

УДК 541.64:539.199

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ГИБКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ С ЭНЕРГИЕЙ
АКТИВАЦИИ ВЫТЯЖКИ ТЕРМОПЛАСТОВ**

Власов С. В., Кулезнев В. Н., Марков А. В.

На основании проведенного анализа данных по изменению напряжений вытяжки в зависимости от температуры для пленок из различных типов термопластов определены величины энергии активации в режимах вынужденной эластичности, высокоэластичности, пластичности и сопоставлены с энергией активации вязкого течения расплавов этих же полимеров. Установлена корреляционная зависимость между указанными величинами и гибкостью макромолекул, оцениваемой по количеству мономерных звеньев x в кинетическом сегменте. Предельная степень вытяжки обратно пропорциональна значению x .

В настоящее время создание ориентированных структур в полимерах — одно из генеральных направлений повышения ресурса механических показателей полимеров, снижения материалоемкости изделий из пластмасс. Благодаря созданию максимальной ориентации макромолекул в направлении действия силы в условиях эксплуатации в несколько раз повышается «коэффициент полезного действия» макромолекул. Поэтому все большее количество полимерных пленок, выпускаемых промышленностью, дополнительно подвергается ориентации, увеличивающей их прочность в несколько раз.

Для выбора оптимальных условий вытяжки и получения максимального уровня механических свойств необходимо выполнить большой объем экспериментов, методика которых в целом разработана [1]. Существенно при этом, что каждый новый тип или сорт полимера требует повторного эксперимента по оптимизации параметров процесса ориентации. Поэтому актуальной задачей становится нахождение общих закономерностей, характерных для широкого ряда полимеров, с целью установления количественной взаимосвязи их термодинамических характеристик и основных параметров процесса ориентации макромолекул.

Исследовали следующие 10 типов полимеров (и соответственно пленок): ПЭ высокой и низкой плотности (ПЭВП и ПЭНП), атактический ПС, изотактический ПП; аморфный поликарбонат (ПК), поли-4-изопентен-1 (П-4-1), непластифицированный ПВХ, ПЭТФ, полиамид-11 (ПА-11), ароматический полиамид («фенилон») (АПА). Пленки всех типов вытягивали на лабораторной установке при различных температурах T и скоростях v . В процессе деформирования вели автоматическую запись диаграмм усилие — деформация. По усилиям рассчитывали напряжение вытяжки σ_y и далее строили зависимости $\ln \sigma_y$ от $1/T$, из которых рассчитывали основные параметры ориентации. Методика нахождения их подробно описана в работе [2]. Пленки растягивали до различных степеней вытяжки λ , в том числе до максимальных (предразрывных) величин λ_m . У ориентированных образцов изменили двулучепреломление, предел прочности и относительное удлинение при разрыве, а также другие механические характеристики. Один из типов пленок (ПЭТФ) вытягивали дополнительно по типу «доориентации» [3]: заготовки предварительно ориентировали до различных значений λ при оптимальных режимах, а далее еще раз вытягивали в том же направлении при различных температурах.

Это позволило проследить влияние степени исходной ориентации на закономерности вытяжки пленок.

Как было показано в работе [1], напряжение вытяжки, соответствующее условному пределу текучести σ_y , служит хорошим критерием механизма деформирования и позволяет различать режим вынужденной эластичности (I), высокоэластичности (II) и пластичности (III).

