

УДК 541.64 : 539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК  
НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

*Туманова И. А., Королев Ю. М., Семенов О. Б.,  
Ходжаева В. Л., Наметкин Н. С.*

Изучены физико-механические свойства и рентгеновское рассеяние исходных и ориентированных образцов поливинилтритиметилсилана в широком интервале температур и степеней вытяжки. Показано, что полимер имеет аморфную структуру. Одноосная вытяжка не приводит к кристаллизации, в том числе и при температурах, близких к  $T_c$ . В результате вытяжки происходит фибрillизация аморфной структуры и увеличение степени ориентации макромолекул в направлении вытяжки, что приводит к увеличению прочности пленок поливинилтритиметилсилана.

Ранее было показано [1, 2], что образцы поливинилтритиметилсилана (ПВТМС), не прошедшие механической и термической обработки, имеют аморфную структуру. Хорошо известно, однако, что под влиянием одноосного растяжения улучшаются механические свойства полимеров и одновременно повышается их степень кристалличности. Чаще всего в результате деформации полимеры становятся текстурированными, приобретая структуру, промежуточную между аморфной и кристаллической, т. е. с помощью одной только деформации трудно получить высококристаллический полимер. В таких структурах присутствует как аморфная фаза, дающая на рентгенодифрактограмме несколько широких гало, отвечающих близнему порядку, так и кристаллическая, характеризующаяся наличием довольно четких и острых максимумов. Изучение таких структур и определение степени упорядоченности макромолекул в них достаточно сложно и представляет большой интерес. В настоящей работе была исследована способность ПВТМС к кристаллизации и ориентации под действием одноосного растяжения и температуры.

Для исследования использовали промышленный образец ПВТМС с  $\bar{M}_w = 1,25 \cdot 10^6$ . Пленки отливали из 5%-ных растворов полимера в четыреххлористом углероде и затем сушили в вакууме при  $40^\circ$  в течение 5 суток. Исследуемые пленки имели толщину 10–150  $\mu\text{м}$ . Для изучения ориентационных явлений пленки подвергали одноосной вытяжке на универсальной испытательной машине «Инстрон-1122». Вытяжку пленок проводили при температурах 130, 165 и  $180^\circ$  со скоростью 2 и 20  $\text{мм}/\text{мин}$ , отжиг — в вакууме при 60, 130 и  $165^\circ$  в течение 6 и 12 час.

Рентгеновское исследование осуществляли на дифрактометре ДРОН-1.5 ( $\text{Cu}K_\alpha$ -излучение). Образцы полимера, взятые для экспозиции, представляли собой пленки размером  $20 \times 10 \text{ мм}$  и толщиной 0,1  $\text{мм}$ . Для стандартизации условий съемки на тонких пленках последние складывали до толщины  $\sim 1 \text{ мм}$ , сохраняя при этом направление ориентации. ИК-спектры поглощения в поляризованном свете ориентированных пленок ПВТМС записывали на спектрофотометре UR-20 (поляризатор — реплика дифракционной решетки на ПЭ-пленке с напыленным на нее металлом), снабженном температурной кюветой. Скорость нагревания образцов 0,4  $\text{град}/\text{мин}$ .

Так как способность ПВТМС к деформации при температурах ниже и выше  $T_c$  ( $180^\circ$ ) ранее не была исследована, то мы предварительно получили и исследовали зависимости нагрузка — удлинение в широком интервале температур ( $25$ – $180^\circ$ ) и скоростей деформации. На рис. 1 представ-

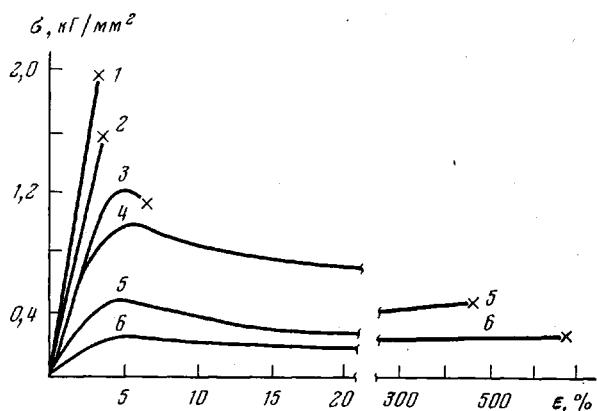


Рис. 1. Кривые растяжения ПВТМС при разных температурах (скорость растяжения 5 мм/мин): 1 — 20—40, 2 — 60, 3 — 80, 4 — 100, 5 — 120, 6 — 140°

