

УДК 541.64:395(3+2)

**ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ
ПО ХИМИЧЕСКИМ СВЯЗЯМ В ПОЛИМЕРАХ**

***К. Ю. Фридлянд, В. В. Жиженков, Е. А. Егоров,
В. И. Веттергренъ***

Исследовано перераспределение напряжений по химическим связям в нагруженных ориентированных пленках изотактического ПП и ПЭТФ при варировании температуры в широких пределах. Использованы методы ИК-спектроскопии и ЯМР. Установлено, что изменение распределения напряжений на связях происходит в тех же интервалах температур, в которых изменяются механизмы молекулярного движения в полимерах. Обсуждается роль межмолекулярных взаимодействий в процессе перераспределения микронапряжений. Определена энергия активации процесса перераспределения напряжений в пределах стеклообразного состояния, оказавшаяся близкой к энергии разрыва межмолекулярных связей.

Процесс разрушения полимерных тел внешней силой связан с перенапряжением и последующим разрывом химических связей в макромолекулах [1]. Существенную роль при этом, по-видимому, играют межмолекулярные взаимодействия. Межмолекулярные силы, с одной стороны, могут играть роль зажимов, удерживающих отрезки полимерных цепей в сильно перенапряженном состоянии, с другой — ослабление межмолекулярного взаимодействия приводит к усилению молекулярной подвижности. Возрастающая при этом гибкость полимерных цепей может способствовать перераспределению напряжений между отрезками макромолекул. При этом должны изменяться механические свойства полимера, такие, как прочность и деформируемость [2]. Действительно, в работах [3, 4] было показано, что параметры кинетического уравнения Журкова, описывающего долговечность образца под нагрузкой, претерпевают резкие изменения именно в тех интервалах температур, в которых меняется подвижность макромолекул.

Цель данной работы — на молекулярном уровне проследить за перераспределением механических напряжений по химическим связям в полимере в зависимости от характера молекулярного движения.

Для детектирования перенапряженных связей был использован метод ИК-спектроскопии, а для регистрации изменений молекулярной подвижности (или же межмолекулярного взаимодействия) [5] — метод ЯМР. Объектами исследования служили высокоориентированные пленки изотактического полипропилена (ИПП) и ПЭТФ. Их растягивали грузом вдоль оси ориентации в кюветном отделении ИК-спектрофотометра DS-403 G или в катушке автодина в спектрометре ЯМР. ИК-спектры были получены в свете, поляризованном параллельно или перпендикулярно оси ориентации. При измерениях методом ЯМР ось ориентации была перпендикулярна магнитному полю. Приспособления для нагружения образцов описаны в [6, 7].

В основу методики определения напряжений на химических связях в скелете полимерных молекул положен эффект, приведенный на рис. 1 (полоса 975 см^{-1} для ИПП). Для свободного образца полоса имеет симмет-

ричную форму с максимумом на 975 см^{-1} . Под влиянием растягивающих напряжений максимум смещается в сторону низких частот, а форма полосы искажается: с длинноволновой стороны образуется интенсивное крыло с хорошо выраженным краем, отстоящим от максимума приблизительно на 25 см^{-1} . Аналогичные эффекты к настоящему времени наблюдались на большом числе полимеров и на различных полосах поглощения. Обычно под действием растягивающих напряжений максимум полос колебаний скелета полимерных молекул смещается в сторону низких частот на несколько обратных сантиметров, а с длинноволновой стороны образуется крыло,

