

УДК 541.64:539.3

ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ  
ГИБКО- И ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ*Пахомов П. М., Шаблыгин М. В.*

В полимерах различной жесткости с помощью метода ИК-спектроскопии изучены молекулярные процессы, происходящие при ориентационном вытягивании. Было показано, что эффективность ориентационного упрочнения зависит от жесткости макромолекул. Процесс ориентационного упрочнения как гибкоцепных, так и жесткоцепных полимеров всякий раз прекращается из-за возникновения деструкционных явлений.

Повышение физико-механических свойств полимерных волокон и пленок обычно достигается путем ориентационного вытягивания. С помощью этого технологического приема удается в несколько раз повысить прочность материалов как для гибкоцепных, так и для жесткоцепных полимеров. Несмотря на значительные различия при растяжении в поведении макромолекул разной жесткости, можно выделить два основных способа получения ориентированных полимерных структур. Эти способы характерны для гибкоцепных и жесткоцепных полимеров при трансформации их макромолекул из изотропного в анизотропное состояние. В первом случае (способ ориентационного вытягивания) подразумевается постепенное выпрямление молекулярных цепей и их ориентация вдоль направления вытяжки под воздействием внешнего механического поля. Во втором случае (способ ориентационной кристаллизации) переход к анизотропной структуре осуществляется за счет минимизации свободной энергии в процессах упорядочения жидкого или жидкокристаллического состояния. Для первого случая процессы молекулярных перестроек осуществляются обычно выше температуры стеклования данного полимерного вещества, которая тем выше, чем выше жесткость его молекулярных цепей. Во втором случае для гибкоцепных полимеров образование кристаллитов на выпрямленных цепях (КВЦ) достигается далеко не во всех технологических приемах, поскольку формирование кристаллитов на складчатых цепях (КСЦ) более предпочтительно по термодинамическим соображениям. Напротив, повышение жесткости макромолекул выше определенного уровня дает им возможность перейти в термодинамически устойчивое упорядоченное состояние с ориентационным порядком [1].

В настоящей работе будет рассмотрен способ ориентационного вытягивания жесткоцепных и гибкоцепных полимеров, совместное исследование которых до настоящего времени практически не проводилось. Задача данной работы — изучение на молекулярном уровне ориентационной вытяжки полимеров с различной жесткостью цепи.

В качестве основных объектов исследования были выбраны полимеры с различной гибкостью цепи ПЭ высокой плотности (ПЭВП) с  $M_w=5 \cdot 10^4$ , поликарбонат (ПКА) с  $M_w=2 \cdot 10^4$ , ПЭТФ с  $M_w=2,5 \cdot 10^4$ , полиметафениленизофталамид (ПФИА) с  $M_w=2,2 \cdot 10^4$  и полиамидбензимидазол (ПА) с  $M_w=1,8 \cdot 10^4$ . Кроме того, в ряде случаев использовали и такие полимеры, как ПП, ПВХ, ПАН и полипарафенилентерефталамид (ПФТА). Образцы исследовали в виде волокон и пленок. Ориентационное вытягивание волокон и пленок проводили на лабораторном стенде выше температуры стеклования исследуемого полимера. Прочность получаемых образцов определяли на разрывной машине «Инстрон» по стандартной методике С помощью метода поляризационной ИК-спектроскопии наблюдали за конформационным состоянием, ориентацией цепей и числом молекулярных разрывов в полимерах при их ориентационной вытяжке [2, 3]. Ориентацию молекулярных цепей характеризовали величиной  $(R-1)/(R+2)$ , либо фактором ориентации  $F$ , которые связаны между

**Отнесение ИК-полос поглощения исследуемых полимеров**

Полимер	$\nu, \text{см}^{-1}$	Тип колебания	Фаза	Конформация	Поляризация
ПЭ	720	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	Аморфная, кристаллическая	$-T_m-, m=2-7$	$\sigma$
	730	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	Кристаллическая	$-T_m-, m \geq 7$	$\sigma$
	1350	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	Аморфная	$-T_m-, m \geq 7$ $-GG-$	$\pi$
ПЭТФ	845	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	Аморфная, кристаллическая	$-T-$	$\pi$
	900	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	Аморфная	$-G-$	$\sigma$
ПКА	930	Амид IV	Кристаллическая	$-T-$	$\pi$
	980	Амид IV	Аморфная	$-G-$	$\sigma$
ПФИА	935	Амид + $\delta(\text{CH})_{\text{бенз}}$	Кристаллическая	$-T-$	$\pi$
ПА	3295	$\nu(\text{NH})$	Аморфная, кристаллическая	$-T-(\text{CONH})$	$\sigma$