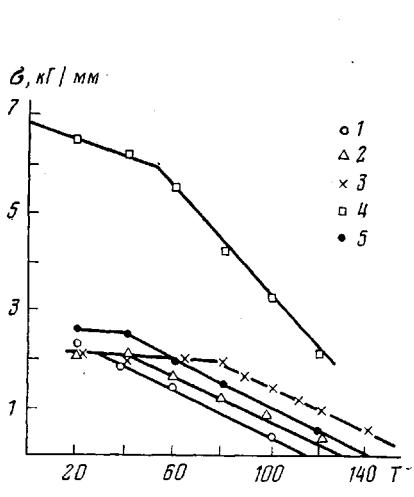


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость хрупкой прочности и предела вынужденной эластичности от температуры при скоростях вытяжки 0,2 (1), 2,0 (2, 4, 5) и 100 мм/мин (3); 4 — образец ориентирован при 165°,  $\epsilon=500\%$ ; 5 — образец отожжен при 130° в течение 12 час.

Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения ориентированных пленок из ПВТМС от степени вытяжки при 20°

Скорость растяжения: 1, 2 — 2, 1' — 20 мм/мин; температура при вытяжке: 1, 1' — 165, 2 — 130°

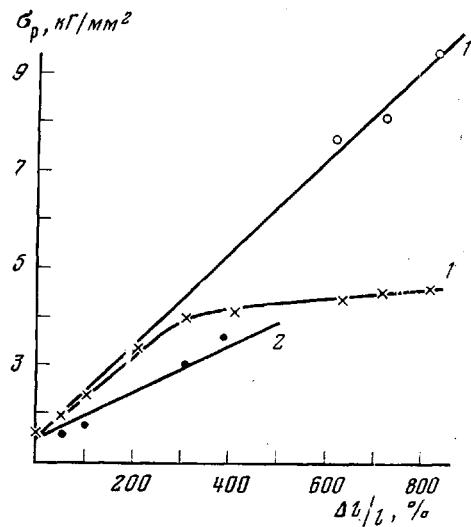


Рис. 3

лены типичные кривые  $\sigma=f(\epsilon)$ , полученные при растяжении пленок из ПВТМС при разных температурах. Видно, что при температурах, близких к комнатной, происходит хрупкое разрушение, а по мере повышения температуры в полимере возникают большие обратимые деформации, т. е. вынужденная эластичность, достигающая 800% и выше вблизи  $T_c$ . Деформации протекают с образованием шейки. На рис. 2 представлена температурная зависимость предела вынужденной эластичности  $\sigma_{y0}$  и хрупкой прочности  $\sigma_{xp}$  ПВТМС при разных скоростях вытяжки. Как можно видеть,  $T_{xp}$ , определенная из этих кривых по Лазуркину [3], меняется от 20 до 80° в зависимости от скорости вытяжки.