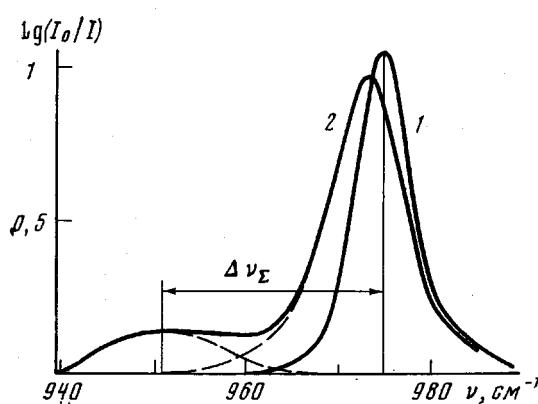


Рис. 1

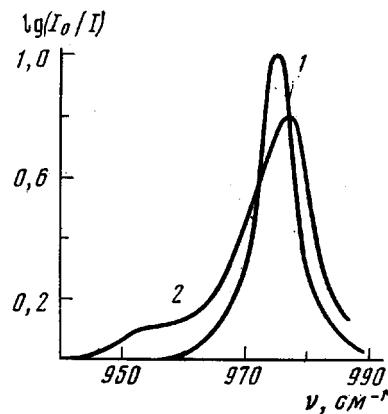


Рис. 2

Рис. 1. Изменение формы полосы 975 см^{-1} для ИПП под напряжением при $\sigma=0$ (1) и 70 кГ/мм^2 (2); пунктир – разделение на симметричную и оставшуюся части

Рис. 2. Форма полосы поглощения 975 см^{-1} для ИПП до приложения (1) и после снятия нагрузки 60 кГ/мм^2 (2) при 373 (1) и 125°K (2)

простирающееся на несколько десятков обратных сантиметров. Интерпретация этого эффекта была развита в работах [8, 9]. Она основана на предположении о неравномерности распределения механических напряжений по химическим связям. По этой причине линии поглощения, отвечающие участкам полимерных молекул с разными напряжениями, смещающиеся в сторону низких частот на разную величину и, перекрываясь, образуют несимметричную форму полосы для образца. Величина смещения частот линий $\Delta\nu$, согласно [9, 10], растет прямо пропорционально напряжению на химических связях Σ

$$\Delta\nu = \alpha\Sigma, \quad (1)$$

где α – коэффициент пропорциональности, значение которого может быть определено из эксперимента. Таким образом, если разложить полосу поглощения для напряженного образца на составляющие ее линии, то при помощи формулы (1) можно найти распределение напряжений по химическим связям. Расчеты распределения весьма трудоемки [9] и в данной работе не проводились. Вместо этого из спектра непосредственно определяли две характеристики распределения: число сильно перенапряженных участков молекул и среднее напряжение на таких участках.

Для разделения участков на слабонапряженные и перенапряженные из контура полосы выделяли симметричную часть, как показано на рис. 1. Концентрацию перенапряженных участков n находили из формулы

$$n = S_n k_o / S_0 k_n, \quad (2)$$

где S_n – площадь оставшейся части полосы, S_0 – площадь полосы для свободного образца, k_n и k_o – мольные коэффициенты поглощения линий для перенапряженных и слабо напряженных участков соответственно.

Чтобы найти среднее напряжение на перенапряженных участках, определяли частоту, соответствующую центру тяжести длинноволнового крыла ν_{Σ} . Затем среднее напряжение Σ на перенапряженных участках определяли по формуле

$$\Sigma = (\nu_0 - \nu_{\Sigma}) / \alpha, \quad (3)$$

где ν_0 — частота максимума полосы для ненагруженного образца.

Для определения n и Σ использовали полосы 975 см^{-1} для ИПП и 976 см^{-1} для ПЭТФ. Значения α и k_0/k_n для этих полос приведены в работах [9, 11].