*Примечание.* Молекулярные разрывы измерялись по колебаниям концевых групп для всех полимеров на частотах  $\nu_{\text{C=O}} = 1718$  и  $1740 \text{ см}^{-1}$ .

собой следующим соотношением [4]:

$$\frac{R-1}{R+2} = \left( \frac{3 \overline{\cos^2 \theta - 1}}{2} \right) \cdot \left( \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \right) = F \left( \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \right), \quad (1)$$

где  $R$  – ИК-дихроизм,  $\theta$  – угол между осью ориентации и осью цепи,  $\alpha$  – угол между осью цепи и направлением момента перехода. ИК-спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах DS-403G и UR-20. В таблице приведены анализируемые ИК-полосы поглощения полимеров и их отнесение на основе работы [5] и наших исследований.

На рис. 1 представлено изменение величины  $(R-1)/(R+2)$  для полимеров с различной гибкостью цепи в зависимости от кратности вытягивания при разных температурах вытягивания  $T_{\text{выт}}$ . Видно, что для гибкоцепного ПЭ фактор ориентации цепей, расположенных в кристаллической области, достигает своего предела при больших  $\lambda$  по сравнению с более жесткоцепными полимерами типа ПА и ПКА. Аналогичную ситуацию наблюдали и для цепей, расположенных в аморфных областях. Следовательно, можно заключить, что среднемолекулярная ориентация цепей в жесткоцепных полимерах при одном и том же значении  $\lambda$  выше, чем в гибкоцепных полимерах. Из модели Кратки [6], описывающей ориентационное поведение полимера с жесткими стержнеобразными цепями, вытекает, что цепи достигают своей максимальной ориентации уже при кратности  $\lambda \approx 3$ . Экспериментальные данные также подтверждают, что в жесткоцепных полимерах при  $\lambda=3$  имеет место высокая ориентация цепей. Таким образом, можно заключить, что в жесткоцепных полимерах, где возможность конформационных перестроек существенно ограничена, удлинение образца при вытягивании происходит преимущественно в результате ориентации жестких молекулярных цепей как целого. Если для гибкоцепных полимеров поворотно-изомерные фрагменты имеют длину в несколько ангстрем, то для полимеров полужесткоцепного класса (полиоксидаэзол, полисульфонамид и т. д.) величина самостоятельного и недеформируемого фрагмента достигает нескольких десятков ангстрем. Для полимеров с большой жесткостью (гидразиды и некоторые ароматические полиамиды) размер этих фрагментов составляет сотни ангстрем. Процесс деформации таких систем также сводится к уменьшению содержания свернутых конформаций и увеличению выпрямленных форм, размер и концентрация которых зависят от жесткости молекулярных цепей. При этом чем выше жесткость цепи полимера, тем больше размер поворотного фрагмента и меньше концентрация свернутых изомеров.

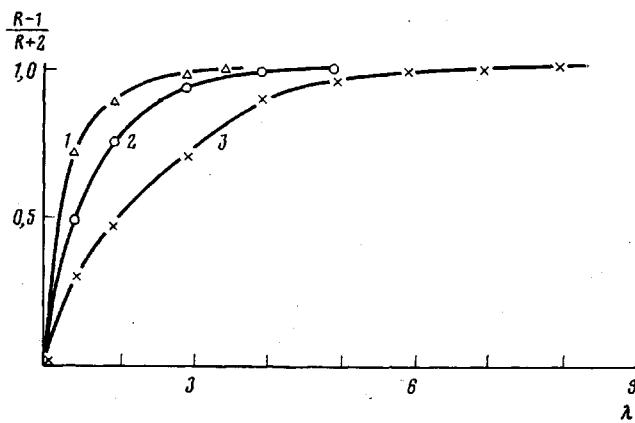


Рис. 1. Изменение ориентации молекулярных сегментов при ориентационном вытягивании ПА ( $3295 \text{ см}^{-1}$ ) (1), ПКА ( $930 \text{ см}^{-1}$ ) (2), ПЭ ( $730 \text{ см}^{-1}$ ) (3) при  $T_{\text{выт}} = 380$  (1),  $180$  (2) и  $20^\circ$  (3)

