

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XVI

1974

№ 6

УДК 541.64 : 539.1

### О СТРОЕНИИ ПОЛИМЕРОВ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДАХ В НИХ

А. Д. Служкин

В работе [1] изложена теория о природе температурных переходов в органических полимерах, согласно которой переходы объясняют движением определенных боковых групп атомов и групп атомов, составляющих основную цепь. На рис. 1 схематически показана зависимость механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры для аморфных и аморфнокристаллических полимеров. У аморфных линейных полимеров различают области  $\gamma$ -,  $\beta$ -,  $\alpha$ - и  $\eta$ -релаксации. У аморфнокристаллических полимеров кроме вышеуказанных отмечают еще области  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -релаксации, расположенные

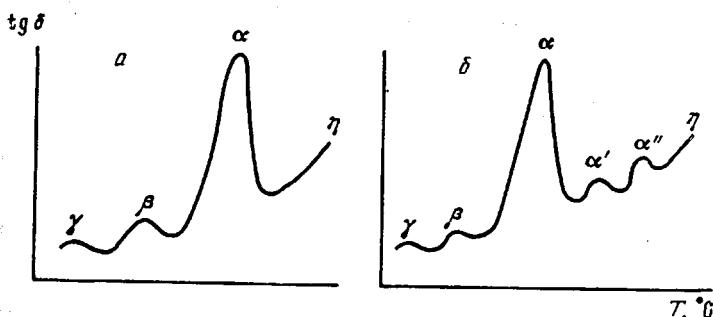


Рис. 1. Схематическое изображение зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры для аморфных (а) и аморфнокристаллических полимеров (б)

между  $\alpha$ - и  $\eta$ -переходами. Появление низкотемпературного  $\gamma$ -максимума механических потерь объясняют началом движения боковых атомных групп.  $\beta$ -Максимум механических потерь связывают [2–5] с подвижностью участков основных полимерных цепей, состоящих из 2–4 метиленовых групп. Появление  $\alpha$ -максимума потерь объясняют [6–8] переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое и связывают с изменением подвижности сегментов макромолекул, состоящих из 50–100 атомов углерода основной цепи. К началу движения этих сегментов обычно относят температуру стеклования полимера. Область  $\eta$ -релаксации связывают с релаксационным процессом, протекающим при плавлении полимера, в котором участвуют сегменты скольжения. При этом происходит движение всей цепи как целого. Появление  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -максимумов потерь объясняют плавлением кристаллитов и переходом их из одной кристаллической модификации в другую.

В настоящей статье приведены экспериментальные данные о температурных переходах в трехблочном блок-сополимере стирол – бутадиен – стирол (СБС) и полибутадиене (ПБ). На основе полученных результатов изложены наши представления о строении линейных полимеров и о физической природе множественных переходов в них.

#### Экспериментальная часть

Блок-сополимер СБС и ПБ получены методом анионной полимеризации в растворе в присутствии литийорганического инициатора. Состав СБС и микроструктуру полибутадиеновых цепей определяли методом ИК-спектроскопии на ИК-спектрометре ИК-14А. СБС содержит 27 вес. % стирола и 73 вес. % бутадиена. Молекулярный вес полистирольных

(ПС) блоков равен ~12 000, полибутадиеновых – ~65 000. Молекулярный вес ПБ, определенный осмометрически, равен 190 000. Полибутадиеновые цепи в блок-сополимере и в ПБ содержат по 45% звеньев *цис*-1,4- и *транс*-1,4-конфигураций и 10% звеньев 1,2-присоединения.

Переходы в полимерах изучали динамическим механическим методом на крутильном маятнике с электронной схемой регистрации колебаний. Испытания проводили при номинальной частоте колебаний 1 гц в интервале температур -180–200° со скоростью повышения температуры 1 град/мин.

