

УДК 541.64:539(199+3)

СВЯЗЬ МЕЖДУ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И КОНФОРМАЦИОННЫМ СОСТАВОМ ПОЛИМЕРОВ

**Пахомов П. М., Корсуков В. Е., Шаблыгин М. В.,
Новак И. И.**

Изучены физико-механические свойства ряда синтетических волокон в зависимости от конформационного состава полимера. В результате проведенных экспериментальных исследований показана определяющая роль конформационного состава в формировании деформационно-прочностных свойств полимерных волокон.

Вопрос о связи физико-механических свойств волокон с молекулярной структурой является одним из важнейших в физике полимеров. Анализ этой проблемы посвящен ряд работ [1—4], в которых было установлено, что механические свойства волокон определяются строением полимера (ориентацией макромолекул, разветвленностью цепи, концентрацией внутренних напряжений, ММ и т. д.). Важнейшей характеристикой молекулярной структуры полимера является его конформационный состав (содержание свернутых и выпрямленных конформеров). Поскольку конформационный состав тесно связан с надмолекулярной структурой полимера [5] и молекулярной ориентацией [6], он должен оказывать существенное влияние на механические характеристики полимерных волокон.

Цель настоящей работы — установление связи между конформационным составом и механическими свойствами полимерных волокон (прочностью, модулем упругости и разрывной деформацией).

Объектами исследования служили волокна из ПЭ высокой плотности, поликарбоната (ПКА) и ПЭТФ. Они имели средневесовые ММ $5 \cdot 10^4$ (ПЭ), $2 \cdot 10^4$ (ПКА), $2,5 \cdot 10^4$ (ПЭТФ). ИК-спектры волокон регистрировали на спектрофотометре DS-403G. Предел прочности σ , начальный модуль упругости E и разрывное удлинение ε волокон определяли на испытательной машине «Инстрон» при комнатной температуре (расстояние между зажимами 200 мм, скорость растяжения 200 мм/мин). Концентрацию конформеров в полимере варьировали ориентационной вытяжкой, отжигом, экструзией и кристаллизацией под высоким давлением [7]. Относительное содержание свернутых конформеров c_R в ПЭ определяли методом ИК-спектроскопии, как описано в работах [5, 6]

$$c_R = A c_G / (c_G + c_T),$$

где c_G и c_T — общая концентрация *гош*(*G*)- и *транс*(*T*)-изомеров. Нормировочная константа A была выбрана равной 2,5, так как при этом значении в полностью аморфном состоянии (расплав) $c_R=1$, а в идеальном монокристалле $c_R=0$. В ПКА и ПЭТФ величину c_R определяли из соотношения

$$c_R = D_G / (D_T + D_G),$$

где D_T и D_G — оптические плотности, характеризующие содержание *T*- и *G*-изомеров. Для ПКА D_T и D_G определяли на частотах 930 и 980 см⁻¹, а в ПЭТФ — при 845 и 900 см⁻¹ соответственно.

На рис. 1, *a* представлена зависимость модуля упругости E волокна из ПЭ от концентрации *гош*-изомеров. Видно, что $\lg E$ уменьшается с ростом c_R по линейному закону. Экстраполируя эту зависимость, соответствующую полностью вытянутой *транс*-цепочке, к величине $c_R=0$, получаем значение $E_a=240$ ГПа. Эта величина хорошо согласуется с модулем упругости идеального монокристалла ПЭ [8]. Экстраполяция прямой к $c_R=1$ дает $E_s=10^{-4}$ ГПа, которая совпадает с модулем упругости идеального высокоэластического тела [9]. Таким образом, модуль упругости ПЭ опре-

деляется эмпирическим соотношением

$$E = E_k \exp(-\alpha c_R),$$

где $\alpha=14,5$.