Следует отметить существование большого температурного интервала вынужденной эластичности для ПВТМС (более 100°). Такой значительный интервал  $T_c - T_{xp}$  обусловлен, по-видимому, рыхлой упаковкой макромолекул ПВТМС, плотность которого довольно низка ( $d=0,835 \text{ г}/\text{см}^3$ ) [2], а рыхлая упаковка макромолекул предполагает наличие пустот, разделяющих их сегменты, и поэтому общее ослабление межмолекулярного взаимодействия, что облегчает изменение их конформаций. Обратимые деформации, достигающие сотен процентов в интервале  $T_c - T_{xp}$ , для полимеров наблюдаются довольно часто [4–6]. Необходимо отметить, что ранее [2] в температурном интервале, в котором находится  $T_{xp}$  ПВТМС, был обнаружен релаксационный переход (60°). Существование этого перехода ( $\gamma$ -переход) было связано с заторможенным движением боковых групп  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  вокруг связей C–Si [2]. По-видимому, наличие  $\gamma$ -перехода в области  $T_{xp}$  не является случайным, так как вынужденная эластичность в полимерах связана с подвижностью звеньев или отдельных участков макромолекул [6]. Предполагают [5], что благодаря существованию переходов понижается хрупкость стеклообразных полимеров. Так, в ПММА ( $T_{xp}=10^\circ$ ) при 20° наблюдается переход, обусловленный вращением боковых эфирных групп на кривых  $\rho-T$  [7], благодаря чему этот полимер при комнатной температуре не обнаруживает большой хрупкости. ПС хрупок при комнатной температуре ( $T_{xp}=90^\circ$ ), и широкие явно выраженные переходы в этой области у него не обнаружены [7].

Как правило, в направлении ориентации увеличивается прочность [8, 9], исчезает дефектность и уменьшается хрупкость [3]. В случае ориентации и отжига ПВТМС также наблюдается рост хрупкой прочности (рис. 2), но сдвига  $T_{xp}$  в область более низких температур не происходит, что связано с резким увеличением для этих образцов предела вынужденной эластичности при понижении температуры (рис. 2). На рис. 3 приведены данные, показывающие изменение прочности (в направлении ориентации), для предварительно ориентированных пленок ПВТМС. Видно, что разрушающее напряжение  $\sigma_p$  ориентированных при 165° и скорости 2  $\text{мм}/\text{мин}$  пленок ПВТМС увеличивается почти в 2 раза пропорционально степени вытяжки  $\varepsilon$  до значения  $\varepsilon=300\%$  (рис. 3, кривая 1). При дальнейшем увеличении  $\varepsilon$  (до 800%) рост  $\sigma_p$  резко замедляется. Для пленок, ориентированных при той же температуре, но при скорости 20  $\text{мм}/\text{мин}$ , наблюдается рост  $\sigma_p$  пропорционально  $\varepsilon$  до максимально полученной степени ориентации. При этом достигается значительное увеличение прочности (рис. 3, кривая 1'). Эту разницу в поведении ориентированных пленок, по-видимому, можно объяснить влиянием релаксационных процессов, происходящих в случае ориентации при температурах, близких к  $T_c$ , на структуру образцов. В наших условиях вытяжка до  $\varepsilon=350\%$  при скорости вытяжки 2  $\text{мм}/\text{мин}$  заканчивается за время 40–80 мин, что, вероятно, соизмеримо со временем релаксации образующихся структур в полимере. При скорости 20  $\text{мм}/\text{мин}$  время действия нагрузки на образец становится существенно меньше времени релаксации и процесс дезориентации не оказывает значительного влияния на комплекс физико-механических свойств. На рис. 3 представлены также результаты прочностных испытаний пленок, ориентированных при температуре 130°, около которой был также обнаружен релаксационный переход ( $\beta$ -переход) [10]. Можно видеть, что при этой температуре подвижность звеньев макромолекул ПВТМС еще недостаточно велика, чтобы получить высокую степень ориентации макромолекул в полимере.

Отжиг пленок приводит к некоторому увеличению прочности образцов (до 2,7–2,8  $\text{kГ}/\text{мм}^2$ ), не зависящему от температуры и времени процесса.

Для исследования структурных превращений, происходящих в полимере в результате различных видов механического и температурного воздействия, нами были получены рентгенодифрактограммы и изучен ИК-дихроизм образцов ПВТМС. Рентгеноструктурный анализ показал, что образ-

