

УДК 541.64:536.7

**О ПРОЦЕССЕ СТЕКЛОВАНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ  
ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

*Егоров Е. А., Ниженков В. В.*

Исследованы особенности стеклования аморфных прослоек ориентированных гибкоцепных полимеров. Застеклованными считали микрообласти, цепи которых не участвуют в среднемасштабном сегментальном (микроброуновском) движении. Для наблюдения за жесткостью цепей использовали метод ЯМР. Сделан вывод, что широкое распределение температур стеклования аморфных областей обусловлено энтропийным фактором, связанным с разнодлинностью проходных цепей. Обсуждается связь стеклования с функцией распределения проходных цепей по дли нам. Сопоставлены температурное стеклование и механическое, вызванное действием растягивающей силы.

До недавнего времени процесс стеклования вызывал споры: является он кинетическим [1] или же термодинамическим фазовым переходом второго рода [2]. Сейчас можно считать общепризнанным рассмотрение стеклования с кинетической точки зрения как процесса, определяемого изменением молекулярной подвижности, но с той особенностью, что существует некоторая температура  $T_2$ , связанная с термодинамическими эффектами, ниже которой при любых временах воздействия аморфное тело является твердым, стеклообразным.  $T_2$  значительно ниже температуры стеклования [3, 4].

Полимерные тела выше температуры стеклования находятся в высокоэластическом состоянии, для которого характерно среднемасштабное сегментальное (микроброуновское) движение в цепях. Стеклование будем определять как процесс, связанный с торможением именно этого типа молекулярного движения.

Цель настоящей работы — исследование процесса стеклования некристаллических микрообластей в ориентированных гибкоцепных частично-кристаллических полимерах. Особенностью этих объектов является сильная анизотропия, односторонняя ориентация отрезков макромолекул, находящихся в распрямленном состоянии, далеком от термодинамически равновесного для свободной цепи. Термин «аморфные» к ним может быть применен лишь условно. Для частично-кристаллических ориентированных полимеров наблюдается очень широкое (по сравнению с аморфными) распределение температур стеклования [5], захватывающее многие десятки градусов, что, по-видимому, связано со структурой. Стеклование, т. е. торможение сегментальной подвижности, может произойти вследствие влияния различных факторов. Рассмотрим действие двух факторов: понижения температуры (температурное стеклование) и растягивающей механической нагрузки (механическое стеклование). Будем придерживаться точки зрения, что тело (или микрообласти) является твердым независимо от того, по какой причине произошло стеклование [6].

В работе исследовали следующие ориентированные полимеры: поликаапронид (ПКА), ПЭТФ, ПП, ПВС в виде волокон или пленок. Наиболее удобным для работы оказался ПКА (по причинам, обсуждавшимся ранее [7]). Для него и будут приведены основные экспериментальные данные. Основным методом исследования был выбран ЯМР широких линий.

Результаты изучения механического стеклования методом ЯМР обсуждались ранее [7—9]. Микрообласти, находящиеся в высокоэластическом состоянии, дают вклад в узкую компоненту ЯМР-спектра. За широкую компоненту ответственны застеклованные участки, а также кристаллиты. Доля узкой компоненты в ЯМР-спектре («подвижная фракция»  $c_m$ ) равна весовой доле незастеклованных областей [10]. ЯМР — высокочастотный метод, реагирующий на движение, происходящее с харак-

теристическим временем  $\tau_c \leq 10^{-4}$  с. С этим временным критерием и будем подходить к процессу стеклования. Для того чтобы проявилась кинетическая гибкость макромолекул при внешнем воздействии на полимер, время этого воздействия должно быть существенно больше, чем  $\tau_c$ , необходим «запас кинетической гибкости». Об этом свидетельствует совпадение температурных интервалов, в которых менялись молекулярная подвижность, зарегистрированная ЯМР, и деформируемость при медленном воздействии [11].