Типичный вид зависимости σ_y от T (рис. 1) можно получить на примере пленок ПС, так как здесь не сказываются кристаллизационные явления, наблюдаемые у кристаллизующихся полимеров при прогревании и вытяжке при высоких температурах. Данные рис. 1 позволяют условно разделить зависимость $\ln \sigma_y = f(1/T)$ на три прямолинейных участка, тангенс угла наклона α для которых равен $\Delta E/R$. Первый участок, характеризуемый величиной $\Delta E = \Delta E_1$, соответствует режиму I; участок ΔE_2 – режиму II и участок ΔE_3 – режиму вытяжки III. В режимах I и II вытяжка пленок приводит к значительной ориентации макромолекул, а в режиме III она практически равна нулю [4]. Для других типов полимерных пленок также были построены зависимости $\ln \sigma_y = f(1/T)$ и определены значения ΔE_1 , ΔE_2 и ΔE_3 . Величины ΔE_1 , ΔE_2 и ΔE_3 имеют, как обычно, физический смысл энергии активации (температурного коэффициента) процесса деформирования полимера. Наиболее точно и широко измерены значения энергии активации вязкого течения ΔE_b расплавов полимеров. Сопоставление ΔE_b по данным работ [5–7] со значениями ΔE_1 , ΔE_2 и ΔE_3 показано на рис. 2. Видно, что только ΔE_b практически совпадает со значением ΔE_3 . Это подтверждает вывод о том, что вытяжка в режиме III есть пластическая (необратимая) деформация. Величина ΔE_2 в ~ 2 раза меньше ΔE_b , а значения ΔE_1 колеблются в пределах 18–30 кДж/моль и крайне незначительно возрастают при увеличении жесткости цепи.

Отметим, что для известных типов высокополимеров (это также видно из рис. 2) существует некоторая минимальная величина $\Delta E_b = 15–18$ кДж/моль (полидиметилсиликсаны), когда соблюдается равенство $\Delta E_1 = \Delta E_2 = \Delta E_3 = \Delta E_b$. Для такого полимера с очень малой жесткостью цепи нет разделения на три области (режима) вытяжки, а следовательно, невозможно создать устойчивую ориентированную структуру. Методически также трудно определить значение ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3 гибкоцепных полимеров, для которых характерна малая ΔE_b , и у которых поэтому абсолютные значения ΔE_1 , ΔE_2 и ΔE_3 различаются незначительно.

Принято считать, что ΔE_b определяется объемом группы атомов, перемещающейся в элементарном акте теплового движения. Объем этот характеризуется некоторой эквивалентной величиной, называемой кинетическим сегментом. Размер кинетического сегмента зависит как от гибкости макромолекулы, так и от интенсивности ее взаимодействия с соседними молекулами (кооперативности движения). Оба эти фактора определяются химической природой макромолекулы.

Как известно, размеры сегмента зависят от метода определения и в случае термодинамических и кинетических методов, вообще говоря, не совпадают. Однако если скорости деформации достаточно малы, то эти значения естественно сближаются, а в пределе совпадают. Энергия активации вязкого течения обычно определяется по значениям начальной ньютоновской вязкости, полученным либо в прямом эксперименте, либо путем экстраполяции к нулевому напряжению сдвига. Поэтому неудивительно, что для ряда полимеров отмечена довольно хорошая корреляция между ΔE_b и химической природой макромолекулы, оцениваемой по величине ее термодинамической гибкости $\langle \sigma \rangle^2 = r_0^2/r_f^2$, где r_0 – расстояние между концами макромолекулы в θ -растворителе, а r_f – то же для свободно-сочлененной цепи¹. Используя экспериментальные данные, приведенные в работе [5], зависимость эту можно выразить следующим образом:

$$\Delta E_b = 5,5 \langle \sigma \rangle^{3,5} \quad (1)$$

Зависимость (1), конечно, эмпирическая, она отражает одну из форм взаимосвязи между ΔE_b и химической природой макромолекулы. Она может вообще не соблюдаться, если ΔE_b определена при больших скоростях деформации, т. е. когда в процессе деформации существенно нарушаются равновесные конформации макромолекул.

¹ Построение графика зависимости между энергией активации вязкого течения и энергией когезии полимера, как мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия, показало отсутствие корреляции между этими величинами.