Оценку упругих свойств полимеров часто осуществляют при помощи структурно-феноменологической модели Такаянаги – Петерлина [10, 11] с последовательно-параллельным включением аморфных и кристаллических областей. Для этой модели модуль упругости образца выражается как

$$1/E = \kappa / [\delta E_a + (1-\delta)E_k] + (1-\kappa)/E_a, \quad (1)$$

где κ – степень кристалличности, δ – доля полностью выпрямленных цепей. Определив экспериментально E и κ и зная величины E_k и E_a , можно легко оценить долю полностью выпрямленных цепей в полимере. При

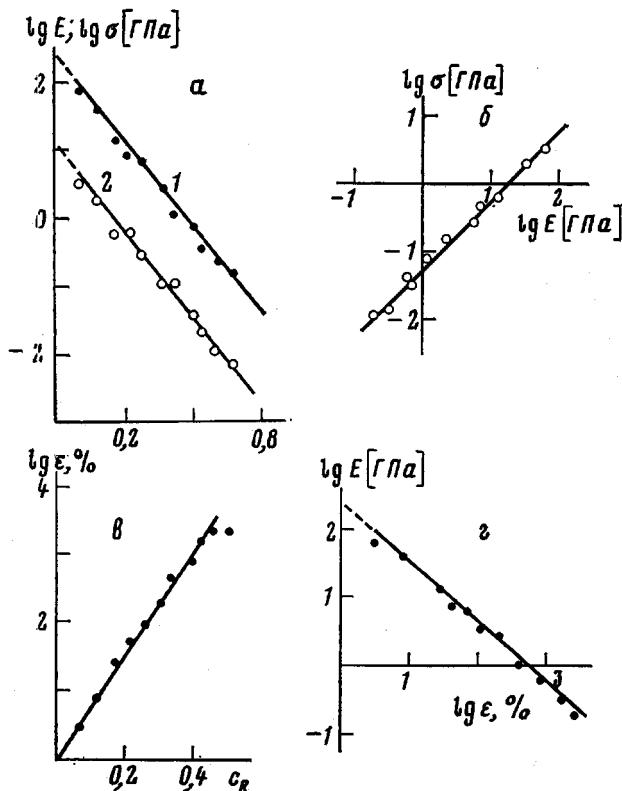


Рис. 1. Зависимости E (1) и σ (2) от c_R (а), E от σ (б), ϵ от c_R (с) и E от ϵ (д).

$\delta=0$ выражение (1) преобразуется к виду

$$1/E = \kappa/E_k + (1-\kappa)/E_a,$$

что соответствует фибрillярной модели строения полимера с последовательным включением аморфных и кристаллических областей. Эта модель неплохо описывает механические свойства полимерных волокон с невысокой степенью ориентации молекулярных цепей. Для высокоориентированных полимеров, когда величина δ велика, имеем

$$E = \delta E_k$$

Наконец, для полностью аморфного полимера ($\kappa=0$) из формулы (1) следует, что $E=E_a$. Надо иметь в виду, что модель Такаянаги пригодна лишь для качественного описания упругих свойств полимеров, так как в ней конформационное строение и ориентация макромолекул учтены частично (через величины κ и δ).

Поскольку реальный модуль упругости линейно связан с прочностью полимера σ [12], можно ожидать, что и прочность ПЭ зависит от концен-

трации свернутых изомеров по экспоненциальному закону. На рис. 1, а представлена зависимость $\lg \sigma$ от величины c_R . Видно, что прочность ПЭ на разрыв в полулогарифмических координатах уменьшается с ростом концентрации G -изомеров, также как и модуль упругости, по линейному закону. Следовательно, предел прочности можно найти из соотношения

$$\sigma = \sigma_k \exp(-\beta c_R),$$

где σ_k — прочность идеального монокристалла ПЭ. Величина σ_k , полученная экстраполяцией к нулевому содержанию G -изомеров, составляет 10 ГПа. Следует отметить, что величины E_k и σ_k , определенные нами, близки к значениям, полученным недавно в работе [12]. Поскольку наклон зависимостей для модуля упругости и прочности ПЭ в полулогарифмических координатах одинаков (рис. 1, а), константы α и β совпадают и равняются 14,5.