В длинноцепочечных молекулах, особенно ориентированных, перемещение звеньев при микроброуновском движении не всегда является изотропно хаотическим, что может быть исследовано методом ЯМР [12, 13]. Однако в настоящей работе анизотропия сегментального движения не изучалась. Это не должно сказаться на ре-

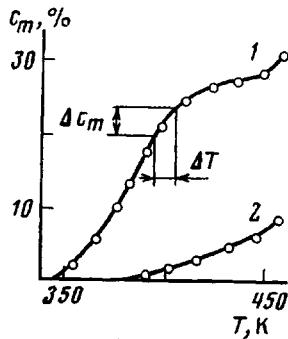


Рис. 1

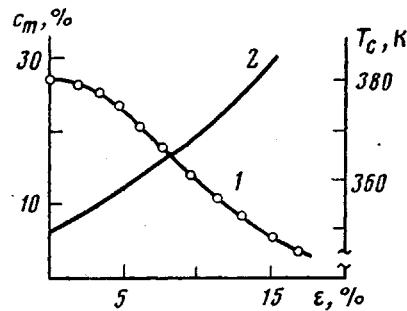


Рис. 2

Рис. 1. Изменение доли незастеклованных областей в зависимости от температуры для ПКА: 1 – исходный образец, 2 – квазиупругий растянутый на 15%

Рис. 2. Механическое стеклование ПКА: 1 – уменьшение доли незастеклованных областей при растяжении образца, 2 – увеличение макроскопической температуры стеклования  $T_c$  при растяжении ( $\varepsilon$  – квазиупругая деформация)

зультатах и выводах, так как в опытах не менялась ориентация образцов относительно магнитного поля (ось ориентации полимеров была всегда перпендикулярна магнитному полю). При выделении узкой компоненты предполагалось, что спектр двухкомпонентный и что движение, ответственное за узкую компоненту, усредняет локальные магнитные поля по крайней мере сильнее, чем вращение звеньев вокруг фиксированных в пространстве осей [14].

На рис. 1 приведены графики изменения подвижной фракции с температурой для ненагруженных и квазиупругорастянутых внешней силой на 15% кордных волокон ПКА (степень вытяжки  $\lambda=5,2$ ). Для ненагруженного образца при температуре ниже 350К узкая компонента в ЯМР-спектре отсутствует – все аморфные области застеклованы. Вблизи 350К в спектре появляется узкая компонента, свидетельствующая о начале микроброуновского движения. Для частично-кристаллических полимеров эта температура обычно с учетом временного фактора метода и принимается за температуру стеклования  $T_c$ . Но, как видно, при  $T_c$  расстекловывается лишь малая доля аморфных областей. Расстекловывание продолжается при повышении температуры, и только вблизи 420К все аморфные области переходят в высокоэластическое состояние и выполняется соотношение  $c_m \approx 1 - \kappa$ , где  $\kappa \approx 0,7$  – степень кристалличности, определенная методом рентгеновской дифракции. Рост  $c_m$ , наблюдаемый выше 445К, связан с началом разрушения кристаллитов [15]. Следовательно, истинная локальная температура стеклования распределена для ПКА в интервале 350–420К. Аналогичное явление можно наблюдать и для других полимеров: для ПЭТФ этот интервал 395–465, для ПП – 280–350, для ПВС – 420–470К. Таким образом, расстекловывание, т. е. переход микрообластей из стеклообразного в высокоэластическое состояние, следует характеризовать двумя температурными параметрами – макроскопической температурой стеклования  $T_c$  и истинной локальной температурой стеклования, определяемой из следующего условия: если при повышении температуры на  $\Delta T$  (рис. 1) подвижная фракция увеличилась на  $\Delta c_m$ , то это означает, что для доли аморфных областей, равной  $\Delta c_m$ , локальная температура стеклования лежит в интервале  $T - \Delta T$ .