Обратимся к рис. 2, на котором представлено изменение относительного содержания выпрямленных транс-изомеров  $T$  и свернутых гош-изомеров  $G$  в зависимости от кратности вытяжки для полимеров с различной гибкостью цепи в блочном состоянии. Видно, что по мере повышения жесткости полимерной молекулы (активационный барьер конформационных переходов при этом растет [7]) конформационные переходы осуществляются более интенсивно; т. е. при достижении одной и той же кратности вытяжки в более жесткоцепных полимерах происходит и большее количество конформационных переходов. Полученный результат согласуется с поворотно-изомерной теорией растяжения полимерных цепей. Так, в работе [8] для каучукоподобных полимеров между относительным содержанием свернутых изомеров и кратностью вытяживания была установлена следующая связь:

$$\frac{D_0 - D}{D_0} = A \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right), \quad (2)$$

где параметр  $A$  зависит от гибкости цепи (чем выше гибкость цепи, тем меньше величина  $A$ ),  $D_0$  и  $D$  — начальная и текущая оптические плотности ИК-полос поглощения, характеризующие содержание свернутых изомеров.

Если провести экстраполяцию относительного содержания изомеров на рис. 2 до предельных значений (соответственно  $(D - D_0)/D_0 = 1$  для  $T$ -изомеров и  $(D - D_0)/D_0 = -1$  для  $G$ -изомеров), то оказывается, что в ПЭ этот предел достигается при  $\lambda = 15-30$ , в ПЭТФ и ПКА при  $\lambda = 7$ , а в ПФИА при  $\lambda = 5$ . Именно при этих кратностях вытяжки в рассматриваемых полимерах должно происходить полное выпрямление цепей при условии, что отсутствует их взаимное проскальзывание. Полученный результат нашел подтверждение в работе [9], в которой показано, что при  $\lambda = 30$  в ПЭ достигается высокое содержание выпрямленных цепей.

Однако на практике при ориентационной вытяжке, особенно гибкоцепных и полужесткоцепных полимеров, если не прибегать к специальным ухищрениям, трудно достичь предельных кратностей вытяживания, а следовательно, полного распрямления цепей. Связано это с тем, что одновременно с конформационными переходами и ориентацией цепей при вытяживании в полимере развивается деструкционный процесс [3]. Накопление определенной концентрации молекулярных разрывов в полимере приводит к прекращению ориентационного упрочнения образца и к его макроразрыву. Разрывы макромолекул происходят в первую очередь в результате возникающих на них перенапряжений из-за неравномерного распределения цепей по длинам [10]. Изучение накопления молекулярных разрывов при ориентационном вытягивании в полимерах с различной жесткостью цепи показывает (рис. 3), что в жесткоцепных полимерах