Чтобы ответить на вопрос, какие перенапряжения на химических связях способны удержать межмолекулярные силы, был поставлен следующий опыт. К образцу ИПП прикладывали растягивающее напряжение при температуре 373° K . Эта температура значительно выше температуры стеклования ИПП ($\sim 273^\circ \text{ K}$), и межмолекулярные силы в аморфных областях образца значительно ослаблены. Об этом свидетельствует наличие узкой компоненты в спектре ЯМР. Образец под напряжением охлаждали до 123° K . При этом ширина линии ЯМР резко возрастила, что указывает на значительное уменьшение подвижности молекул и, значит, на увеличение межмолекулярных сил. После этого напряжение с образца было снято. Как видно из рис. 2, полоса поглощения образца ИПП имеет интенсивное длинноволновое крыло, что свидетельствует о существовании значительного количества весьма сильно растянутых химических связей. Проводя оценку по методике, описанной выше, получаем, что концентрация перенапряженных участков составляет 8%, а величина растягивающих напряжений на связях достигает 900 кГ/мм^2 . В то же время максимум полосы смещен в сторону высоких частот, по сравнению с положением до приложения нагрузки. Следовательно на оставшихся 92% связей существуют напряжения сжатия, уравновешивающие напряжения растяжения на перенапряженных связях. Чтобы убедиться в том, что наблюдаемое неравномерное распределение напряжений по химическим связям в охлажденном образце удерживается межмолекулярными силами, достаточно нагреть образец до комнатной температуры. При этом межмолекулярные связи в аморфных областях разрываются, и полоса поглощения приобретает симметричную форму, а положение максимума становится тем же, что и для свободного образца до нагружения. Значит, напряжения на химических связях исчезли. Такой же результат был получен и для ПЭТФ. После снятия при низкой температуре нагрузки с образца в нем осталось несколько процентов перенапряженных химических связей, величина напряжения на которых достигала 800 кГ/мм^2 . После прогревания образца до 353° K напряжения в нем пропадали. Эти опыты показывают, что межмолекулярные силы способны удерживать значительные напряжения на химических связях.

Для более детального исследования влияния межмолекулярного взаимодействия на распределение напряжений по химическим связям растягивающую нагрузку прикладывали к образцам полимеров при низкой температуре (123° K). Затем температуру увеличивали ступенчато через 10° . На каждой ступени записывали ИК- и ЯМР-спектры, из которых определяли концентрацию перенапряженных связей и напряжение на них (ИКС) и ширину линии поглощения δH (ЯМР). На рис. 3 видно два интервала температур, в которых значительно изменяются определяемые величины. Так, в интервале 140 – 220° K для ИПП и 160 – 290° K для ПЭТФ концентрация перенапряженных связей возрастает в несколько раз, а среднее напряжение на них — на 100 – 300 кГ/мм^2 . Наоборот, при температурах $\sim 270^\circ \text{ K}$ для ИПП и 390° K для ПЭТФ концентрация перенапряженных связей уменьшается на 20 – 30% , а напряжение на связях — на несколько десятков килограмм на квадратный миллиметр. В этих же интервалах температур уменьшается ширина линии ЯМР. Это свидетельствует об увеличении подвижности полимерных молекул в аморфных областях и, значит, об уменьшении сил взаимодействия между молекулами.

Можно попытаться оценить, с какими механизмами внутримолекулярной подвижности связаны изменения ширины линии ЯМР. Известно, что вращение боковых метильных групп в ИПП начинается при более низких температурах (ниже температуры жидкого азота [12]), в ПЭТФ боковые группы отсутствуют. Следовательно, в рассматриваемых интервалах температур сужение спектра связано с усилением движения главной цепи. Согласно работе [13], можно определить температуру начала кооперативного движения отрезков макромолекул по изменению спектров

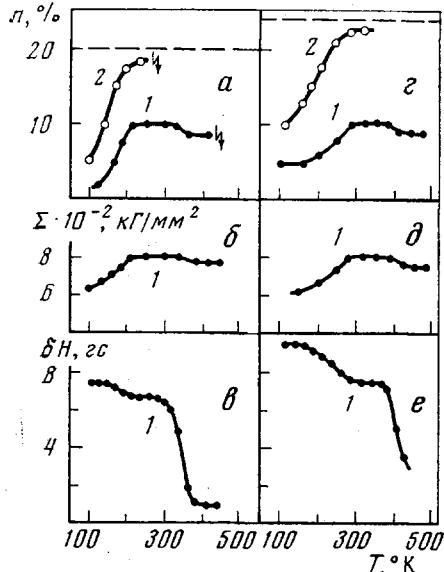


Рис. 3

Рис. 3. Изменение ширины линии ЯМР и распределения напряжений по связям с температурой для ИПП (а-е) и ПЭТФ (е-е):

а, г — концентрация перенапряженных связей; б, д — напряжение на этих связях; в, е — ширина линии ЯМР; $\sigma = 40$ (1) и $75 \text{ кг}/\text{мм}^2$ (2)

