

УДК 541.64:539.3

## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КРИВОЙ РАСТЯЖЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Цобкалло Е. С., Чеголя А. С.

С помощью метода ИК-спектроскопии дается интерпретация кривых «нагрузка – удлинение» для ориентированных поликапроамида и ПП. Характер зависимости текущий модуль – удлинение отражает функцию распределения проходных цепей в аморфных областях по длинам.

Известно, что прочность и другие механические характеристики аморфо-кристаллического ориентированного полимера в значительной степени определяются структурой аморфных областей; при этом все большее внимание уделяется рассмотрению функции распределения проходных цепей в аморфных областях по длинам [1–3]. Важно знать функцию распределения проходных полимерных цепей по длинам и при изучении процессов деформирования, разрушения, упрочнения и т. д. [4–6]. Вид и характер этой функции можно определить экспериментально [2, 6–8]. В настоящей работе предлагается использовать для этой цели кривую растяжения. Действительно, ранее указывалось на то, что кривая нагрузка  $\sigma$  – удлинение  $\epsilon$  полимера является чувствительной характеристикой его структуры, и прежде всего строения аморфных областей [9–11]. Однако детальных структурных исследований, подтверждающих это, проведено не было. Поэтому целью настоящей работы являлось изучение характера диаграмм растяжения  $\sigma(\epsilon)$  для ориентированных полимеров в зависимости от структуры и молекулярных перестроек, происходящих в образце при его растяжении.

Объектами исследования служили ориентированные волокна и пленки из поликапроамида (ПКА) с  $M_w=2 \cdot 10^4$  и кратностью вытяжки  $\lambda=3,5$  или 6,0 и ПП с  $M_w=5 \cdot 10^5$  и  $\lambda=18$ . Диаграммы  $\sigma-\epsilon$  получали на приборе «Инстрон» по стандартной методике в непрерывном режиме растяжения, а также на специальном устройстве («улитке») в точечном режиме постепенного нагружения образца [12]. «Улитку» помещали непосредственно в кюветной камере ИК-спектрометра DS-403G, что позволяло одновременно следить за структурными перестройками в полимере при его растяжении. С помощью метода ИК-спектроскопии наблюдали за конформационными переходами и молекулярными разрывами. Конформационные перестройки в полимерах изучали в соответствии с методикой, описанной в работах [13, 14], а молекулярные разрывы – по работам [15, 16]. Изучаемые образцы ПКА в ряде случаев подвергали термоокислительной деструкции в сушильном шкафу и усадке путем пластифицирующего действия воды на ПКА. Влагосодержание ПКА  $W$  оценивали весовым способом, а относительную влажность воздуха в эксикаторе с образцами изменяли, варьируя соотношение компонент смеси  $H_2O + H_2SO_4$  [17]. Большие величины усадки  $S$

$$S = \frac{(l_0 - l)}{l_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $l_0$  – длина исходного образца,  $l$  – длина образца после усадки, достигали кипячением ПКА в воде в течение 30 мин.

На рис. 1, а представлена типичная диаграмма растяжения ориентированного ПКА. Аналогичные диаграммы наблюдали для других ориентированных полимеров, таких как ПЭ, ПП, ПЭТФ и т. д. Зависимость текущего модуля от деформации для того же образца ПКА иллюстрируется рис. 1, б. Эта зависимость получена дифференцированием диаграммы растяжения по  $\epsilon$ , а именно:  $E(\epsilon)=d\sigma(\epsilon)/d\epsilon$  [10]. В соответствии с