Связь между прочностью и модулем упругости ПЭ отражена на рис. 1, б. Эта связь линейна, поэтому

$$\sigma = m E^n,$$

где $m=0,05$, $n=1$.

Согласно результатам работы [6], деформация полимера определяется процессом перехода свернутых G -изомеров в выпрямленные T -изомеры. Предельная деформация, которая достигается при разрыве полимера, зависит от начальной концентрации свернутых изомеров. Чем выше концентрация G -изомеров в полимере, тем больше должно быть разрывное удлинение ε . Зависимость разрывного удлинения ПЭ от величины c_R представлена на рис. 1, в. Действительно, с ростом относительного содержания G -изомеров в ПЭ наблюдается линейное увеличение разрывного удлинения в логарифмических координатах. Следовательно, величину ε при любом значении c_R можно найти из формулы

$$\varepsilon = \exp(\gamma c_R),$$

где константа $\gamma=17$. Наблюдающийся ход зависимости согласуется с поворотно-изомерной теорией растяжения полимерных цепей [13]. При высоких значениях c_R удлинение полимера происходит преимущественно путем перераспределения поворотных изомеров в макромолекулах (без существенного изменения их относительного содержания). По мере уменьшения величины c_R главную роль в деформации ПЭ начинает играть механизм обединения конформационного набора свернутыми изомерами в результате $G \rightarrow T$ -переходов.

Связь между модулем упругости ПЭ и его разрывным удлинением иллюстрируется рис. 1, г. Эта связь в логарифмических координатах также имеет линейный характер, следовательно, можно записать, что

$$E = E_k \varepsilon^{-\alpha},$$

где $\alpha_1=-0,9$. Аналогичным образом для прочности ПЭ может быть получено соотношение

$$\sigma = \sigma_k \varepsilon^{-\beta_1},$$

где $\beta_1=-0,9$.

Итак, можно считать экспериментально доказанным, что деформационно-прочностные свойства ПЭ в значительной степени определяются конформационным набором. Но так как относительное содержание поворотных изомеров связано с высотой и разностью энергетического барьера между G - и T -состояниями [13], прочность, модуль упругости и разрывное удлинение полимера зависят от кинетической и термодинамической гибкости молекулярных цепей. Нетрудно показать, что чем выше энергетический барьер и разность барьеров между G - и T -состояниями, тем больше значения прочности и модуля упругости полимера и ниже величина разрывного удлинения. Так, например, в полимерах с небольшой кинетической гибкостью молекул (ароматических полиамидов или гибкоцепных полимеров ниже температуры хрупкости) значения модуля упругости и прочности велики, а величины разрывного удлинения малы. Наоборот,