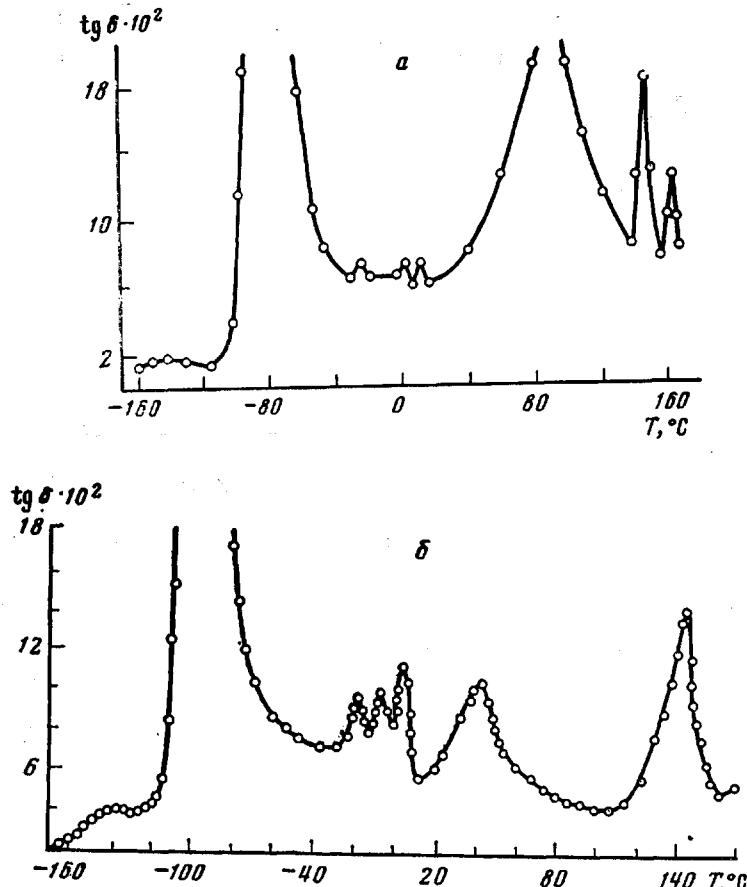


Рис. 2. Зависимость  $\text{tg } \delta$  от температуры для вулканизата блок-сополимера бутадиена и стирола (а) и полибутадиена (б)

В связи с тем, что изучение переходов в полимерах при температурах выше  $T_c$  не представляется возможным из-за течения образца, нами было изучено влияние серной вулканизации блок-сополимеров СБС и некоторых каучуков на переходы в них. Установлено, что небольшая степень вулканизации не оказывает влияния на положение и величину максимумов потерь. Однако это дает возможность изучать переходы при температуре выше 200°.

Смешение полимеров с ингредиентами проводили на микровальцах, вулканизацию пластин толщиной 2 мм осуществляли в вулканизационном прессе при  $143 \pm 1^\circ$  в течение 40 мин. Образцы для испытаний готовили в виде полосок размером  $80 \times 10 \times 2$  мм; рабочая длина образца 65 мм. Результаты представлены на рис. 2.

### Обсуждение результатов

Прежде чем изложить наши представления о физической природе и механизме множественных температурных переходов в органических полимерах, а также дать объяснение полученным экспериментальным данным, рассмотрим модель строения линейных полимеров, разработанную нами на основе анализа данных о температурных переходах в различных блок-сополимерах и каучуках.

В работах [9, 10] и других авторов развита теория о строении полимеров, согласно которой макромолекулы в полимерах хаотически перепутаны между собой и образуют «войлок».

На основании анализа и обобщения накопленных экспериментальных данных авторы [11] развили теорию, согласно которой макромолекулы в полимерах образуют упорядоченные надмолекулярные структуры, а не беспорядочный «войлок».

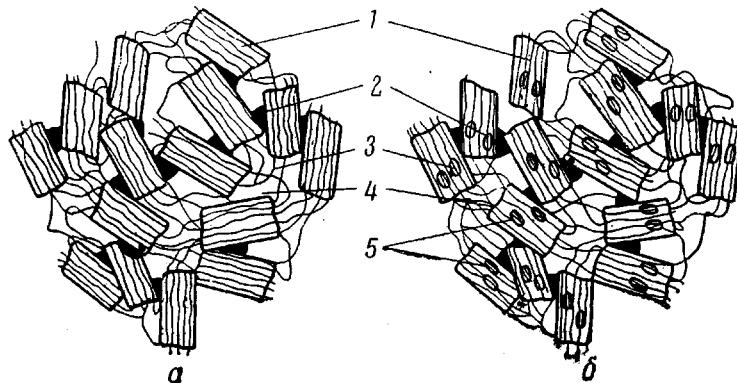


Рис. 3. Схематическое изображение строения линейного аморфного (а) и аморфнокристаллического полимеров (б):

1 — НСС, 2 — поверхности контакта между НСС, 3 — свободные участки цепей, 4 — свободный объем, 5 — кристаллические МАС

На основе экспериментальных данных по исследованию релаксационных процессов в полимерах, деформированных на режиме вынужденной эластичности, авторами [12] развиты представления об образовании в полимерах упорядоченных структур в виде доменов.