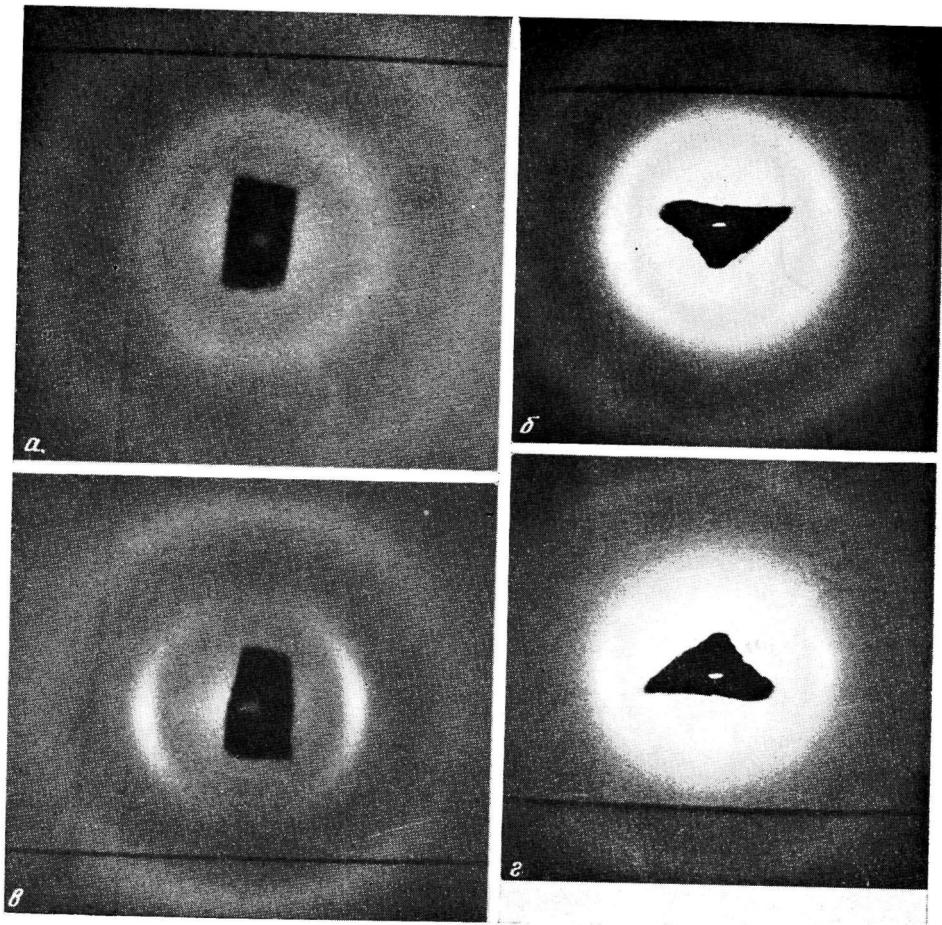


Рис. 4. Фоторентгенограммы исходного (*α*) и вытянутых образцов (*β* — *ε*) ПВТМС:  
*β* —  $\varepsilon=200\%$  при  $165^\circ$ , угол ориентации  $\psi=130^\circ$ ; *ε* —  $\varepsilon=600\%$  при  $160^\circ$ ,  $\psi=40^\circ$ ;  $\varepsilon=600\%$  при  $180^\circ$ ,  $\psi=31^\circ$

цы ПВТМС имеют гексагональную ячейку ( $a=11,2 \text{ \AA}$ ,  $c=25,4 \text{ \AA}$ ), а макромолекулы свернуты в спираль 15/4 \*.

Как следует из рентгенограмм (рис. 4, а), исходные образцы имеют структуру, типичную для аморфных полимеров, фоторентгенограмма содержит два аморфных гало, отвечающих межплоскостным расстояниям 10 и 5,3 Å. На фоторентгенограммах ориентированных образцов ПВТМС имеются широкие экваториальные рефлексы, свидетельствующие о наличии ближнего порядка в межмолекулярных расстояниях в плоскости, перпендикулярной направлению вытяжки, в то время как на меридиане наблюдается весьма слабое сгущение колец, значительно вытянутых по дебаев-