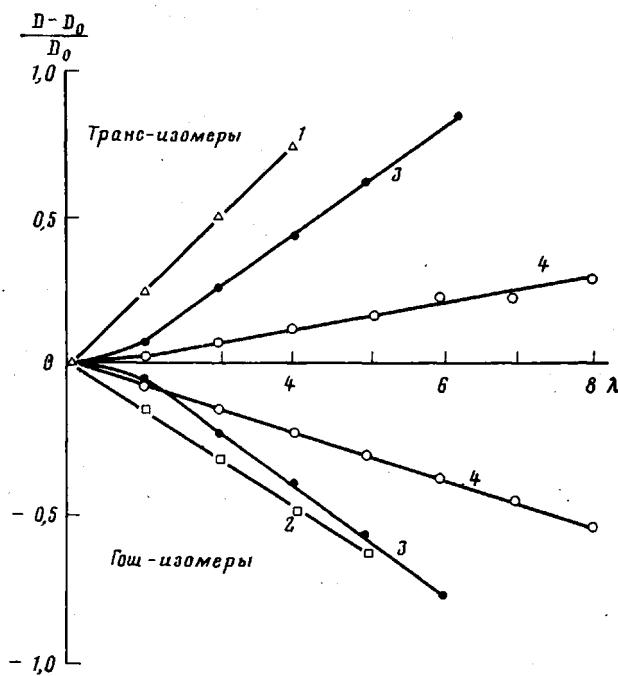


Рис. 2. Изменение относительного содержания свернутых  $G$  и вытянутых  $T$  изомеров при вытягивании ПФИА ( $935 \text{ см}^{-1}$ ) (1), ПКА ( $980 \text{ см}^{-1}$ ) (2), ПЭТФ ( $900$  и  $845 \text{ см}^{-1}$ ) (3), ПЭ ( $720$  и  $1350 \text{ см}^{-1}$ ) (4) при  $T_{\text{выт}}=280$  (1),  $180$  (2),  $100$  (3) и  $20^\circ$  (4)

макроразрыв образца наступает при меньших кратностях вытягивания  $\lambda_t$ , чем в гибкоцепных полимерах. При этом в жесткоцепных полимерах величина  $\lambda_t$ , при которой наступает разрыв образца, незначительно отличается от теоретически достижимой кратности вытягивания  $\lambda_c$ . В то же время в гибкоцепных полимерах значения  $\lambda_t$ , значительно меньше  $\lambda_c$ . Это, по-видимому, обусловлено тем, что в гибкоцепных полимерах в силу высокой свернутости цепей имеется широкое распределение цепей по длинам, приводящее к неравномерному распределению внешней нагрузки по связям. В жесткоцепных полимерах в силу обедненного конформационного набора свернутость молекул мала, поэтому распределение цепей по длинам более узкое, а распределение нагрузки по связям более равномерное. Концентрация молекулярных разрывов, при которой наступает макроразрыв образца, для разных по жесткости полимеров лежит приблизительно в одинаковых пределах.

На основе проведенного эксперимента можно заключить, что в полимерах с большей жесткостью цепей молекулярная ориентация проходит эффективней и полней, чем в гибкоцепных полимерах. Этот результат, безусловно, должен сказаться на физико-механических свойствах волокон и пленок, получаемых методом ориентационного вытягивания. На рис. 4, а представлена зависимость максимальных значений прочности  $\sigma_{\text{макс}}$ , которые получены при максимальной кратности вытягивания  $\lambda_{\text{макс}}$  полимеров с различной жесткостью цепей. Эта зависимость имеет гиперболический характер. Для жесткоцепных полимеров при малых значениях  $\lambda_{\text{макс}}$  прочность высока, в то время как для гибкоцепных полимеров и при высоких значениях  $\lambda_{\text{макс}}$  прочность сравнительно низка. Рис. 4, б отражает связь между прочностью полимеров  $\sigma_{\text{макс}}$  и величиной  $F/\lambda_{\text{макс}}$  ( $F$  — фактор ориентации). Эта связь имеет универсальный линейный характер. Универсальность зависимости заключается в том, что все полимеры с удовлетворительной степенью точности ложатся на прямую линию. Экстраполяция величины  $F/\lambda_{\text{макс}}$  к единице ( $F=1$ ,  $\lambda_{\text{макс}}=1$ ), что соответствует случаю полностью выпрямленных и ориентированных цепей в полимере, дает значение прочности  $\sigma=7 \text{ ГПа}$  ( $700 \text{ кг}/\text{мм}^2$ ). Предельная величина прочности

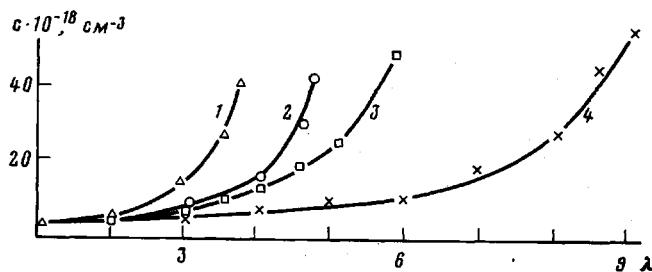


Рис. 3. Накопление молекулярных разрывов с при вытягивании ПА (1), ПФИА (2), ПКА (3), ПЭ (4). Молекулярные разрывы определяли по на-  
коплению  $C=O$  концевых группировок в области частот 1700–1800  $\text{см}^{-1}$   
[3]