Растяжение образцов (будем характеризовать его величиной квазиупругой деформации  $\varepsilon$ ) также оказывает стеклющее действие. Макроскопическая температура стеклования увеличивается с ростом  $\varepsilon$  (рис. 2, кривая 2). При фиксированной температуре выше  $T_c$  доля расстеклованных аморфных участков уменьшается с ростом деформации — наступает механическое стеклование (рис. 2, кривая 1). Механические эффекты обратимы: после снятия нагрузки и сокращения образца молекулярная подвижность восстанавливается.

Очевидно, что при температурах выше  $T_c$  полимер может быть еще частично застеклованным. Величина  $c_m$  характеризует агрегатное состояние аморфных областей более избирательно, чем макроскопическая температура стеклования  $T_c$ .

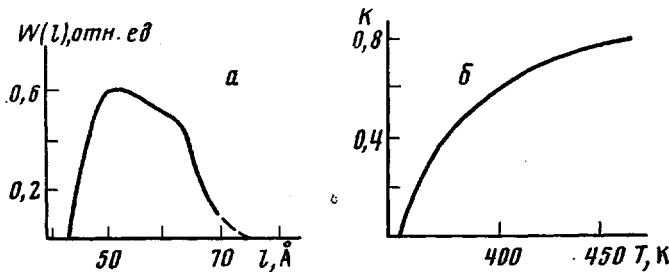


Рис. 3. Функция распределения проходных цепей ПКА по длинам (а), температурная зависимость критической распрямленности цепей (результат расчета) (б)

В работах [8, 9] были исследованы основные закономерности механического стеклования при фиксированных температурах. Сделан вывод, что торможение сегментального движения в основном определяется внутримолекулярным фактором — уменьшением набора конформаций цепей, а не усилением межмолекулярных взаимодействий. При описании этого эффекта проходные цепи в первом приближении можно считать изолированными. Была рассмотрена динамика отдельной цепи, растягиваемой за концы. Показано, что торможение сегментального движения происходит в узком интервале деформаций (несколько %), шириной которого в дальнейшем пренебрегали. Считали, что если распрямленность цепи  $p=h/l$  ( $l$  — длина цепи,  $h$  — расстояние между концами) меньше критической величины  $K$ , то все звенья участвуют в сегментальном движении, при достижении условия  $p=K$  вся цепь переходит в жесткое состояние. Постепенное (а не резкое) уменьшение  $c_m$  при растяжении связывалось с наличием распределения проходных цепей по длинам: сначала становились жесткими наиболее короткие цепи, а затем все более длинные. Был предложен способ определения разнодлинности проходных цепей по экспериментальным зависимостям  $c_m(\varepsilon)$ . Для фибрillлярной модели строения ориентированного полимера (большие периоды монодисперсны, межфибрillлярные прослойки отсутствуют) такая функция  $W(l)$  была найдена в явном виде (рис. 3). В более общем случае надмолекулярного строения полимера найденной таким образом функции распределения может быть придан смысл некоторой эффективной характеристики аморфных областей, с помощью которой можно описывать механические свойства полимера [9].

В настоящем сообщении попытаемся доказать, что широкое распределение локальных температур стеклования в ориентированном полимере может также быть объяснено разнодлинностью проходных цепей.

Как и в работе [9], для доли расстеклованных областей запишем выражение

$$c_m(\varepsilon, T) = N \int_{l_{kp}}^{\infty} l W(l) dl, \quad (1)$$

где  $N$  — нормирующий множитель,  $l_{kp}$  — критическая длина цепи, соответ-

ствующая переходу от гибкого к жесткому состоянию.  $I_{kp}=h(\varepsilon)/K(T)$  определяет деформационную и температурную зависимости в формуле (1).

