

УДК 541.64:539(199+3)

ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ В НАГРУЖЕННЫХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРАХ

*Слуцкер А. И., Савицкий А. В., Дадобаев Г.,
Исмонкулов К., Сидорович А. А.*

Исследования проведены на ориентированных аморфно-кристаллических полимерах — полизтилене и поликаапропилем. О динамике молекул в аморфных межкристаллитных областях судили по температурной зависимости (в диапазоне 100–350 К) интенсивности малоуглового рефлекса, в кристаллитах — по температурному сдвигу большиеугловых экваториальных рефлексов. Растигивающее нагружение вели до 240 (поликаапропиля) и до 2100 МПа (ПЭ). Установлено резкое торможение сегментальных колебаний в аморфных областях при нагружении и практическое отсутствие влияния нагрузки на поперечные колебания молекул в кристаллах (для ПЭ до 4200 МПа).

Изучение кинетики разрушения ориентированных полимеров привело к заключению о том, что элементарными актами разрушения являются разрывы напряженных макромолекул энергетическими флюктуациями [1, 2]. Флюктуации возникают на основе колебательной динамики молекул. Полимерные молекулы обладают богатым набором скелетных колебаний, на которые по-разному влияет растягивающее нагружение молекул.

Для физики флюктуационного разрушения важно изучить виды колебаний, флюктуации за счет которых вносят существенный вклад в разрыв молекул. Об этом можно судить, в частности, по влиянию нагрузки на различные виды колебаний макромолекул. Если растягивающее нагружение подавляет колебания одного типа и слабо влияет на другие, то, очевидно, последние в большей мере способны участвовать в разрывах молекул.

В настоящей работе проводили изучение молекулярной динамики в ориентированных аморфно-кристаллических полимерах — поликаапропиля (ПКА) и ПЭ — как в свободном, так и в нагруженном состоянии.

Образцы ПКА готовили ориентационным вытягиванием пленки ПК-4 (толщина 70 мкм).

Волокна ПЭ получали термовытяжкой весьма высокой степени (в 150 раз при 428 К), проводимой на образцах, сформованных из разбавленного раствора ПЭ ($M=2 \cdot 10^6$) в декалице [3]. Ориентированные волокна ПЭ имели диаметр ~20 мкм, отличались высоким модулем упругости и значением разрывного напряжения (>5000 МПа при комнатной температуре) [3]. Это позволило изучать динамику молекул при значительных напряжениях (до 2100 МПа).

Информацию о динамике получали на основе температурных зависимостей характеристик рентгеновской дифракции. Дифракционные измерения проводили в малых и больших углах на излучении $Cu K\alpha$ (длина волны $\lambda=0,154$ нм) в диапазоне температур ~100–350 К.

Приставки к рентгеновскому дифрактометру для измерений при различных температурах с одновременным нагружением образцов описаны в работах [4, 5].

Сегментальная динамика. Ориентированный ПКА является удобным объектом для изучения сегментальной динамики методом малоугловой рентгеновской дифракции. Это обусловлено хорошо выраженной внутрифибриллярной периодической аморфно-кристаллической гетерогенностью («большой период»), которая приводит к появлению четкого меридионального малоуглового рефлекса. Для исследуемых в настоящей работе образцов ПКА этот рефлекс при комнатной температуре в ненагруженном образце показан на рис. 1, a. Данный рефлекс в ненагруженном образце был

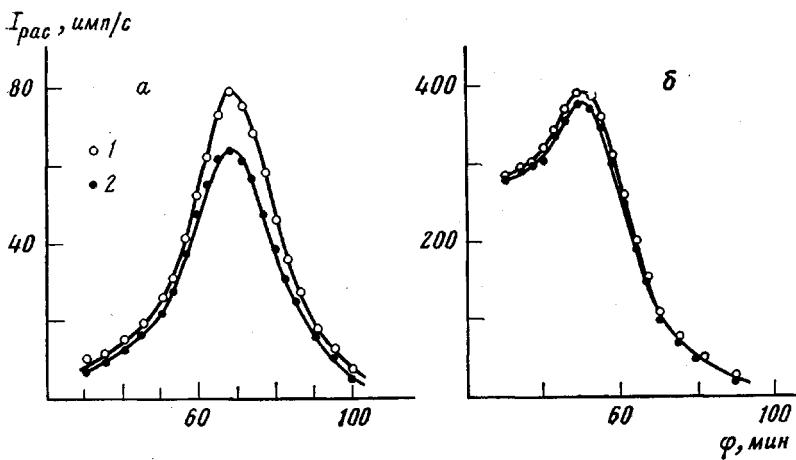


Рис. 1

Рис. 1. Малоугловый меридиональный рентгеновский рефлекс для ненагруженного (а) и нагруженного образца ПКА (б) при 293 (1) и 100 К (2). Издечение $\text{Cu } K_{\alpha}$; напряжение 240 МПа, растяжение $\sim 30\%$