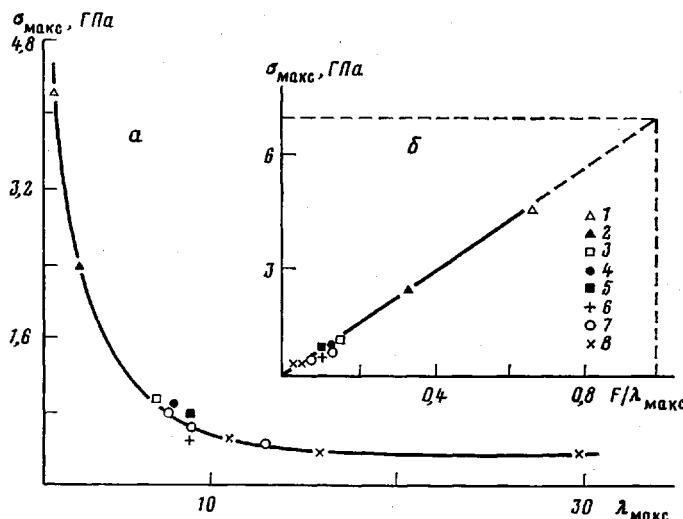


Рис. 4. Связь между максимальными значениями прочности  $\sigma_{\max}$  и крат-  
ностями вытягивания  $\lambda_{\max}$  (а) и величиной  $F/\lambda_{\max}$  (б) для полимеров ПА  
(1), ПФТА (2), ПКА (3), ПЭТФ (4), ПАН (5), ПВХ (6), ПП (7) и ПЭ (8)  
с различной жесткостью цепи

7 ГПа, которую можно получить при полной ориентации выпрямленных цепей, оказывается близкой к теоретической прочности полимера [11].

Данные рис. 4, б согласуются с экспериментальными результатами по изменению ориентации конформеров (рис. 1) и их относительного содержания (рис. 2) в зависимости от кратности вытягивания для разных по характеру жесткости полимеров. Из рис. 4, б следует, что упрочнение полимера зависит от эффективности ориентационного вытягивания. Эффективность ориентационного упрочнения жесткоцепных полимеров выше, чем гибкоцепных полимеров, так как степень свернутости молекул меньше, а степень ориентации цепей выше. Поэтому прочность жесткоцепных полимеров выше и достигается при меньших кратностях вытяжки, чем у гибкоцепных полимеров.

В работе [12] также сделана попытка установить корреляционную связь между прочностью и кратностью вытягивания жестко- и гибкоцепных полимеров. Оказалось, что при малых  $\lambda$  эта связь линейна, однако при больших  $\lambda$  для некоторых полимеров, таких, как ПЭ, наблюдали значительное отклонение от прямой, что объясняли проскальзыванием цепей в полимере. С нашей точки зрения, причина этих отклонений заключается не в проскальзывании цепей, а в некорректности описания линейной зависимостью связи прочности с  $\lambda$  в различных по жесткости полимерах. Для любого отдельного полимера его прочность пропорциональна  $\lambda$ . Связь же максимальных показателей прочности с  $\lambda$  в зависимости от типа полимера, как показали рассмотренные выше экспериментальные данные, опи-

сывается гиперболической зависимостью (рис. 4), что связано в первую очередь с различной эффективностью ориентационного процесса.

В заключение следует отметить, что высокие прочностные показатели в гибкоцепных полимерах при обычной ориентационной вытяжке получить довольно трудно, так как многие из них кристаллизуются с образованием КСЦ [13]. Это приводит к снижению числа проходных цепей и их неравномерному распределению в аморфных областях, а следовательно, к низкому значению прочности полимера. Избежать перечисленных недостатков позволяет метод ориентационной кристаллизации, пока не нашедший технологического решения. Так, образцы ПЭ, полученные этим способом [14], имели значения прочности  $\sigma=4,7$  ГПа и модуль упругости 119 ГПа, близкие к механическим свойствам жесткоцепных полимеров, иными словами, к теоретически возможным величинам.

