида (ПФТФ).

В качестве основного метода исследования применяли акустический (динамический) метод, ранее использовавшийся для оценки доли держащих нагрузку цепей в аморфных участках от числа цепей на то же сечение в кристаллите [6]. Измерения проводили на установке и по методике, аналогичным описанным в работе [7]. Частота колебаний излучающего датчика составляла  $2 \cdot 10^4$  Гц/сек. Очень малое время действия упругого импульса ( $10^{-4}$  сек.) являлось гарантией того, что измерялись действительно упругие характеристики без вклада пластической деформации, возможного при применении статических (механических) методов.

\* Автор выражает благодарность А. В. Савицкому, О. И. Начинкину, О. С. Карчмарчику, А. В. Волохиной и Г. И. Кудрявцеву за представление образцов волокон для исследований.

Измерения проводили как при комнатной температуре ( $20^\circ$ ), так и при охлаждении образцов парами жидкого азота ( $-180^\circ$ ).

По величине скорости  $C$  прохождения упругого импульса через образец, помещенный между излучающим и приемными датчиками, и плотности  $\rho$  рассчитывали модуль упругости  $E$  по уравнению

$$E = C^2 \rho / g, \quad (1)$$

где  $g$  — ускорение силы тяжести.

Применимость данного уравнения для расчета  $E$  [7] гарантировалась, во-первых, тем, что образцы были в виде волокон, диаметр которых был во много раз меньше длины волны [8], а, во-вторых, для всех исследованных образцов коэффициент затухания не превышал  $10^{-1} - 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ . Соблюдали известные [9] условия, позволяющие пренебречь второй составляющей и вкладом затухания в первую составляющую комплексного модуля Юнга.

Для дальнейших расчетов использовали первоначальное уравнение Мозли [10] без сделанных им в той же работе упрощений, вызывающих ряд серьезных возражений [11]

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1 - E_{\perp}/E}{1 - E_{\perp}/E_{\parallel}}, \quad (2)$$

где  $\theta$  — средний угол разориентации сегментов макромолекул относительно оси ориентации полимера;  $E_{\perp}$  и  $E_{\parallel}$  — модули гипотетических образцов, в которых все молекулы перпендикулярны и параллельны направлению передачи упругого импульса соответственно.

В качестве  $E_{\parallel}$  естественно использовать теоретический модуль макромолекулы  $E_t$ , рассчитываемый по силовым константам и деформации валентных углов и химических связей [12—15].

В ряде случаев при достаточно простой форме молекулы (например, полиэтилен или поливиниловый спирт) и одинаковости поведения ее сегментов при нагружении можно использовать продольный модуль кристаллита, определенный рентгеновским методом [16].

Используем  $E_t$  вместо  $E_{\parallel}$  и применим уравнение Мозли для изотропного образца (неориентированная пленка), в котором угол разориентации в соответствии с известным уравнением, характеризующим неориентированное состояние ( $(3\cos^2 \theta - 1)/2 = 0$ ), составляет  $54^\circ 15'$ . Таким образом, получаем

$$(E_{\perp})_n = \frac{2E_t \cdot E_n}{3E_t - E_n}, \quad (3)$$

где  $(E_{\perp})_n$  — перпендикулярная составляющая модуля изотропного образца;  $E_n$  — модуль изотропного образца, определяемый экспериментально. Для подстановки  $(E_{\perp})_n$  из уравнения (3) в уравнение (2) в качестве  $E_{\perp}$  необходимо быть уверенным, что перпендикулярная составляющая модуля практически не зависит от ориентации полимера. Чтобы проверить это, проводили сопоставление величин  $(E_{\perp})_n$ , вычисленного по уравнению (3), с экспериментально определенными в работе [16] рентгеновскими модулями кристаллитов в направлении, перпендикулярном оси ориентации кристаллитов ( $E_k$ ) $_{\perp}$  (табл. 1). Вычисленные величины модулей кристаллитов в направлении, составляющем с осью их ориентации угол, квадрат косинуса которого равен  $1/3$ , получали по уравнению, являющемуся вариантом уравнения Мозли

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1 - (E_k)_{\perp}/(E_k)_n}{1 - (E_k)_{\perp}/E_t} \quad (4)$$

Эти величины можно рассматривать как модули гипотетических, полностью кристаллических, но совершенно изотропных образцов  $(E_k)_n$  (табл. 1).