Зависимость  $h(\varepsilon)$  и связь макро- и микродеформаций хорошо изучены [16], функция  $K(T)$  неизвестна. Можно лишь указать пределы изменения  $K$ . При температурах ниже  $T_c$  при любой распрямленности цепи являются жесткими, отсюда  $K=0$ . Чем выше температура, тем более распрямленные цепи могут участвовать в сегментальном движении:  $K$  растет с температурой. Для температур, при которых  $c_m \approx 1 - \kappa$ , для гибких цепей  $K$  может быть принято равным 0,75 [9]. Это следует, во-первых, из сопоставления данных ЯМР с исследованиями разрывов химических связей и деформирования больших периодов [17, 18]. Очевидно, что в первую очередь рвутся наиболее короткие цепи из распределения. Заметное число разорванных связей обнаруживается при микродеформации аморфных прослоек  $\sim 50\%$ . Примерно 10% связаны с упругой предразрывной деформацией химических связей. Следовательно, расстояние между концами наиболее коротких цепей увеличивается на 40% при растяжении от исходного состояния до полного распрямления, т. е. в исходном состоянии для них  $p \approx 0,75$ .

При достаточно высоких температурах, когда все аморфные области охвачены микроброуновским движением, механическое стеклование заметно при очень малых деформациях (1–3%). Это должно означать, что наиболее короткие цепи находятся вблизи критического состояния и теряют гибкость при небольшом дополнительном увеличении расстояния между концами. В таком случае  $K$  действительно близко к 0,75. Во-вторых, та же величина  $K$  получается из сравнения данных ЯМР с теоретическими расчетами. Второй момент узкой компоненты составляет 1–2 Гс<sup>2</sup>. Согласно работе [19], второй момент спектра от растягиваемой цепи достигает такой величины, а при дальнейшем растяжении резко возрастает при  $p \approx 0,7–0,8$ .

Ясно, однако, что для использования формулы (1) мало знать пределы изменения, необходимо знать всю температурную зависимость критической распрямленности цепей  $K(T)$ .

**Расчет зависимости  $K(T)$ .** Рассмотрим гибкую цепь с закрепленными концами. Растяжение препятствует микроброуновскому движению. Будем, следуя работе [20], считать, что работа внешней силы по растяжению цепей увеличивает барьер свободной энергии, препятствующий поворотно-изомерным переходам. Полную свободную энергию запишем в виде суммы

$$F = F_0 + F_f, \quad (2)$$

где  $F_0$  – свободная энергия, соответствующая нерастянутой цепи,  $F_f$  – добавка, численно равная работе, совершенной внешней силой в пределах активационной длины (аналог активационного объема). Очевидно, нет смысла за активационную длину принимать всю длину цепи, наиболее логично принять ее равной длине кинетического сегмента, так как за пределами сегмента теряется корреляция микроброуновского движения

$$F_f = \int_0^{h_s} f(h_s, l_s) dh_s, \quad (3)$$

где  $f$  – средняя энтропийная сила, действующая на концы сегмента, равная растягивающей силе,  $l_s$  и  $h_s$  – длина сегмента и расстояние между его концами соответственно.

При вычислении энтропийной силы воспользуемся ланжевеновским приближением для свободносочлененной цепи [21]. Как приближение это допустимо [22]. Будем полагать, что средняя распрямленность каждого сегмента  $h_s/l_s$  равна распрямленности всей цепи  $p$ . Тогда

$$F_f = kT \frac{l_s}{b} \int_0^{h_s/l_s} L^{-1} \left( \frac{h_s}{l_s} \right) d \left( \frac{h_s}{l_s} \right) = kT \frac{l_s}{b} \int_0^p L^{-1}(p) dp, \quad (4)$$

где  $L^{-1}$  — функция, обратная функции Ланжевена,  $b$  — длина звена свободносочлененной цепи, эквивалентной сегменту,  $k$  — постоянная Больцмана.