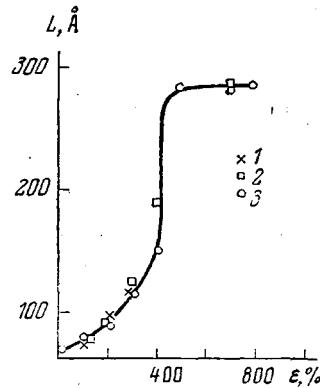
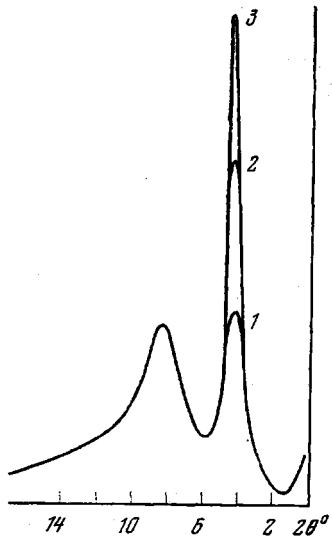


Рис. 5

Рис. 5. Дифрактограммы исходного (1) и ориентированных при 180° образцов ПВТМС на 200 (2) и 400% (3)

Рис. 6. Зависимость среднего размера упорядоченных областей в поперечном направлении  $L_h$  от степени вытяжки: 1 — 130, 2 — 160, 3 — 180°

ским кольцам, что позволяет сделать вывод об отсутствии порядка вдоль осей макромолекул и, следовательно, об отсутствии трехмерной кристаллической решетки (рис. 4, б — г). Образовавшаяся при ориентации ПВТМС структура аналогична, по-видимому, структуре нематических жидких кристаллов [11]. Отсутствие способности к кристаллизации у ПВТМС может быть связано с существованием разветвлений в макромолекулах [12]. Углы ориентации  $\psi$ , определенные из экваториальных рефлексов, свидетельствуют об увеличении степени ориентации с ростом температуры и степени вытяжки. На рис. 5 приведены дифрактограммы рентгеновского рассеяния на больших углах, из которых явно видно, что при одноосном растяжении происходит повышение интенсивности рефлекса 10 Å  $I_1$ , в то время как интенсивность рефлекса 5,3 Å  $I_2$  остается практически неизменной при любом значении  $\varepsilon$ . Средний размер упорядоченных областей в поперечном направлении  $L_h$ , определенный из ширины экваториального рефлекса 10 Å (рис. 6), увеличивается со степенью вытяжки до  $\varepsilon=450\%$  и затем от нее не зависит. При этом  $L_h$  меняется от 70 до 280 Å и не зависит от температуры и скорости вытяжки.

\* Результаты получены Ю. В. Пасечником в ИХВС АН УССР.

Таким образом, изучение рентгеновского рассеяния показывает, что при вытяжке в ПВТМС происходит укрупнение элементов надмолекулярной структуры (до  $\varepsilon=450\%$ ) и повышение степени их ориентации в направлении вытяжки (в исследованном интервале температур и степеней вытяжки).

Совокупность данных, полученных при исследовании физико-механических свойств и рентгеновского рассеяния исходных и ориентированных образцов позволяет предполагать, что, по-видимому, ПВТМС имеет структуру перепутанных цепей, характерную для многих аморфных полимеров [13–17]. Наличие данной структуры в полимере может служить причи-

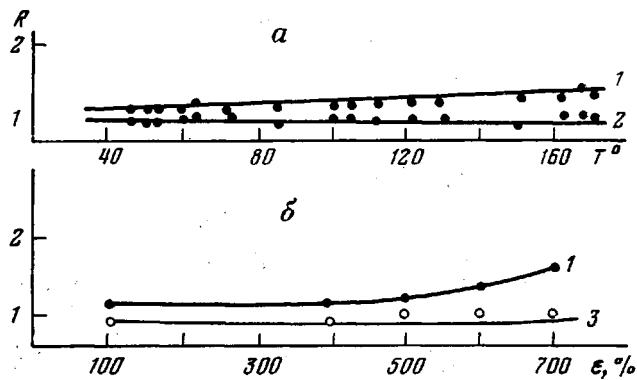


Рис. 7. Зависимость дихроичного отношения полос 1060 (1); 750 (2); 750, 840, 1250,  $\text{cm}^{-1}$  (3) от температуры (а) и степени вытяжки (б)

ной хрупкости и отсутствия большой деформируемости (всего 2–4%), обнаруженной при механических испытаниях при комнатной температуре. Рост поперечных размеров упорядоченных областей (фибрилл) в полимере, играющих роль физической сшивки, и степени их ориентации в направлении вытяжки приводит к увеличению прочности исследованных пленок ПВТМС. Повышение прочности ориентированного ПВТМС можно, по-видимому, объяснить замедлением роста трещин и уменьшением их числа по сравнению с содержанием трещин в неориентированном полимере, как, например, в ПММА [8].