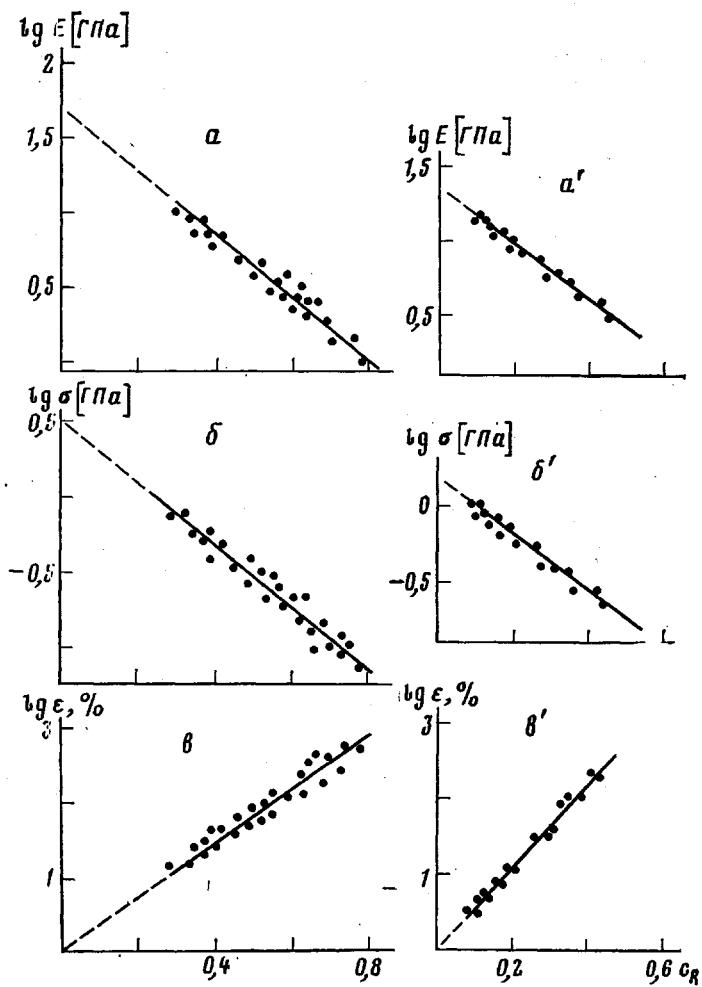


Рис. 2. Зависимости E (a, a'), σ (b, b') и ε (c, c') ПКА ($a-c$) и ПЭТФ ($a'-c'$)

повышение кинетической гибкости в результате пластификации полимера или увеличения температуры неизбежно ведет к снижению прочности и модуля упругости образца и к росту его разрывного удлинения.

Представляет интерес установление корреляции механических свойств с конформационным набором и для других, менее гибкоцепных, чем ПЭ [14], полимеров, таких как ПКА и ПЭТФ. Сразу отметим, что для этих полимеров в отличие от ПЭ можно установить лишь качественную корреляцию, так как полный конформационный состав их пока оценить трудно. Связь деформационно-прочностных свойств ПКА и ПЭТФ с относительным содержанием свернутых изомеров отражена на рис. 2. Видно, что зависимость предела прочности, модуля упругости и разрывного удлинения от концентрации G -изомеров в полулогарифмических координатах имеет линейный характер и качественно сходна с аналогичными зависимостями в ПЭ. А именно, с увеличением содержания G -изомеров наблюдается рост прочности и модуля упругости и уменьшением разрывного удлинения. Следовательно, зависимость механических свойств в ПКА и ПЭТФ от конформационного состава будет описываться выражениями, аналогичными записанным выше соотношениям для ПЭ. Значения констант, входящих в эти выражения, для ПЭ, ПКА и ПЭТФ представлены в табл. 1.

Полученный результат указывает на общность характера зависимости механических свойств от конформационного набора для всех гибкоцепных полимеров. Однако для ПКА и ПЭТФ экстраполяция зависимостей, пред-

Таблица 1

Конформационно-механические характеристики полимеров

Полимер	σ_k	E_k	α	β	γ	α_1	β_1	m
	ГПа	ГПа						
ПЭ	10	240	14,5	14,5	17	0,90	0,90	0,05
ПКА	3,5	50	4,6	4,6	8	0,61	0,61	0,07
ПЭТФ	1,4	13,5	4,1	4,1	13	0,33	0,33	0,09

Примечание. Значение n для всех полимеров равно единице.

Таблица 2

Теоретические и экспериментально достигнутые механические показатели ряда эксплуатационных синтетических волокон

Полимер	σ_k , ГПа	E_k , ГПа	ϵ , %	σ_k , ГПа	E_k , %	ϵ , %
	теория [8, 15, 16]	эксперимент [16—19]				
ПЭ	3,7—19,0	240	2—3	4,7	119	3,6
ПП	9,4	42	3—8	1,3	22	7,8
ПКА	18,0	165	2—3	1,8	15	8,0
ПЭТФ	16,0	108	2—3	1,3	25	7,5
ПФТА *	8,3	182	2—3	3,3	160	3,0

* Поли-*n*-фенилентерефталамид.