Согласно развиваемым нами представлениям о строении линейных полимеров, кинетически независимые однородные участки цепей агрегируют и образуют ассоциаты различного строения и размеров. Так как кинетически независимыми структурными элементами молекулярных цепей являются сегменты, то их стеклообразные и кристаллические ассоциаты названы нами надсегментальными структурами (НСС). Каждый полимер имеет определенные оптимальные, наиболее вероятные размеры НСС, обусловленные химическим строением звеньев, структурой и термодинамической устойчивостью НСС. По нашему мнению, в каждом аморфном полимере образуется один, характерный для него тип НСС. В кристаллизующемся полимере возможно образование стеклообразных и кристаллических НСС. Внутри стеклообразных НСС из однородных, регулярно построенных микроблоков, состоящих из звеньев *цис*-1,4-, *транс*-1,4-конфигураций, изотактических, синдиотактических и других структур, могут образовываться кристаллические микроассоциаты (МАС) различной структуры и размеров. По нашему мнению, НСС состоят из большого числа сегментов, принадлежащих различным макромолекулам. Если молекулярный вес полимера больше размера сегмента, то каждая молекула участвует в образовании двух и более НСС. Таким образом, НСС в полимере связаны между собой свободными, т. е. проходными, участками цепей.

Исходя из вышеизложенного, на рис. 3 схематически показано строение линейного аморфного и аморфнокристаллического полимеров. Каждая НСС имеет поверхности контакта и взаимодействует с некоторым числом других НСС. Пространство, находящееся между НСС, представляет собой свободный объем полимера, частично заполненный участками проходных цепей. Свободные участки цепей переплетены между собой и не связаны

в ассоциаты силами межмолекулярного взаимодействия. При охлаждении полимера сегменты в НСС упаковываются и уплотняются, и при определенной температуре, когда энергия их взаимодействия превысит энергию теплового движения, колебательные движения сегментов друг относительно друга прекратятся. Температура, при которой прекращается движение сегментов в НСС, представляет собой  $T_c$  полимера. Так как свободные участки цепей переплетены между собой и не связаны в ассоциаты силами межмолекулярного взаимодействия, то при  $T_c$  полимера они находятся еще в подвижном состоянии. Движение свободных участков цепей прекращается при более низкой температуре, которая представляет собой температуру хрупкости полимера.