Нами было изучено также влияние ориентации пленок ПВТМС на инфракрасный дихроизм полос поглощения. Дихроичное отношение полос 750 и  $840 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{Si}-\text{C}}$  в группе  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) [19] и 1250 ( $\delta_{\text{Si}}$  в группе  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) [19] близко к единице, что объясняется различной ориентацией метильных групп относительно направления вытяжки. Это отношение остается неизменным при изменении температуры и степени растяжения (рис. 7). В то же время полоса поглощения  $1060 \text{ cm}^{-1}$ , относящаяся, видимо, к скелетным колебаниям C–C в основной цепи [20], обладает параллельным дихроизмом, незначительно увеличивающимся с температурой. По-видимому, с повышением температуры напряженные полимерные цепи приобретают некоторую подвижность, что может привести к их дополнительной ориентации. Увеличение степени вытяжки приводит к росту этого отношения, начиная с  $\varepsilon=400\%$  (рис. 7, б). Полученные данные подтверждают результаты исследования механических свойств и рентгеновского рассеяния и свидетельствуют о первоначальной фибрillизации аморфной структуры ПВТМС (до  $\varepsilon=400\%$ ) и о последующей ориентации макромолекул ПВТМС в направлении вытяжки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Хотимский, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР, 1967.
2. Н. С. Наметкин, В. С. Хотимский, О. Б. Семенов, И. А. Туманова, С. Г. Дургарьян, Ю. Г. Яновский, Докл. АН СССР, 239, 886, 1978.
3. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, Москва, Ин-т физических проблем им. С. И. Бавилова, 1954.
4. Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
5. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1972, стр. 135.
6. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973, стр. 149.
7. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968.
8. G. Nielsen, Mechanical properties of polymeres, N. Y., 1962.
9. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
10. И. А. Туманова, О. Б. Семенов, Ю. Г. Яновский, В. С. Хотимский, С. Г. Дургарьян, Н. С. Наметкин, Высокомолек. соед., 8, 629, 1978.
11. И. Чистяков, Advances in liquid crystals, v. 1, N. Y., 1975, p. 143.
12. Н. С. Наметкин, О. Б. Семенов, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова, Н. М. Рукин, Докл. АН СССР, 215, 861, 1974.
13. D. Worsford, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 15, 105, 1977.
14. H. Benoit, J. Macromol. Phys., B12, 27, 1976.
15. J. Cotton, B. Farnoux, Q. Iannik, J. Mons, C. Picot, Compt. rend., C275, 175, 1972.
16. D. Ballard, G. Wignall, Europ. Polymer J., 965, 1973.
17. R. Kirste, W. Kruse, J. Schelten, Makromolek. Chem., 162, 299, 1972.
18. М. М. Гудимов, Б. В. Перов, Б. С. Осинкина, Докл. АН СССР, 185, 349, 1969.
19. Н. С. Наметкин, В. С. Хотимский, С. Г. Дургарьян, Докл. АН СССР, 166, 1118, 1966.
20. Л. Л. Белами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

## THE STUDY OF PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF FILMS MADE FROM POLYVINYLTRIMETHYLSILANE

Tumanova I. A., Korolev Yu. M., Semenov O. B.,  
Khodzhayeva V. L., Nametkin N. S.

### Summary

Within wide range of temperatures and stretching ratios the physicomechanical properties and X-ray scattering of initial and oriented polyvinyltrimethylsilane specimens have been studied. It was shown that the polymer has an amorphous structure. One-axial stretching does not lead to crystallization even at temperatures close to  $T_g$ . As a result of the stretching, a fibrillation of the amorphous structure takes place as well as the decrease of orientation degree of macromolecules along the direction of stretching. The latter results in the growing strength of the polyvinyltrimethylsilane films.