Выражение для частоты корреляции сегментального движения в зависимости от распрымленности цепи запишется в виде

$$v_c = \frac{1}{\tau_c} = v_0 \exp \left( -\frac{F}{kT} \right) = v_0 \exp \left( \frac{S}{k} - \frac{E}{kT} \right) \exp \left( -\frac{l_s}{b} \int_0^p L^{-1}(p) dp \right), \quad (5)$$

так как  $F_0 = E - TS$ , где  $S$  — энтропия, а  $E$  — энергия активации сегментального движения. Как оказалось, последняя (определялась из данных ЯМР по методу [23]) не меняется при растяжении полимера. Для ПКА  $E=96$  кДж/моль.

Критической распрымленности  $p=K$  соответствует условие

$$v_c(p) |_{p=K} = v_{\text{эксп}},$$

где  $v_{\text{эксп}}$  — частота, характерная для примененного экспериментального метода. Для ЯМР  $v_{\text{эксп}} \approx 10^4$  с<sup>-1</sup>. Приравнивая этой величине правую часть уравнения (5), получим выражение, описывающее температурную зависимость критической распрымленности. Зависимость  $K(T)$  для ПКА, рассчитанная по точкам, приведена на рис. 3, б. При расчете принимали  $E=96$  кДж/моль,  $b$  равным длине двух С—С-связей,  $l_s=2$  нм (эта величина оценена в опытах со спицами волокнами ПКА) и налагали граничное условие:  $K(425\text{K})=0,75$ . Существенно повысить точность расчета  $K(T)$  можно, если вместо ланжевеновского приближения использовать более точное решение при нахождении энтропийной силы, как это сделано, например, в работе [22].

Теперь, используя данные рис. 3, можно по формуле (1) рассчитать температурную зависимость  $c_m$ . Если расчетная и экспериментальная зависимости окажутся близкими, то это будет свидетельствовать в пользу высказанного выше предположения о связи между широким распределением температур стеклования некристаллических ориентированных областей и разнодлинностью проходных цепей. На рис. 4 точками представлены результаты расчета, сплошной линией — экспериментальные данные, перенесенные с рис. 1. Как видно, совпадение достаточно хорошее. Следовательно, уравнение (1) может быть использовано для описания как механического, так и температурного стеклования ориентированных гибкоцепных систем. В таком случае графику рис. 3, б следует придавать смысл диаграммы состояния: высокогибкому состоянию соответствует область на координатной плоскости, ограниченная кривой сверху и слева, стеклообразному — область над кривой. Перевод цепей из одного состояния в другое может осуществляться перемещением по любой оси.

Не должно казаться парадоксальным, что при обсуждении стеклования речь идет о внутримолекулярном механизме и термин «стеклование» применен к отдельным, квазизолированным цепям. Это отражает специфику ориентированных гибкоцепных полимеров: энтропийные силы могут создавать большие препятствия микроброуновскому движению, чем межмолекулярное взаимодействие<sup>1</sup>.

В соответствии с формулой (1) функция распределения по длинам может быть найдена также и при анализе результатов температурного

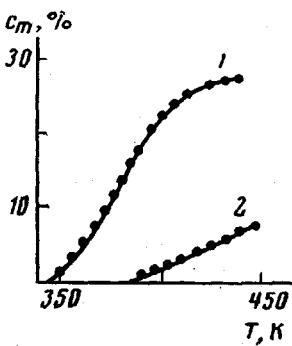


Рис. 4. Сравнение расчетных (точки) и экспериментальных зависимостей  $c_m(T)$  (сплошные линии):  $\epsilon=0$  (1) и 15% (2)

<sup>1</sup> Межмолекулярное взаимодействие в изложенном подходе к стеклованию в невывном виде учитывалось: оно влияет на величину  $E$  и на температуру, при которой  $K$  было принято равным 0,75. Кроме того, наличие кристаллитов, не дающих проходным цепям «рассыпаться», — это тоже результат межмолекулярного взаимодействия.