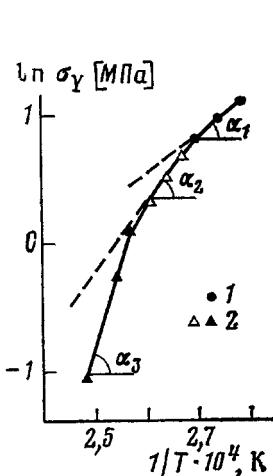


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость логарифма предела текучести $\ln \sigma_y$ ПС-пленки от обратной температуры при вытяжке через шейку (I) и при равномерной вытяжке (2)

Рис. 2. Взаимосвязь энергии активации вытяжки полимеров (ΔE_1 , III), ΔE_2 (II) и ΔE_3 (I)) и энергии активации вязкого течения ΔE_b расплавов полимеров количества мономерных звеньев в сегменте χ для образцов ПЭВП (1), ПЭНП (2), ПС (3), ПП (4), ПК (5), П-4-1 (6), ПВХ (7), ПЭТФ (8), ПА-11 (9), АПА (10). Неравномерность шкалы χ обусловлена степенной зависимостью величин ΔE и χ (уравнение (3))

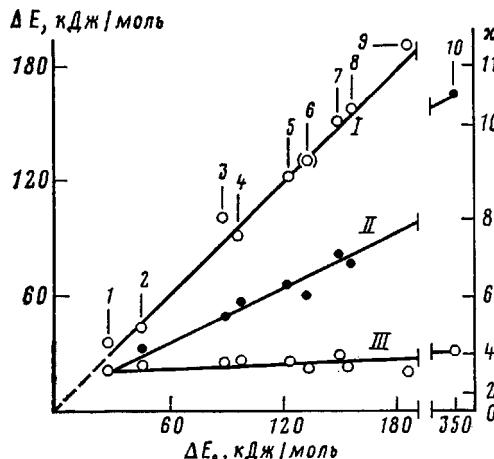


Рис. 2

В соответствии с работой [8] имеем

$$\langle \sigma \rangle^2 = 0,667 \chi, \quad (2)$$

где χ — число мономерных звеньев в сегменте. Объединяя выражения (1) и (2), получим

$$\Delta E_b = 2,71 \chi^{1.75} \quad (3)$$

Выражение (3) позволяет приближенно охарактеризовать полимер (его способность к деформации) по величине кинетического сегмента. В общем виде это выражение соответствует положениям теории Адама — Гиббса [9].

Пользуясь тем же соотношением (3), можно проследить изменение χ при переходе к другим режимам деформации, выражющееся в изменении энергии активации в зависимости от механизма деформации.

На рис. 2 показана взаимосвязь между ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3 и χ (χ рассчитана по уравнению (3)), а в таблице цифровые значения χ для соответствующих величин ΔE_1 , ΔE_2 и ΔE_3 различных типов полимеров. Анализируя данные таблицы и рис. 2, необходимо иметь в виду, что величины χ_1 , χ_2 , χ_3

Значения χ (рассчитанные из экспериментальных данных по величинам ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3) и экспериментальные значения λ_m

Полимер	χ_1	χ_2	χ_3	$\frac{\chi_2}{\chi_1}$	$\frac{\chi_3}{\chi_1}$	λ_m	$\lambda_m \cdot \chi_2$
ПЭВП	3,1	3,60	4,08	1,16	1,31	9,5	34,2
ПЭНП	3,4	4,00	4,95	1,18	1,46	8,0	32,0
ПС	3,5	4,95	7,36	1,42	2,10	4,7	23,5
ПП	3,4	5,58	7,87	1,64	2,32	6,0	33,3
ПК	3,5	6,10	8,70	1,74	2,48	4,0	24,5
П-4-1	3,1	5,58	9,20	1,80	2,97	5,5	30,6
ПВХ	3,9	6,62	9,66	1,70	2,46	4,5	29,8
ПЭТФ	3,4	6,62	10,20	1,95	3,33	4,8	31,0
ПА-11	3,1	7,36	11,70	2,37	3,78	3,8	28,0
АПА	3,98	9,66	16,90	2,42	4,25	3,0	29,0