Видно, что для трех полимеров, существенно различающихся как строением макромолекул, так и интенсивностью межмолекулярного взаимодействия, характерны следующие особенности, вероятно, свойственные и другим полимерам:  $(E_{\perp})_{-180} \approx (E_{\perp})_K$ . Из этого следует, что  $E_{\perp}$  действительно мало зависит от ориентации, коль скоро эта величина оказалась практически одинаковой для изотропной пленки и кристаллита, в котором имеет место максимально возможная ориентация макромолекул. Это позволяет подставлять в уравнение (2), по крайней мере в случае измерений при

Таблица 1  
Сопоставление величин  $E_{\perp}$  для кристаллитов изотропных образцов

Полимер	Найдено, кГ/мм <sup>2</sup>				Вычислено, кГ/мм <sup>2</sup>		
	акустические измерения ( $E_H$ )		рентгеновские измерения ( $E_{\perp} K$ )	$(E_{\perp})_H$		$(E_H)_K$	
	20°	-180°		20°	-180°		
ПЭНД	36	520	375	25	350	560	
ПВС	890	1350	900	600	910	1350	
ПОМ	350	1300	800	235	885	1450	

-180°, в качестве  $E_{\perp}$  перпендикулярную составляющую модуля изотропного образца, вычисленную по уравнению (3). В случае измерений при 20°  $(E_{\perp})_{20}$  оказывается существенно меньше  $(E_{\perp})_{-180}$ . Действительно, в отличие от величины  $E_t$ , не зависящей от температуры, величина  $E_{\perp}$ , характеризующая межмолекулярное взаимодействие, должна существенно зависеть от температуры.

На фоне этой сильной зависимости  $E_{\perp}$  от температуры, видимо, в первом приближении можно пренебречь зависимостью  $E_{\perp}$  от ориентации и для измерений при 20° использовать в уравнении Мозли величину  $(E_{\perp})_{20}$ , рассчитанную по уравнению (3).

Однако уравнение Мозли позволяет определить лишь среднемолекулярную ориентацию, т. е. некую валовую характеристику ориентации всех молекул в аморфных и кристаллических участках полимера. Для нас же наибольший интерес представляет ориентация проходных и держащих нагрузку цепей в аморфных участках.

В результате применения уравнения Мозли для аморфных участков, что не требует никаких дополнительных допущений, мы получили два следующих уравнения:

$$(\overline{\cos^2 \varphi})_{20} = \frac{1 - [(E_{\perp})_a]_{20} / [E_a]_{20}}{1 - [(E_{\perp})_a]_{20} / E_t} = \overline{\cos^2 \varphi}_{a,d} \quad (5)$$

$$(\overline{\cos^2 \varphi})_{-180} = \frac{1 - [(E_{\perp})_a]_{-180} / (E_a)_{-180}}{1 - [(E_{\perp})_a]_{-180} / E_t} = \overline{\cos^2 \varphi}_{a,p}, \quad (6)$$

где  $\varphi_{a,p}$  — угол разориентации проходных цепей в аморфных участках относительно оси образца,  $\varphi_{a,d}$  — угол разориентации держащих нагрузку сегментов аморфных участков относительно оси образца.

В уравнениях (5) и (6) вместо величин модулей образца и перпендикулярной составляющей использовали соответствующие величины для аморфных участков этого образца, которые вычисляли из уравнения последовательной модели аморфно-кристаллического полимера [12]

$$E_a = \frac{E \cdot E_K (1 - k)}{E_K - E \cdot k}, \quad (7)$$

где  $k$  — кристалличность, определяемая с помощью рентгеновских, спектральных или дилатометрических измерений.

Для ориентированных образцов в качестве  $E_a$  использовали  $E_t$ , и уравнение (7) приобретало вид

$$E_a = \frac{E_t \cdot E(1-k)}{E_t - E \cdot k} \quad (8)$$

Для изотропного состояния

$$(E_n)_a = \frac{(E_n)_k \cdot E_n(1-k)}{(E_n)_k - E_n \cdot k}, \quad (9)$$

где  $(E_n)_a$  — модуль аморфных участков неориентированного образца.

Данные, приведенные в табл. 1, позволяют утверждать, что  $(E_n)_k = (E_n)_{-180}$ , что возможно лишь в том случае, если  $(E_n)_{a-180} = (E_n)_{-180}$ .