Рис. 4. Зависимость $\ln \left(\frac{n_{\text{II}}}{2n_{\text{II}} - n_{\text{I}}} \right)$ от $1/T$ для ИПП (а) и ПЭТФ (б). $\Sigma, \text{ кг}/\text{мм}^2$:

а: 1 — 900; 2 — 820; 3 — 750; б: 1 — 850; 2 — 750; 3 — 650

Рис. 5. Зависимость энергии активации процесса перераспределения нагрузки по связям от напряжения для ИПП (1) и ПЭТФ (2)

ЯМР при растяжении полимера внешней нагрузкой. Если растяжение не влияет на ЯМР-спектр, то торсионные колебания звеньев макромолекул не вызывают еще заметного изменения конформации отрезков цепей. Цепи являются замороженными. Растяжение же гибкой цепи, охваченной кооперативным движением, должно отразиться на ее подвижности и, как следствие, привести к изменению ЯМР-спектра. Для изучаемых в данной работе образцов трансформация спектров при растяжении полимера наблюдалась при температурах выше 170°K для ПЭТФ и выше 150°K для ИПП, что соответствует началу первого температурного интервала сужения линии ЯМР. Таким образом, уменьшение ширины линии внутри этого интервала следует приписать появлению кооперативного крутильно-ко-

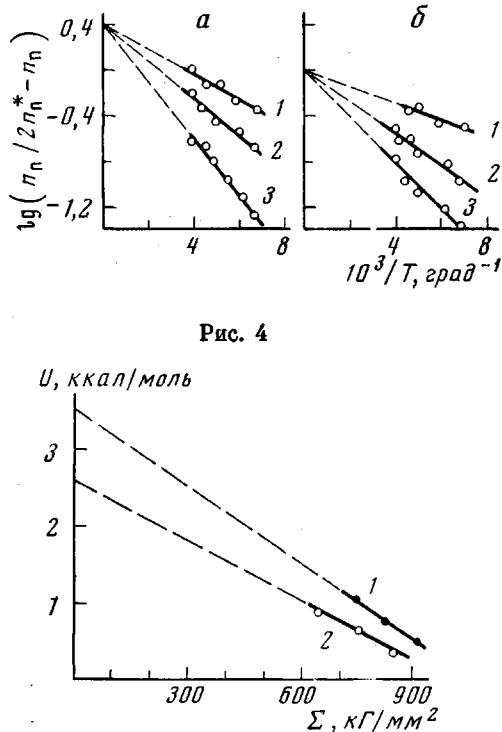


Рис. 4

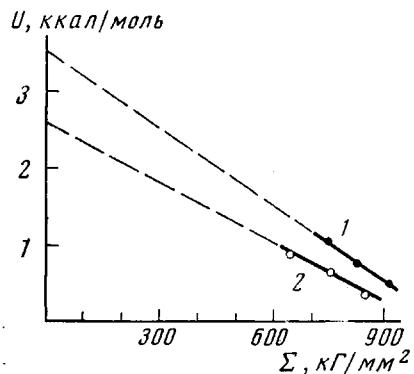


Рис. 5

лебательного движения отрезков макромолекул в пределах стеклообразного состояния полимера.

Выше 390°K для ПЭТФ и выше 275°K для ИПП в ЯМР-спектре появлялась узкая компонента, свидетельствующая о начале интенсивного микроброуновского движения. Этот тип внутримолекулярной подвижности, обычно связываемый с поворотно-изомерными переходами, характерен для высокоэластического состояния полимера.

Представляется, что совпадение интервалов температур, в которых изменяется механизм движения полимерных молекул, а значит и силы взаимодействия между ними, и распределение напряжений по химическим связям, не является случайным. В самом деле, при низкой температуре межмолекулярные силы способствуют передаче напряжений от одной молекулы к другой и препятствуют перераспределению напряжений по связям. При повышении температуры межмолекулярные силы ослабевают и не могут более служить эффективными передатчиками напряжений. Это способствует увеличению числа перенапряженных связей и росту напряжения на них в первом интервале температур. Сильное возрастание гибкости цепей во втором интервале температур (выше T_c) также отражается на распределении нагрузки по связям. Благодаря возможности больших взаимных перемещений отрезков цепей друг относительно друга происходит выравнивание загруженности макромолекул в образце. Такой механизм, по нашему мнению, является ответственным за перераспределение нагрузки на химических связях во втором температурном интервале.