Среднее значение $29,5 \pm 5$
Расчетное значение $28,51$

отражают лишь условную длину сегмента (особенно для полимеров не винилового ряда). Поэтому удобнее рассматривать относительное изменение длины сегмента при изменении режима вытяжки: κ_2/κ_1 и κ_3/κ_1 . С переходом от режима вытяжки I к режиму вытяжки III относительная величина κ увеличивается. Минимальное значение κ_1 для рассматриваемого ряда полимеров мало зависит от их типа (рис. 2) и соответствует $\Delta E_1 = -15-18 \text{ кДж/моль}$.

Значения $\kappa_1=3-4$, вероятно, связаны с ограниченностью как свободного объема, так и подвижности самих сегментов при температурах ниже стеклования (режим I). Плотная упаковка молекулярных цепей затрудняет перемещение (ориентацию) сегментов длиной, большей чем κ_1 . Поэтому близкие значения κ_1 для всех полимеров рассматриваемого ряда согласуются с приблизительным равенством в этом ряду значений свободного объема ($\sim 2,5\%$) для термопластов в застеклованном состоянии. Отметим, что постоянство κ_1 не означает постоянства абсолютной длины сегмента, так как собственная длина мономерных единиц у полимеров различна.

С увеличением температуры вытяжки ($T > T_c$) значительно возрастают свободный объем и подвижность цепей, что неизбежно приводит к увеличению значений κ ($\kappa_3 > \kappa_2 > \kappa_1$). Кроме того, в режимах вытяжки II и III природа полимера проявляется в значительно большей мере, чем при вытяжке по режиму I. Оказывается, что чем меньше гибкость цепи полимера, тем в большей степени увеличиваются отношения κ_2/κ_1 и κ_3/κ_1 (таблица).

Таким образом, рост ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3 указывает на увеличение длины сегмента κ , перемещающегося в элементарном акте деформации при переходе от вынужденно-эластического к вязкопластическому механизму вытяжки.

Приведенные выше результаты относились к деформированию полимерных пленок, имеющих в основном изотропную структуру. Следует ожидать, что величина κ должна зависеть от предыстории деформированного полимера, в частности от исходной (начальной) анизотропии пленки. Для одного и того же полимера (ПЭТФ-пленка) были проведены эксперименты по вытяжке пленок, имеющих различную степень предварительной ориентации, для которых определяли величины ΔE_2 [3]. Вытяжку таких пленок проводили по режиму II. Изменение ΔE_2 при изменении степени исходной вытяжки λ_0 , представленное на рис. 3, показывает, что при $\lambda_0=1,5$ (соответствует незначительной ориентации цепей) величина ΔE_2 несколько выше исходной. С ростом λ_0 выше 1,5 величина ΔE_2 резко уменьшается.

Расчет значений κ_2 по данным рис. 2 и 3 показывает, что у пленок с $\lambda_0=1,5$ в последующей вытяжке принимают участие более длинные сегменты, чем у исходной (рис. 3). Это можно объяснить лишь некоторым разрывлением структуры пленок при небольших вытяжках (до $\lambda_0 \sim 1,5$), т. е. увеличением свободного объема системы. Действительно, измеренная плотность пленок с $\lambda_0=1,5$ оказалась меньше исходной невытянутой [3]. Дальнейшая вытяжка ($\lambda_0 > 1,5$) приводит к росту плотности пленок, уменьшению свободного объема, что ведет к обеднению конформационного набора макромолекул. Следовательно, в ориентации принимают участие все меньшие по длине сегменты, т. е. с ростом λ_0 величина κ_2 уменьшается (рис. 3). Наконец, при $\lambda_0=4,1-4,3$ при вытяжке пленок в ориентации принимают участие лишь очень короткие участки цепей с $\kappa_2 \sim 3$. Таким образом, с ростом степени предварительной вытяжки λ_0 размер сегмента κ_2 уменьшается, приближаясь по величине к κ_1 (таблица) и далее может стать даже несколько меньше. Это приводит к тому, что суммарная степень вытяжки достигает предельных значений λ_m , а дальнейшая деформация приводит к разрыву пленки.