Соответственно для вычисления  $[(E_\perp)_a]_{20}$  и  $[(E_\perp)_a]_{-180}$  использовали следующие уравнения:

$$[(E_\perp)_a]_{20} = \frac{2E_t \cdot \frac{(E_n)_{-180} \cdot (E_n)_{20} \cdot (1-k)}{(E_n)_{-180} - (E_n)_{20}}}{3E_t - \frac{(E_n)_{-180} \cdot (E_n)_{20} \cdot (1-k)}{(E_n)_{-180} - (E_n)_{20}}} \quad (10)$$

$$[(E_\perp)_a]_{-180} = \frac{2E_t \cdot (E_n)_{-180}}{3E_t - (E_n)_{-180}} \quad (11)$$

В качестве примера на рисунке приведены результаты обработки экспериментальных данных по уравнениям (5), (6), (10) и (11) для серии волокон из ПВС с разной кратностью вытяжки  $\lambda$ .

На этом же рисунке приведена зависимость угла разориентации кристаллитов от  $\lambda$  волокон ПВС.

Аналогичные кривые были получены для полимеров, указанных в этой работе. Значения  $\theta$  различных структурных элементов для образцов из этих полимеров с максимально достигнутой в наших условиях  $\lambda$  приведены в табл. 2. Там же для сравнения даны углы разориентации кристаллитов, определенные рентгеновским методом, и величины доли держащих нагрузку цепей в аморфных участках от числа цепей на то же сечение в кристаллите ( $n/N$ ), вычисленные по методике [6].

При этом следует отметить, что если для гибкоцепных полимеров эта  $\lambda$  действительно была близка к предельно достижимой, то на ароматических полимерах вследствие их сравнительно малой изученности величины предельной кратности вытяжки, видимо, могут быть существенно увеличены.

Данные, приведенные в табл. 2, позволяют видеть, что для алифатических (гибкоцепных) полимеров характерен ряд особенностей строения аморфных участков.

Во-первых, доля держащих нагрузку цепей в аморфных участках этих полимеров от числа цепей на то же сечение кристаллита достаточно мала: от 0,05 до 0,14.

Во-вторых, эти держащие нагрузку сегменты достаточно хорошо ориентированы, хотя их ориентация всегда несколько меньше ориентации кристаллитов.

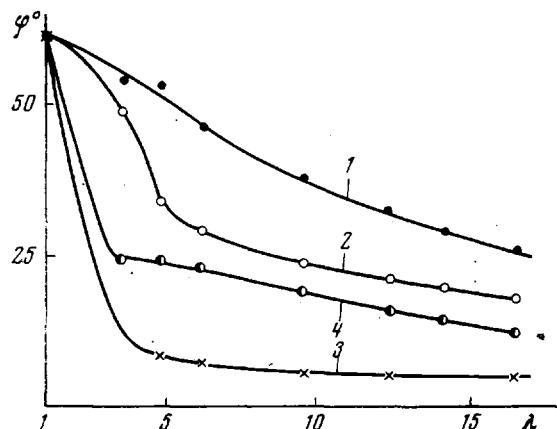
В-третьих, угол разориентации держащих нагрузку цепей существенно меньше угла разориентации всех проходных цепей в аморфных участках.

Последнее представляется естественным следствием двух особенностей гибкоцепных полимеров: достаточно малой величины доли держащих нагрузку цепей (табл. 2) и достаточно высокой плотности аморфных участков, составляющей, по данным [17, 18], 0,5—0,9 от плотности кристаллических участков.

Сопоставление различных алифатических полимеров показывает, что различия в строении их аморфных участков могут быть связаны как с кон-

формационными особенностями (ПЭНД, ПКА и ПОМ), так и особенностями межмолекулярного взаимодействия (ПЭ и ПВС). Однако этот вопрос нуждается в более детальном изучении.

Данные, приведенные в табл. 2 для жесткоцепных ароматических (термостойких) полимеров, безусловно, являются более приближенными вследствие недостаточной изученности этих полимеров.



Зависимость  $\varphi_{\text{а.п.}}$  (1),  $\varphi_{\text{а.д.}}$  (2),  $\varphi_{\text{к.}}$  (3) и  $\theta$  (4) от  $\lambda$  волокон ПВС

Тем не менее они позволяют отметить одну важную особенность, общую для всех исследованных, а может быть, и для всех термостойких полимеров.

