Том (А) XVI ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1974 № 8

УДК 541.64:539.3

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВЫНУЖДЕННО-ЭЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

В. И. Бекичев

На основании изучения отжига методом кривых усадки и изометрического нагрева и исследования дипольно-сегментального движения в образцах поликарбоната, вытянутого одноосно в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, сделан вывод о развитии вынужденно-эластической и высокоэластической деформации преимущественно по механизму, связанному со взаимным перемещением соединенных проходными цепями надмолекулярных доменов. С указанных позиций объясняются наблюдаемые на опыте различия в термомеханическом поведении этих образцов, выражающиеся в том, что в образцах, деформированных на режиме вынужденной эластичности, процессы переупаковки происходят при температурах намного ниже температуры стеклования. Не обнаружено заметного влияния вытяжки в обоих состояниях на процесс дипольно-сегментальной релаксации, который связывается с молекулярным движением в «аморфных» доменах. Предполагается, что изменение кинетических характеристик напряженных проходных цепей можно заметить, лишь затормозив дипольно-сегментальное движение в доменах, например, закристаллизовав их.

Со времени появления теории вынужденно-эластической деформации полимеров считалось, что эта деформация, как и «замороженная» высокоэластическая, исчезает только после нагревания разгруженного образца выше температуры стеклования T_c [1], т. е., что процессы переупаковки в деформированных полимерах могут происходить только выше этой температуры.

Лайус и Кувшинский [2] первыми наблюдали процессы переупаковки в стеклообразном состоянии образцов вытянутого ПММА, а Аржаков и Кабанов [3], изучив релаксацию деформации при непрерывном нагревании деформированных ниже T_c образцов этого полимера, сделали вывод о том, что вынужденно-эластическая деформация связана не только с возникновением и «замораживанием» неравновесных конформаций макромолекул (механизм I), но, возможно, и со взаимным перемещением и деформированием соединенных проходными цепями надмолекулярных доменов (механизм II).

Ввиду чрезвычайной важности затронутого вопроса представлялось интересным выяснить, насколько общим является процесс, изученный Аржаковым и Кабановым. Если в процессе вытяжки возникают неравновесные конформации лишь относительно редких проходных цепей, то вряд ли это заметно повлияет на наивероятнейшее время релаксации дипольно-сегментального процесса, которое, по данным Михайлова, увеличивалось с вытяжкой линейных аморфных полимеров [4].

Экспериментальная часть

Для исследований использовали поликарбонат (ПК), поддающийся вытяжке в широком интервале температур ниже и выше T_c. Исходным образцом служила аморфная изотропная пленка ПК фирмы «Байер» (T_c=135°), полученная из раствора. «Холодную» вытяжку образцов, нарезанных в виде прямоугольных полосок длиной до 100, шириной до 55 и толщиной 0,15 *мм*, производили при 20° на стандартных

разрывных машинах с маятниковыми силоизмерителями при скоростях движения подвижного зажима от 10 до 500 *мм/мин*. В высокоэластическом состоянии вытяжку производили под действием постоянной нагрузки в термостате, поддерживающем заданную температуру с точностью ±1° С. В первом случае растяжение прекращали после подхода границ шейки к зажимам, во втором – после достижения заданной деформации образцы быстро охлаждали до комнатной температуры, после чего нагрузку снимали.

Термомеханические кривые усадки (ТМК) и диаграммы изометрического нагрева (ДИН) снимали по методике, описанной в [5]. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь tg δ измеряли при частоте 400 *гц* [6]. Для предотвращения усадки в процессе измерений tg δ концы вытянутых образцов, помещенных на заземленный электрод, фиксировали. Скорость нагревания при измерениях составляла 3 *град/мин*.

Результаты и их обсуждение

Диаграммы растяжения при «холодной» вытяжке исследованных образцов по форме не отличались от подробно описанных в литературе [1]. Шейка возникла в одном или нескольких местах по длине образца. Вытяжка происходила одновременно по всем границам невытянутый полимер — шейка. Моменту образования шейки (шеек) соответствовал максимум на диаграмме растяжения. В высокоэластическом состоянии вытяжка происходила одновременно по всей длине образца.

На рис. 1 приведены ТМК и ДИН двух образцов ПК. Образец 1 получен «холодной» вытяжкой при скорости растяжения 100 *мм/мин* (предел вынужденной эластичности — 8 *кГ/мм*^{2}, общая вытяжка $\lambda=110\%$), образец 2 — вытяжкой при 160° (начальное напряжение — 0,1 *кГ/мм*^{2}, $\lambda=125\%$). Соответствующие ТМК (кривые *2*, *4*) показывают что деформация в обоих случаях полностью обратима. Однако, как и в случае ПММА, описанном в [3], восстановление длины образца 1 начинается задолго до T_c. Участок *B* этой кривой, как предположено в [3], отвечает деформации, развившейся при вытяжке по механизму I, а участок *A* — деформации, развившейся по механизму II. Восстановление длины образца 2, как и следовало ожидать [5], начинается при T_c. В отличие от ДИН образцов линейных аморфных полимеров, «замороженных» после вытяжки в высокоэластическом состоянии [5], ДИН образца 1 (кривая *1*) начинается, как и ТМК, при 45°. Примечательно, что в отличие от образца 2, сохраняющего в процессе ДИН свою форму вплоть до наступления вязкотекучего состояния, образец 1 еще ниже T_c покрывается многочисленными микро- и макротрещинами, направленными поперек направления вытяжки. Края большинства макротрещин раздвинуты настолько, что трещины образуют сквозные отверстия овальной формы. Сразу после T_c внутренние напряжения в образце 1 резко спадают, а сам образец разрывается на две половины.