Оценка значений предельной вытяжки пленок приобретает чрезвычайно большое практическое значение. Для каждого из типов полимеров (пленок) в режиме высокоэластической вытяжки (II) были определены значения ΔE_2 и λ_m . Зависимость λ_m от ΔE_2 и κ_2 представлена на рис. 4.

Как видно из этих данных, некоторые значения λ_m различных полимеров не укладываются в предполагаемую логарифмическую зависимость, что связано с большим разбросом показаний λ_m , многофакторностью процесса разрушения и погрешностью расчетов величины χ_2 . Однако приближенно данные на рис. 4 можно выразить эмпирическим уравнением

$$\lg \lambda_m = 1,765 - 0,626 \lg \Delta E_2 \quad (4)$$

Из рис. 4 следует, что чем выше жесткость цепи полимера $\langle\sigma\rangle$ или чем больше длина сегмента χ_2 , тем меньше предельная ориентация пленок. Так, для жесткоцепных полимеров с $\Delta E_2 \sim 220-250$ кДж/моль $\lambda_m \sim 1,8-2,0$,

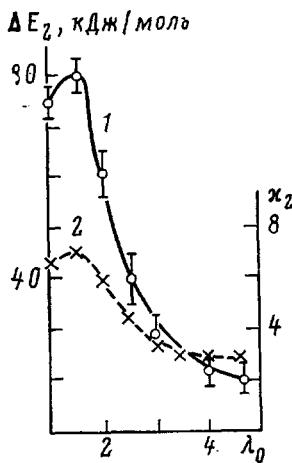


Рис. 3

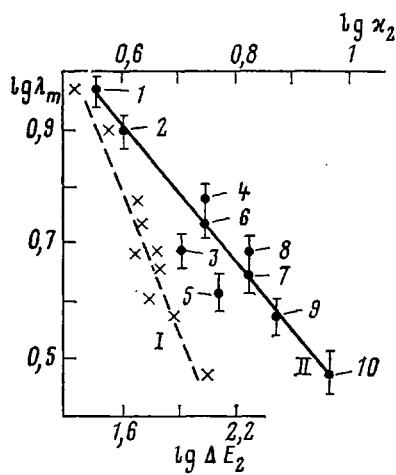


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость ΔE_2 (1) и χ_2 (2) от степени исходной вытяжки λ_0 ПЭТФ-пленки

Рис. 4. Зависимость предельной степени вытяжки $\lg \lambda_m$ от $\lg \Delta E_2$ (I) и $\lg \chi_2$ (II) пленок различных полимеров в режиме II. Обозначения полимеров те же, что и на рис. 2

что хорошо согласуется с экспериментальными данными, и наоборот, гибкоцепные полимеры растягиваются до больших величин λ_m . Исходя из уравнений (4) и (3), при постоянном значении ΔE_2 можно представить произведение χ_2 и λ_m как

$$\chi_2^{\frac{1}{1.75}} \lambda_m^{\frac{1}{1.6}} = 249,5 \quad (5)$$

Усреднив (допуская погрешность) степенные показатели уравнения (5) и приняв их за 1,66, представим произведение $\chi_2 \lambda_m$ в более удобной форме

$$\chi_2 \lambda_m = 28,5 \quad (6)$$

В таблице даны значения $\chi_2 \lambda_m$ для различных типов полимеров.