Эта особенность — практически одинаковая ориентация держащих и проходных цепей в аморфных участках. Кроме того, следует обратить внимание на возможность получения ориентированных жесткоцепных полимеров с очень высокой долей держащих нагрузку цепей в аморфных участках от числа цепей на то же сечение в кристаллите (ПИ—ПМ, ПФТФ). Природа этих особенностей — предмет дальнейших исследований,

Таблица 2

Структурные характеристики предельно вытянутых волокон из различных полимеров

Полимер	$\theta^\circ$			$n/N$
	проходных цепей в аморфных участках $\varphi_{\text{а.п.}}$	держащих нагрузку цепей в аморфных участках $\varphi_{\text{а.д.}}$	кристаллитов $\varphi_{\text{к.}}$	
ПЭНД	16,5	4,1	4,0	0,06
ПВС	26	18	5,1	0,14
ПОМ	39	14	4	0,05
ПКА	31,5	21,1	—	0,09
ПФИФ	32	32	—	0,11
ПИ — ПМ	16	16	8	0,5
ПИ — ПФГ	33	33	—	0,13
ПФТФ	15,3	15,3	—	0,66

однако не вызывает сомнения их связь с меньшей подвижностью сегментов и более значительным межмолекулярным взаимодействием в термостойких полимерах сравнительно с гибкоцепными.

В заключение необходимо отметить достаточно хорошее совпадение полученных в результате акустических измерений и вышеприведенных

Таблица 3

**Структурные характеристики аморфных участков для различных  
ориентированных полимеров по данным акустического метода  
и по литературным данным**

Полимер	$\lambda$	$\Phi_{a, p}$		$N/n$	
		по дан- ным ИК- спектро- скопии	по дан- ным аку- стиче- ского метода	по данным рентгеновского метода	по данным акустиче- ского метода
ПЭНД	13	26 [3]	21	—	—
	16	—	16,5		
ПКА	4,5	41 [2]	35	—	—
	5,5	—	31,5		
ПВС	16,5	—	26	0,14 [19]	0,14
ПИ — ПМ	3,2	—	16	0,67 [20]	0,6
ПИ — ПФГ *	2,5	—	33	0,16—0,19 [21]	0,13

\* Рассчитано по методу, описанному в работе [19], и данным, приведенным в работе [21].

расчетов данных с литературными данными, т. е. результатами рентгеновских, спектральных и других измерений, проведенных на аналогичных образцах (табл. 3).

Ленинградский филиал  
Всесоюзного научно-исследовательского института  
искусственного волокна

Поступила в редакцию  
7 V 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Успехи физ. наук, 106, 193, 1972.
2. И. И. Новак, В. И. Веттегрень, Высокомолек. соед., 6, 106, 1964.
3. В. А. Сучков, И. И. Новак, Высокомолек. соед., A11, 2753, 1969.
4. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1151, 1969.
5. В. И. Веттегрень, Диссертация, 1970.
6. Л. Е. Угевский, Высокомолек. соед., B14, 308, 1972.
7. Л. Бергман, Ультразвук, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 382.
8. Физическая акустика, под ред. У. Мэзона, «Мир», 1966, стр. 373.
9. Физическая акустика, под ред. У. Мэзона, «Мир», 1966, стр. 328.
10. W. R. Moseley, J. Appl. Polymer Sci., 3, 266, 1960.
11. И. И. Перепечко, Механика полимеров, 1969, 437.
12. J. Shimanouchi, M. Asahina, S. Enomoto, J. Polymer Sci., 59, 93, 1962.
13. К. Е. Перепелкин, Механика полимеров, 1966, 34.
14. L. R. G. Treloar, Polymer, 1, 95, 1960.
15. W. J. Lyons, J. Appl. Polymer Phys., 30, 796, 1959.
16. И. Сакурада, Г. Ито, К. Накамае, Химия и технол. полимеров, 1964, № 10, 19.
17. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 838, 1968.
18. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 20, 1970.
19. В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1969, 1002.
20. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Угевский, Н. Д. Минькова, И. М. Старк, Механика полимеров, 1972, 771.
21. Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, Г. Палинкаш, О. Е. Прохоров, Ш. Туйчиев, Механика полимеров, 1972, 1014.