Рис. 2. Относительное возрастание интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса при увеличении температуры для ненагруженного (1) и нагруженного образца ПКА (2). Издечение $\text{Cu } K_{\alpha}$, нагружение 240 МПа, растяжение 30%

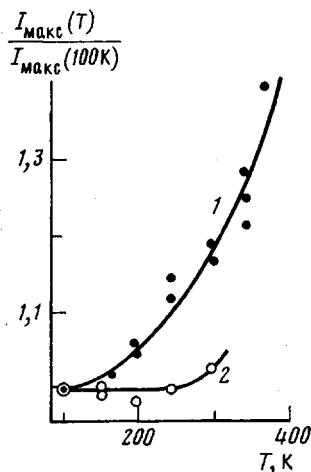


Рис. 2

измерен при ряде температур в диапазоне 100–350 К. Для примера на рис. 1, а приведен контур рефлекса при наименьшей температуре (100 К). При всех температурах угловое положение центра рефлекса Φ_{\max} и угловая ширина его контура $\Delta\Phi_{\max}$ на полувысоте остаются практически неизменными. Пиковая интенсивность рефлекса I_{\max} с ростом температуры увеличивается (от 100 к 350 К в $\sim 1,4$ раза). График относительного увеличения интенсивности (отнесение к интенсивности при 100 К) показан на рис. 2. Пиковая интенсивность малоуглового рефлекса при постоянных Φ_{\max} и $\Delta\Phi_{\max}$ пропорциональна квадрату разности плотности кристаллических и аморфных участков и зависит от соотношения продольных размеров этих участков в большом периоде [6]. Поэтому температурное возрастание интенсивности рефлекса, несомненно, связано с разуплотнением аморфных участков и, возможно, с некоторой аморфизацией торцевых частей кристаллитов [7]. Во всяком случае, температурный рост интенсивности рефлекса обусловлен температурным усилением сегментальной колебательной динамики молекул. Это хорошо согласуется с температурным ростом узкой компоненты в спектре ЯМР для ПКА [8] и отвечает именно сегментальным колебаниям молекул, усиливающимся с ростом температуры.

Приложение растягивающего напряжения ($\sigma=240$ МПа) при комнатной температуре вызывает смещение рефлекса к меньшим углам и возрастание его интенсивности (рис. 1, б), что обусловлено увеличением больших периодов за счет растяжения практически одних лишь аморфных

прослоек, сопровождающегося их разрушением [9]. Рефлекс в нагруженном образце ПКА был измерен при ряде температур: от комнатной (~ 300 К) до 100 К. На рис. 1, б приведены контуры этого рефлекса при двух крайних температурах. И в этом случае угловое положение и ширина рефлекса при изменении температуры практически не менялись. Интенсивность же с ростом температуры увеличивалась, но значительно меньше, чем для ненагруженного образца. При этом повышение интенсивности происходило только вблизи ~ 300 К (рис. 2). Таким образом, нагружение резко ослабило температурный рост малоуглового рефлекса, что видно из сравнения зависимостей на рис. 2. Отсюда следует весьма естественный вывод о том, что растягивающее нагружение резко понижает сегментальные колебания молекул в аморфных внутрифибрillлярных участках, т. е. малоугловыми рентгенодифракционными измерениями подтверждается вывод о «механическом стекловании», сделанный на основе анализа изменений в спектре ЯМР при нагружении ориентированных аморфно-кристаллических полимеров [8].