В случае жесткоцепных полимеров часто удается повысить их прочность одной термической обработкой без ориентационного вытягивания [15]. Это связано с тем, что в жесткоцепных полимерах большое влияние на жесткость цепей и прочность полимера оказывает межмолекулярное взаимодействие, которое возрастает в результате термообработки [16]. Термообработка жесткоцепных полимеров также может вызвать самоориентацию цепей и как следствие увеличение прочности [17].

С целью достижения высоких прочностей в жесткоцепных полимерах ориентацию цепей часто осуществляют в растворе полимера, а не в блочном состоянии. Ориентационное же вытягивание блочных жесткоцепных полимеров проводится при температурах расстекловывания ( $300^\circ$  и выше). При столь высоких температурах интенсивно протекает деструкция полимера. Для высокой ориентации цепей в растворе жесткоцепного полимера достаточно малых сдвиговых напряжений в силу значительной степени выпрямленности цепей. В результате этого интенсивность деструкции резко снижается. Получаемые таким способом волокна имеют прочностные и упругие характеристики, близкие к теоретически возможным [11, 18] (наиболее простой вариант ориентационной кристаллизации).

Итак, в работе показано, что упрочнение как гибкоцепных, так и жесткоцепных полимеров связано с выпрямлением свернутых молекул и ориентацией макроцепей на направление вытягивания. Эффективность ориентационного упрочнения выше в жесткоцепных полимерах, так как в них молекулы уже в значительной степени выпрямлены. Процесс ориентационного упрочнения прекращается вследствие развития деструкционных явлений. При упрочнении полимеров безусловно должны учитываться происходящие в них ориентационные и деструкционные явления. Поиск перспективного способа упрочнения, особенно в случае гибкоцепных полимеров, является важнейшей задачей физики и механики полимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Пахомов П. М., Новак И. И., Корсуков В. Е. Макро- и микродеформация гибкоцепных волокон. Препринты II Международного симпозиума по химическим волокнам, 1977, т. 1, с. 43.
3. Пахомов П. М., Пантаев В. А., Шаблыгин М. В. Химич. волокна, 1979, № 2, с. 32.
4. Новак И. И., Веттергрен В. И. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 706.
5. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
6. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир, 1966, с. 291.
7. Пахомов П. М., Новак И. И., Шаблыгин М. В., Алешина Н. А. Ж. прикл. спектроскопии, 1978, т. 28, вып. 2, с. 319.
8. Птицын О. Б. Физика твердого тела, 1959, т. 1, вып. 3, с. 923.
9. Gibson A. G., Davies G. R., Ward J. M. Polymer, 1978, v. 19, p. 683.
10. Чевычелов А. Д. Механика полимеров, 1967, № 1, с. 8; Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
11. Котон М. М., Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. Докл. АН ССР, 1976, т. 230, № 5, с. 111; Марихин В. А., Мясников Л. П., Новак И. И., Сучков В. А., Тухватуллина М. Ш. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 11, с. 2457.
12. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Фролова И. Л. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 5, с. 333.

13. Мандельберн Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966, с. 301.
14. Smook J., Torfs J. C., Van Mullen P. E., Pennines A. J. Polymer Bull., 1980, v. 2, № 5, p. 293.
15. Лиговченко Г. Д., Соколова Т. С., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Панков С. П. Ж. прикл. спектроскопии, 1974, т. 20, вып. 3, с. 455.
16. Шаблыгин М. В., Пахомов П. М. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 612.
17. Калашник А. Т., Волохина А. В., Семенова А. С., Кузнецова Л. К., Панков С. П. Химич. волокна, 1977, № 4, с. 51.
18. Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro H. Macromolecules, 1977, v. 10, № 2, p. 413.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
31.XII.1980

### ORIENTATIONAL STRENGTHENING OF FLEXIBLE AND RIGID POLYMERS

*Pakhomov P. M., Shablygin M. V.*

#### S u m m a r y

The molecular processes accompanying the orientational stretching of various polymers with different rigidity have been studied by IR-spectroscopy method. The dependence of the efficiency of orientational strengthening on the rigidity of polymer molecules was shown. The process of orientational strengthening both of flexible and rigid polymers was always ceased by appearance of degradation phenomena.