стеклования. Выполнив преобразования, подобные сделанным в работе [9], получим

$$W(l) = \frac{K^*(T)}{Nh^2} \cdot \left( \frac{dK}{dT} \right)^{-1} \cdot \frac{dc_m(T)}{dT}, \quad (6)$$

но точность в этом случае будет значительно ниже, чем при использовании механического стеклования, так как в выражение (6) входит производная от довольно приближенно рассчитанной зависимости  $K(T)$ .

В заключение — замечание методического характера. Основные соотношения в работе были получены для идеализированной фибрillлярной модели строения ориентированного полимера. Есть основания полагать, что ПКА достаточно хорошо удовлетворяет этой модели. В случае же более сложного строения (сильная полидисперсность больших периодов, наличие межфибрillлярных цепей и т. д.) функции распределения  $W(l)$ , формально полученные по предложенному методу из зависимостей  $c_m(\varepsilon)$  и  $c_m(T)$ , должны отличаться. Это различие, принципиально предсказуемое, может быть использовано для уточнения строения аморфных областей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: АН СССР, 1959, 446 с.
2. Gibbs J. H., Di Marzio E. A. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, № 2, p. 373.
3. Adam G., Gibbs J. H. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, № 1, p. 139.
4. Баргешев Г. М., Никольский В. Г. В кн.: Энциклопедия полимеров, т. 3. М.: Советская энциклопедия, 1977, с. 489.
5. Каргин В. А., Андрианова Г. П., Кардаш Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 1, с. 267.
6. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967, 232 с.
7. Егоров Е. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1958, 192 с.
8. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Куксенко В. С. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 7, с. 2184.
9. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Куксенко В. С. В кн.: Структура и свойства полимерных материалов. Рига: Зиннатне, 1979, с. 144.
10. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс. М.: Химия, 1966, 340 с.
11. Егоров Е. А., Песчанская Н. Н., Степанов В. А. Физика твердого тела, 1969, т. 11, № 5, с. 1326.
12. Федотов В. Д., Чернов В. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 3, с. 216.
13. Федотов В. Д., Абдрашитова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 624.
14. Егоров Е. А., Жиженков В. В. Физика твердого тела, 1966, т. 8, № 12, с. 3583.
15. Гафуров У. Г., Новак И. И. Ж. прикл. спектроскопии, 1971, т. 15, № 3, с. 691.
16. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. Л.: Наука, 1974. 560 с.
17. Пахомов П. М., Шерматов М., Корсуков В. Е., Куксенко В. С. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 132.
18. Корсуков В. Е., Новак И. И., Пахомов П. М. В кн.: Структура и свойства полимерных материалов. Рига: Зиннатне, 1979, с. 193.
19. Schmedding P., Zachmann H. G. Colloid and Polymer Sci., 1975, v. 253, № 7, p. 527.
20. McMahon P. E. J. Polymer Sci. A-2, 1966, v. 4, № 3, p. 501.
21. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 240 с.
22. Токолкараев В. А., Руднев Е. Н., Ошмян В. Г., Берлин А. А., Олейник Э. Ф., Прут Э. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1013.
23. Hendrikson J. H., Bray P. J. J. Magn. Res., 1973, v. 9, № 3, p. 341.

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

Поступила в редакцию  
18.VIII.1980

#### ON THE GLASS TRANSITION PROCESS OF ORIENTED FLEXIBLE POLYMERS

*Yegorov Ye. A., Zhizhenkov V. V.*

*Summary*

The features of glass transition of amorphous layers of oriented flexible polymers have been studied. The micro-regions containing chains non-participating in mean-scale segmental (micro-Brownian) motion were considered as glassy ones. The chains rigidity was observed by NMR method. It is concluded that the wide glass transition temperatures distribution is due to the entropy factor related with various length of tie chains. The relation between glass transition and the function of length distribution of tie chains discussed. The temperature glass transition is compared with mechanical under the action of stretching force.