Вопреки ожиданиям, мы не наблюдали повышения температуры максимума tg $\delta_{макс}$ в области дипольно-сегментальных потерь (рис. 2) ни для образца 2 (кривая *2*), ни для образца 1 (кривая *3*). Небольшое снижение величины tg $\delta_{макс}$ образца 2 может быть отнесено за счет подсушивания в процессе вытяжки. По-видимому, требуется всестороннее исследование влияния вытяжки на время релаксации дипольно-сегментального процесса на образцах достаточно большого числа полимеров различного молекулярного строения, так как полученный результат противоречит данным единственной работы [4], посвященной этому вопросу.

Если оба типа вытяжки не влияют на это время, то, очевидно, надо полагать, что вытяжка в обоих случаях развивается по механизму II, а различие в термомеханических свойствах образцов 1 и 2 объясняется лишь различиями в размерах и плотностях упаковки доменов в вытянутых образцах. В пользу такого предположения могут свидетельствовать, например, данные Бартенева и Кучерского [7], обнаруживших перемещение микроблоков при высокоэластической деформации каучукоподобных полимеров. С таких позиций приведенные данные получают простое объяснение.

Вследствие неравенства продольных и поперечных размеров доменов, молекулы в которых упакованы в определенном порядке, плотность проходных цепей в торцевых прослойках между доменами несколько выше, чем в боковых. Поэтому со стороны последних домены связаны в основном молекулярными силами. Ниже температуры хрупкости $T_{хр}$ сумма этих сил сравнима, а выше $T_{хр}$ становится несколько меньше, чем сумма сил, удерживающих полимерные цепи в объеме доменов. Это и определяет

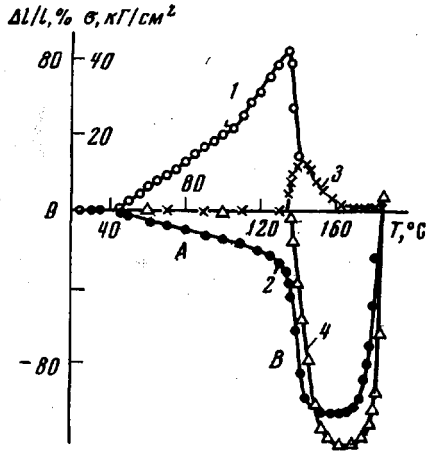

Рис. 1. Внутренние напряжения (*1*, *3*) и термомеханические кривые усадки (*2*, *4*) образцов 1 (*1*, *2*) и 2 (*3*, *4*)

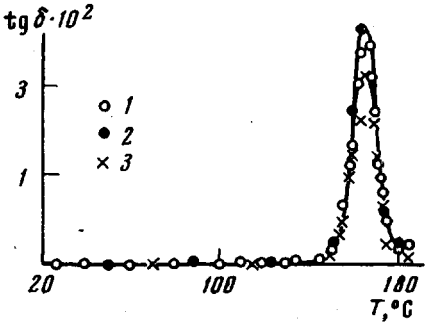

Рис. 2. Температурные зависимости tg δ (400 *гц*) для исходной изотропной пленки (*1*), вытянутой в стеклообразном (*2*) и высокоэластическом состояниях (*3*)

возможность перемещения доменов относительно друг друга при вынужденно-эластической деформации. Наиболее напряженные проходные цепи при этом обрываются подобно тому, как это происходит при перемещении кристаллических доменов [8]. При переходе через T_c силы связи молекул в доменах ослабевают настолько, что крупные домены могут распадаться на меньшие по размерам, которые могут служить узлами, связывающими молекулы линейного полимера в единую молекулярную сетку, как это представляется в работах Шишкина с сотр. [9]. Вследствие большей податливости доменов проходные цепи уже не могут обрываться. Наиболее длинные из них вытягиваются, а наиболее короткие выскальзывают из этих узлов. Это предопределяет лучшую упаковку и меньшую дефектность структуры образца 2 по сравнению с образцом 1. По отношению к электрическому полю структура этих образцов оказывается гомогенной. Измеряя диэлектрические потери в области дипольно-сегментальной релаксации, мы наблюдаем валовый процесс, определяемый в основном молекулярным движением в «аморфных» доменах. Заметить изменение кинетических характеристик напряженных проходных цепей, по всей вероятности, можно лишь, затормозив дипольно-сегментальное движение в доменах, например, закристаллизовав их.

Поступила в редакцию
25 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон*, Ж. техн. физики, *21*, 267, 1951.
2. *Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский*, Высокомолек. соед., *6*, 52, 1964.
3. *С. А. Аржаков, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., *Б13*, 318, 1971.
4. *Г. П. Михайлов*, Ж. техн. физики, *21*, 1395, 1951.
5. *В. И. Бекичев, Г. М. Бартенев*, Высокомолек. соед., *А14*, 545, 1972.
6. *В. И. Бекичев, Г. М. Бартенев*, Высокомолек. соед., *А12*, 1240, 1970.
7. *Г. М. Бартенев, А. М. Кучерский*, Механика полимеров, 1970, 544.
8. *Н. И. Шишкин, М. Ф. Милагин*, Механика полимеров, 1966, 323.
9. *A. Peterlin*, J. Polymer Sci., *C32*, 297, 1971.