Видно, что значения $\chi_2 \lambda_m$ примерно одинаковы для разных полимеров. Формула (6) и есть, таким образом, количественное выражение взаимосвязи жесткости цепи и ее практически реализуемой растяжимостью: чем больше жесткость макромолекулы, тем меньше предельная вытяжка пленки, достигаемая в режиме высокоэластичности (режим II). Это, однако, не означает, что в жесткоцепных полимерах макромолекулы не способны к предельной ориентации.

Экспериментально установлено, что все пленки различных типов полимеров, вытянутые в режиме II до λ_m , имели степень ориентации цепей $\sim 0,9-0,98$ (по данным двулучепреломления). Однаковая предельная ориентация макромолекул обеспечивает разную предельную деформацию пленки λ_m тем большую, чем больше гибкость цепи.

Как и ожидалось, величины разрывной прочности, определенной при комнатной температуре, имели колебания в пределах 400-700 МПа для

различных полимеров. Причины такого широкого интервала значений разрывного напряжения обусловлены, как известно, наличием трещин, складок цепей, внутренних напряжений и т. д. Эти микродефекты в настоящее время постепенно устраняются как технологическими приемами, так и в процессе получения самого полимера.

Исходя из изложенного представляется возможным практически для широкого класса полимеров приближенно определить область режимов деформации, обеспечивающей предельную ориентацию, а также предельные величины λ_m . Для этого необходимо знать либо $\alpha_2(\sigma)$, либо ΔE_s . Далее, на основании данных рис. 2 по уравнению

$$\Delta E_s = 12 + 0,41 \Delta E_b \quad (7)$$

определяются значения ΔE_s , а по уравнению (6) величины λ_m .

Правильность выбранных параметров ориентации проверяется по двум экспериментам: вытяжке при температуре, несколько превышающей T_c , и при температуре, превышающей T_c на несколько десятков градусов. По полученным при этом значениям σ_y строится график, подобный рис. 1, из которого находят экспериментальное значение ΔE . Если оно больше, чем ΔE_s , полученное по уравнению (7), то необходимо при постоянной скорости вытяжки уменьшить температуру на 5–10 градусов и вновь провести определение σ_y . Такая операция позволяет быть уверенным в том, что вытяжка ведется по оптимальному режиму II.

Таким образом, установленные в работе общие закономерности деформирования полимерных пленок позволяют практически быстро определить оптимальные условия ориентации и предельно достижимые степени вытяжки, обеспечивающие получение высокопрочных ориентированных полимерных материалов.

Авторы благодарят Г. Л. Слонимского за полезные советы при обсуждении экспериментальных данных этой статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Власов С. В., Кулезнев В. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2357.
2. Практикум по технологии переработки пластических масс / Под ред. Виноградова В. М., Головкина Г. С. М.: Химия, 1980, с. 84.
3. Казан Д. Ф., Тюлина Р. М., Власов С. В., Самарина Л. Д. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, с. 712.
4. Hinrichsen G., Adam H. Colloid and Polymer Sci., 1980, v. 258, № 3, p. 227.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 438 с.
6. Теплофизические и реологические характеристики полимеров / Под ред. Липатовой Ю. С. Киев: Наукова думка, 1977, с. 74.
7. Tager A. A. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 66.
8. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 1, с. 617.
9. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975, с. 145.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22.IV.1983

CORRELATION BETWEEN FLEXIBILITY OF MACROMOLECULES AND ACTIVATION ENERGY OF STRETCHING OF THERMOPLASTS

Vlasov S. V., Kuleznev V. N., Markov A. V.

Summary

On the basis of analysis of data on the change of stresses of stretching as a function of temperature for films of various types of thermoplasts the values of activation energy in regimes of forced elasticity, rubberlike elasticity and plasticity have been determined and compared with activation energy of viscous flow of melts of the same polymers. The correlation between these parameters and flexibility of macromolecules evaluated by the amount of monomer units α in the kinetic segment is shown. The limiting degree of stretching is inversely proportional to α value.