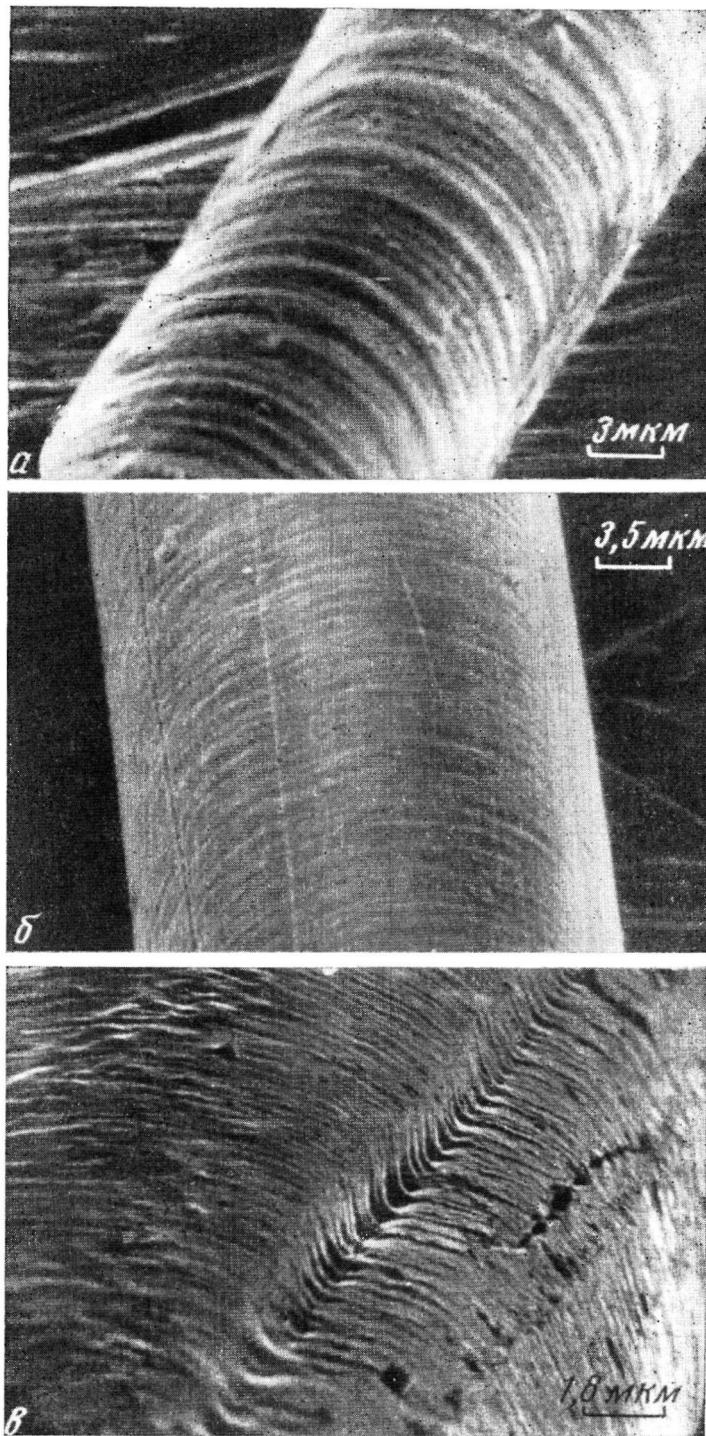
В соответствии с изложенной выше моделью строения линейных полимеров температурные переходы в них обусловливаются началом движения боковых групп, обрамляющих цепь ( $\gamma$ -максимум), и свободных участков цепей, соединяющих НСС между собой ( $\beta$ -максимум); размягчением стеклообразных НСС ( $\alpha$ -максимум) и МАС различного типа и размеров ( $\alpha'$ -максимум); плавлением кристаллических НСС и МАС различного типа и размеров ( $\alpha''$ -максимум).

Переходы в полимерах рассматриваются нами как кинетические процессы, обусловленные началом движения независимых элементов полимерной цепи (боковые группы, свободные участки цепей), размягчением и плавлением соответствующих НСС и МАС. Эти кинетические процессы происходят под действием тепла и определяются энергией взаимодействия между различными элементами структуры.

Рассмотрим приведенные на рис. 2, а переходы в вулканизованном блок-сополимере СБС. Максимум потерь при  $-130^\circ$  обусловлен началом движения полибутидановых свободных участков цепей и соответствует  $T_{xp}$  ПБ. Максимум при  $-85^\circ$  вызван размягчением стеклообразных НСС и представляет собой  $T_c$  ПБ. При этом кристаллические МАС, расположенные внутри НСС, сохраняются, поскольку температура их плавления выше  $T_c$  ПБ. Максимум при  $-25^\circ$  обусловлен плавлением кристаллических МАС, образованных полибутидановыми микроблоками из звеньев *цис*-1,4-конфигурации. Максимум потерь при  $0^\circ$  отнесен нами к плавлению стеклообразных МАС, состоящих из микроблоков ПБ 1,2-присоединения. Максимум при  $95^\circ$  обусловлен плавлением стеклообразных полистирольных НСС и соответствует  $T_c$  ПС. При этом в полистирольных НСС существуют стеклообразные и кристаллические МАС, образованные изотактическими микроблоками. Максимум при  $148^\circ$  вызван плавлением кристаллических МАС, состоящих из микроблоков полибутидана *транс*-1,4-конфигурации.