ставленных на рис. 2, к величинам $c_R=0$ дает значения прочности и модуля упругости, отличающиеся от теоретических значений (табл. 1 и 2). Особенно велика эта разница для ПЭТФ. В то же время в ПЭ теоретические характеристики и характеристики, полученные экстраполяцией, практически совпадают. Расхождение может быть обусловлено отмеченным выше неполным и неточным описанием конформационного набора в ПКА и ПЭТФ. Кроме того, повышенная жесткость молекулярных цепей в блочных ПКА и ПЭТФ по сравнению с ПЭ [14] должна накладывать свой отпечаток на связь механических свойств с конформационным составом. При этом для ПЭТФ, в котором жесткость цепей наивысшая, величины σ_k и E_k , полученные из эксперимента, отличаются от теоретических значений наиболее существенно. Поскольку постоянные α и β характеризуют наклон линейной зависимости σ_k и E_k от c_R в полулогарифмических координатах (рис. 1, 2), они могут быть использованы для качественной оценки жесткости молекулярных цепей в исследуемых полимерах. Действительно, чем выше жесткость цепей в полимере, тем меньше значения α или β (табл. 1).

При малых величинах c_R , когда конформационный набор обеднен *G*-изомерами, механические свойства исследуемых волокон приближаются к свойствам более жесткоцепных полимеров или идеальных монокристаллов (рис. 1, 2 и табл. 2). Наоборот, с ростом величины c_R деформационно-прочностные свойства исследуемых волокон приближаются к свойствам идеального высокоэластического тела [9].

ЛИТЕРАТУРА

- Журков С. Н., Новак И. И., Левин Б. Я., Савицкий А. В., Веттегрен В. И. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 7, с. 1203.
- Reneker D. H. J. Polymer Sci., 1962, v. 59, № 168, p. 539.
- Peterlin A. Polymer Engng Sci., 1969, v. 9, № 3, p. 172.
- Samuels R. I. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 5, p. 781.
- Даринский А. А., Корсуков В. Е., Новак И. И., Пахомов П. М. Физика твердого тела, 1982, т. 24, № 1, с. 299.
- Пахомов П. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1976. 164 с.
- Пахомов П. М., Добкалло Е. С., Корсуков В. Е., Новак И. И. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 120.

8. Сакурада И., Ито Т., Накамае К. Химия и технология полимеров, 1964, № 10, с. 19.
9. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964, с. 31.
10. Takayanagi M., Imada K., Kajiyama T. J. Polymer Sci. C, 1966, № 15, p. 263.
11. Peterlin A. Polymer Engng Sci., 1977, v. 17, № 3, p. 183.
12. Smith P., Lemstra P. I. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 6, p. 1007.
13. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. Л.: АН СССР, 1959, с. 95, 367.
14. Пахомов П. М., Шаблыгин М. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1020.
15. Перепелкин К. Е. Хим. волокна, 1966, № 2, с. 3.
16. Tashiro K., Kobayashi M., Tadokoro H. Macromolecules, 1977, v. 10, № 2, p. 413.
17. Smook I., Torfs I. C., Van Huttent P. E., Pennings A. I. Polymer Bull., 1980, v. 2, № 3, p. 293.
18. Taylor W. W., Clark E. S. Polymer Engng Sci., 1978, v. 18, № 6, p. 518.
19. Савицкий А. В., Левин Б. Я., Демичева В. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1286.

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

Поступила в редакцию
7.XII.1982

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

RELATION BETWEEN MECHANICAL PROPERTIES AND CONFORMATIONAL COMPOSITIONS OF POLYMERS

*Pakhomov P. M., Korsukov V. Ye., Shablygin M. V.,
Novak I. I.*

Summary

Physico-mechanical properties of some synthetic fibers have been studied for various conformational compositions of a polymer. As a result of these experimental studies the determinant role of conformational composition in realization of strain-strength properties of polymer fibers is shown.