Поперечные колебания распрымленных молекул. Помимо сегментального движения молекул, которое, вообще говоря, не является обычным колебательным движением с наличием квазиупругих возвращающих сил и фазовой периодичностью, а представляет собой статистические флуктуационные конформационные перескоки, цепным молекулам присущи и настоящие упругие скелетные колебания — продольные, изгибные, торсионные. Как показано в работе [10], в области 100–400 К для распрымленных карбоцепных молекул доминируют колебания поперечного типа — торсионные (круговая поляризация поперечных колебаний) и изгибные (линейная поляризация). Продольные колебания в этой области температур в силу их высокой характеристической температуры (1000–1500 К) возбуждены слабо. Можно было ожидать, что продольное растягивающее нагружение распрымленных молекул будет уменьшать интенсивность именно поперечных колебаний (интенсивность истинных продольных колебаний должна возрастать из-за ангармонического уменьшения продольной жесткости молекул с растяжением).

Информацию о поперечных колебаниях распрымленных молекул получали измерением контуров большеугловых экваториальных рефлексов при разных температурах. Из температурных угловых смещений рефлексов находили температурное поперечное расширение решетки кристаллитов, которое приблизительно пропорционально среднему квадрату амплитуды поперечных колебаний молекул [11]. Измерения проводили на ПЭ в области 120–300 К для ряда температур.

На рис. 3, а, б для ненагруженного образца показаны экваториальные рефлексы (110) и (200) для крайних температур. Видно, что при изменении температуры слабо меняется интенсивность и ширина рефлексов (эти вопросы рассмотрены в работе [4]), но четко проявляется их угловое смещение. Из формулы Брэгга следует выражение для относительного расширения решетки

$$\varepsilon(T) = \frac{\Delta d(T)}{d} = -\frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\Phi_{\max}}{2} \cdot \Lambda_0(T) \approx -\frac{\Delta \Phi_{\max}(T)}{\Phi_{\max}}$$

По этому выражению из зависимости $\Delta \Phi_{\max}(T)$ нашли $\varepsilon(T)$ для ненагруженного ПЭ. Отсчет вели от наимизшей температуры 120 К. Получили характерные нелинейные зависимости $\varepsilon(T)$ (рис. 4), подробно рассмотренные в работе [10].

Образцы ПЭ нагружали при комнатной температуре рядом растягивающих напряжений ($\sigma=1200, 1800$ и 2100 МПа) и под каждой нагрузкой измеряли рефлексы во всем диапазоне температур. Для примера на рис. 3, в, г приведены те же рефлексы при максимальном наружении образцов (2100 МПа) и показано, что оно слабо влияет на угловое положение рефлексов. Некоторое возрастание угловой ширины рефлексов при нагружении связано, очевидно, с увеличением степени искажения решетки. Рассмотрим влияние нагружения на температурное смещение рефлексов. Из рис. 3 видно, что температурные смещения угловых положений

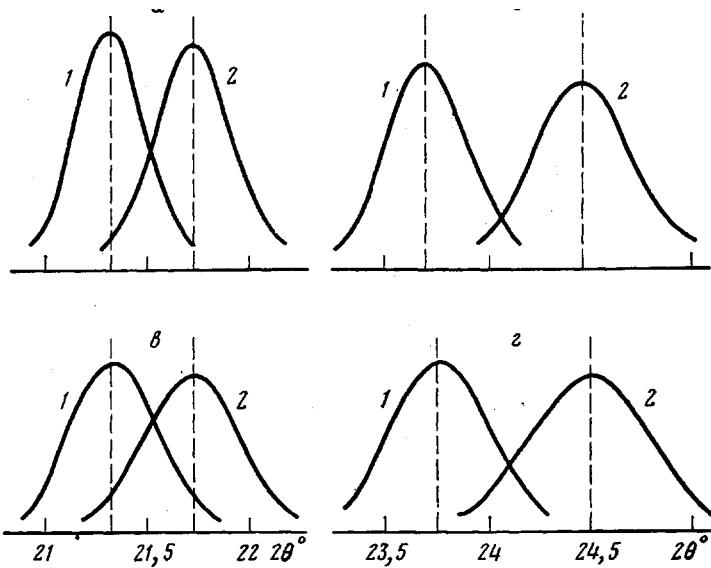


Рис. 3. Большеугловые экваториальные рентгеновские рефлексы (110) (а, в) и (200) (б, г) для ненагруженного (а, б) и нагруженного образца ПЭ (в, г) при 293 (1) и 120 К (2). Нагружение 2100 МПа