Согласно предложенной нами модели, образование кристаллических МАС из регулярно построенных микроблоков обязательно сопровождается образованием из них стеклообразных МАС. В связи с этим сделано предположение, что при температуре ниже  $148^\circ$  должен существовать переход, вызванный размягчением полибутидановых стеклообразных МАС *транс*-1,4-конфигурации и закрытым максимумом потерь, обусловленным  $T_c$  полистирольных НСС. Изучение перехода в вулканизованном ПБ показало, что при температуре  $\sim 45^\circ$  действительно существует переход, который отнесен нами к размягчению стеклообразных МАС, состоящих из микроблоков *транс*-1,4-конфигурации. Значительная разница температуры плавления кристаллических ( $148^\circ$ ) и размягчения стеклообразных ( $45^\circ$ ) МАС обусловлена меньшей плотностью упаковки звеньев в последних. Максимум потерь при  $160^\circ$  отнесен нами к плавлению стеклообразных полистирольных МАС, состоящих из изотактических микроблоков.

Нами установлено, что ПС и полистирольные НСС в блок-сополимере показывают переход при температуре  $\sim 235^\circ$ , что соответствует температуре плавления изотактического полистирола. Таким образом, переходы в *транс*-полибутидане при  $148$  и  $45^\circ$  и в полистироле при  $160$  и  $235^\circ$  взаимосвязаны и представляют собой  $\alpha'$ - и  $\alpha''$ -переходы соответственно.



Поперечная полосатость на волокнах изотактического полипропилена; диаметр 15 мкм, нагрузка 75% от разрывной (а) и на капроновом волокне, диаметр 20 мкм, нагрузка 65% от разрывной (б); сдвиг полос на поверхности капронового волокна; угол наклона в РЭМ 79° (в)

Рассмотрение причин появления  $\alpha'$ -перехода и его взаимосвязи с  $\alpha''$ -переходом в кристаллических полимерах будет дано позже.

Воронежский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
21 XII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Ф. Бойер*, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 11.
2. *K. M. Sinnott*, J. Polymer Sci., 35, 273, 1959.
3. *A. Woodward, J. Sanner, C. Deeley, D. Klim*, J. Colloid. Sci., 12, 363, 1957.
4. *J. Heijboer*, Труды Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 453.
5. *A. H. Willbourn*, Trans. Faraday Soc., 54, 425, 717, 1958.
6. *Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев*, Укр. физич. ж., 12, 828, 1967.
7. *K. Schmidler, K. Wolf*, Kolloid-Z., 134, 149, 1953.
8. *K. Wolf*, Z. Elektrochem., 65, 604, 1961.
9. *W. Kuhn*, Kolloid-Z., 76, 258, 1936.
10. *L. Трелоар*, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
11. *В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский*, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
12. *C. A. Аржаков, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., B13, 318, 1971.

УДК 541.64:539.3

### О НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ МЕХАНИЗМА БОЛЬШИХ ДЕФОРМАЦИЙ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*Л. М. Лукьянова, В. А. Берестнев, Л. А. Флексер,  
И. Б. Финкельштейн*

Известно [1, 2], что при больших, предшествующих разрушению материала деформациях пленок полипропилена, полиэтилена и полиэтилен-терефталата на них возникают полосы шириной порядка 3 мкм перпендикулярно направлению вытягивания. Эти морфологические образования не связаны по своему происхождению с режимом деформирования. Предполагают [1], что образование полосатости обусловлено двумя процессами: разрушением исходной структуры и последующим самоупрочнением. Предполагаемый механизм близок к известному процессу образования линий Людерса — Чернова в случае больших деформаций металлов. Образование этих линий происходит вследствие пластического скольжения тонких слоев металла друг относительно друга плоскостям легчайшего сдвига и одновременной переориентации отдельных слоев. При этом происходит упрочнение материала, и для осуществления дальнейшей деформации требуются все более возрастающие напряжения.

Представляло интерес выяснить, возникает ли поперечная полосатость при больших деформациях высокоориентированных волокнистых материалов, поскольку, как известно [3], в отличие от блочных материалов волокна имеют сложное морфологическое строение (многослойность, армирующие частицы, макрофибриллы и т. д.) и развитую поверхность (становятся существенными краевые эффекты).

Объектами нашего исследования являлись элементарные нити (филаменты) изотактического полипропилена и капрона, диаметр которых составлял ~20 мкм. Филаменты подвергали статическому нагружению в течение различных периодов времени (зажимная длина 20 мм, температура испытания 24°, влажность 65%). Нагрузки превышали 50% от разрывной; изменения длины фиксировали. Изменения в структуре поверхности образцов изучали посредством растрового электронного микроскопа (РЭМ) по описанной ранее методике [4, 5].