Остановимся более подробно на низкотемпературном интервале изменения распределения. Были проведены опыты по изучению распределения в разные моменты времени после приложения растягивающих напряжений к образцу. Оказалось, что уже через несколько минут устанавливается равновесие, т. е. по истечении этого времени уже не наблюдается значительных изменений концентрации перенапряженных связей. Это позволило дать количественную оценку кинетических параметров процесса, определяющего накопление перенапряженных связей с температурой.

Будем предполагать, что для создания перенапряжения на слабо напряженном фрагменте молекулы надо разорвать межмолекулярные связи, препятствующие перераспределению напряжений, в некоторой области полимера около данного фрагмента. Вследствие этого перенапряженная связь будет обладать повышенной на величину U энергией по сравнению со слабо напряженной связью. Тогда число перенапряженных связей n_u должно удовлетворять уравнению

$$\ln \frac{n_u}{n_c} = A - \frac{U}{RT}, \quad n_u + n_c = n, \quad (4)$$

где n — общее число связей, которые могут быть перенапряжены, а n_c — число слабо напряженных (средней нагрузкой) связей. Оценим величину n . Учтем, что в сильно ориентированных образцах основная часть несущих нагрузку молекул находится в сильно вытянутой конформации. Поэтому под действием растягивающих напряжений их энтропия меняется мало [14], и величина A , пропорциональная изменению энтропии, близка к нулю. В соответствии с этим предположением при высоких температурах и напряжениях $\ln(n_u/n_c) \approx 0$. Тогда $n \approx 2n_u^*$, где n_u^* — максимально достигнутое число перенапряженных связей при $T \rightarrow \infty$ и $\Sigma \rightarrow \infty$. Значение n_u^* на рис. 3 показано в виде штриховой линии. Подставляя вместо n_c величину $(2n_u^* - n_u)$ в уравнение (4), можно проверить, выполняется ли ожидаемая температурная зависимость. Результаты такой обработки экспериментальных данных представлены на рис. 4. Как видно, опытные точки укладываются на прямые и, следовательно, уравнение (4) выполняется. Тангенс угла наклона прямых, равный энергии активации про-

цесса перераспределения концентрации перенапряженных связей, зависит от напряжения на связях. На рис. 5 отложена зависимость энергии активации от напряжения, вычисленная в результате такой обработки. Видно, что она близка к линейной

$$U = U_0 - \Delta V \Sigma, \quad (5)$$

где U_0 — энергия активации при $\Sigma=0$, а ΔV — активационный объем для процесса возникновения перенапряжений на химических связях. Экстраполируя прямые до пересечения с осью энергий, получаем значения $U_0 \approx 2,5$ ккал/моль для ПЭТФ и 3,5 ккал/моль для ИПП. Эти величины близки к энергии активации распада межмолекулярных связей под действием термических флуктуаций.

Таким образом, распределение напряжений по химическим связям в скелете полимерных молекул в значительной мере зависит от межмолекулярных сил.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
6 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 149.
2. Г. М. Бартенев, Сб. Релаксационные явления в полимерах, «Химия», 1972, стр. 76.
3. Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 7, 2962, 1965.
4. Е. А. Егоров, Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов, Физика твердого тела, 11, 1325, 1969.
5. Р. Д. Эндрюс, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 300.
6. Э. Е. Томашевский, А. И. Слуцкер, Заводск. лаб., 28, 934, 1966.
7. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Физика твердого тела, 8, 3583 1966.
8. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.
9. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, Физика твердого тела, 15, 1417, 1973.
10. В. И. Веттегренъ, К. Ю. Фридлянд, Оптика и спектроскопия, 38, 521, 1975.
11. К. Ю. Фридлянд, Диссертация, 1975.
12. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966, стр. 232.
13. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Механика полимеров, 1971, 24.
14. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 365.