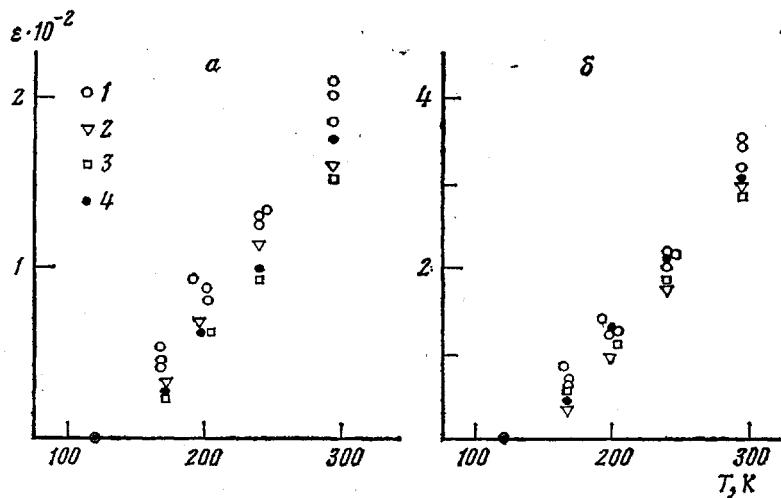


Рис. 4. Относительное поперечное расширение решетки ПЭ при увеличении температуры: а – (110), б – (200). Напряжение 0 (1), 1200 (2), 1800 (3) и 2100 МПа (4)

рефлексов в ненагруженном и максимально нагруженном образцах мало отличаются. Соответствующие температурные зависимости расширения решетки кристаллитов ПЭ (отнесены к $T=120$ К) при разных напряжениях приведены на рис. 4. Можно отметить, что температурное поперечное расширение решетки в двух направлениях – (110) и (200) – в общем слабо зависит от напряжения. Уменьшение расширения с нагрузкой если и есть (некоторая тенденция к этому просматривается на рис. 4), то оно сравнимо с разбросом измеряемых значений расширения. Это означает, что поперечные колебания распрямленных молекул (как торсионные, так и изгибные) вплоть до весьма высоких значений растягивающего напряжения заметным образом не поникают своей интенсивности. Подобный результат был отмечен в работе [5] для ПКА, но при значительно меньших нагрузках (до ~800 МПа). Получение образцов высокопрочного ПЭ позволило существенно расширить диапазон нагрузки.

Поскольку в ориентированных нагруженных полимерах рвущиеся участки напряженных макромолекул, естественно, являются преимущественно распрямленными, то полученные результаты, свидетельствующие об устойчивости поперечных колебаний относительно нагружения, укрепляют сделанный ранее в работе [10] вывод о необходимости рассматривать вклад поперечных колебаний молекул в формирование разрывных флюктуаций. Вклад сегментальных колебаний здесь, очевидно, мал.

ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н., Абасов С. А. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 441.
2. Ревель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 560.
3. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Фролова И. Л., Шмик Г. Н. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 5, с. 352.
4. Дадобаев Г., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 30.
5. Дадобаев Г., Исмонкулов К., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1 с. 31.
6. Nosemann R. Polymer, 1962, v. 3, № 2, p. 349.
7. Зубов Ю. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1976, с. 23.
8. Журков С. Н., Егоров Е. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 5, с. 1155.
9. Куксенко В. С., Слуцкер А. И. Физика твердого тела, 1968, т. 10, № 3, с. 838.
10. Дадобаев Г., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1616.
11. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. М.: Физматгиз, 1958.

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

Поступила в редакцию
14.XII.1982

DYNAMICS OF MOLECULES IN LOADED ORIENTED POLYMERS

*Slutsker A. I., Savitskii A. V., Dadobaev G.,
Ismonkulov K., Sidorovich A. A.*

Summary

Oriented amorphous-crystalline polyethylene and polycaproamide have been studied. Dynamics of molecules in amorphous intercrystalline regions was characterized by temperature dependence (in the 100-350 K range) of intensity of small-angle reflex, in crystallites — by the temperature change of wide-angle equatorial reflexes. Stretching loading was performed up to 240 (polycaproamide) and 2100 MPa (PE). The sharp retardation of segmental vibrations in amorphous regions under loading was observed, while the crosswise vibrations of molecules in crystals practically were not affected by loading (up to 2100 MPa for PE).