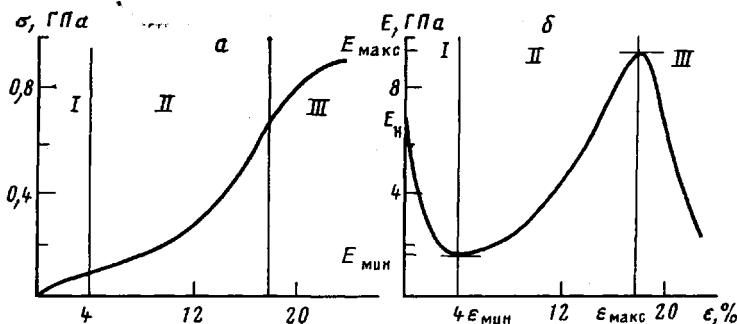


Рис. 1. Диаграмма нагрузка – удлинение (а) и зависимость текущего модуля от деформации для ориентированного волокна ПКА (б).  $\lambda=5$

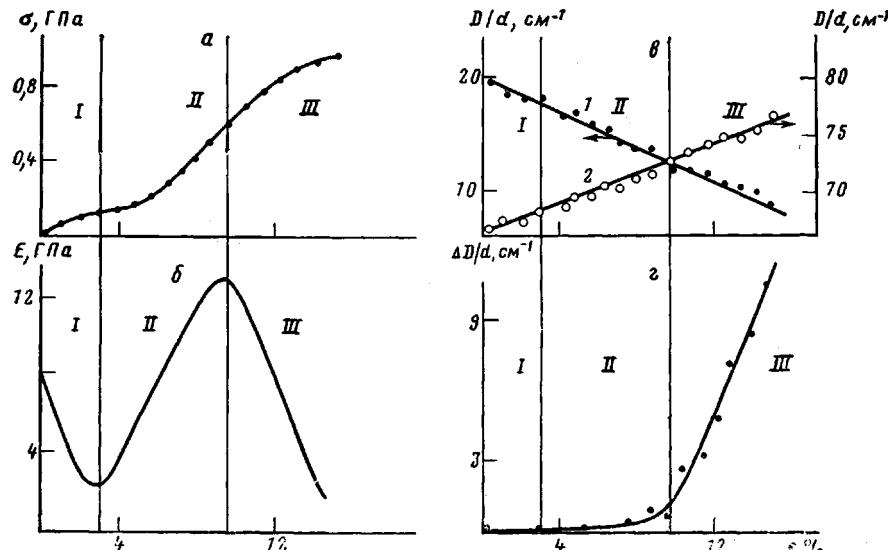


Рис. 2. Диаграмма нагрузка – удлинение ориентированной пленки ПКА (а); зависимость текущего модуля от деформации пленки ПКА (б); изменение содержания гош- (1) и транс-конформеров (2) (в) и накопление молекулярных разрывов при растяжении пленки ПКА (г).  $\lambda=6$ . ИК-полосы поглощения,  $\text{см}^{-1}$ : в – 980 (1) и 930 (2); г – 1740

работой [10] на кривой  $E(\varepsilon)$  можно выделить три характерных области: область падения модуля I ( $\varepsilon \leq 4\%$ ); область роста модуля II ( $18\% \geq \varepsilon \geq 4\%$ ); область вторичного падения модуля III ( $\varepsilon \geq 18\%$ ). Выделяют и большее число областей, например в работе [11], однако лишь перечисленным трем, как будет показано ниже, можно придать ясный физический смысл. На зависимости  $E(\varepsilon)$  указаны также значения начального модуля  $E_n$ , модуля упругости и удлинения в минимуме кривой ( $E_{\min}$  и  $\varepsilon_{\min}$ ) и в ее максимуме ( $E_{\max}$  и  $\varepsilon_{\max}$ ).

В ряде работ, в том числе в работе [10], высказывалось предположение, что вид зависимости  $E(\varepsilon)$  отражает функцию распределения проходных цепей в аморфной области по длинам. Для проверки этой гипотезы в настоящей работе были проведены прямые структурные исследования. На рис. 2 показана связь между кривой растяжения ориентированного ПКА и молекулярными перестройками, происходящими при деформировании полимера. Видно (рис. 2, в), что растяжение ПКА сопровождается практически линейным падением содержания свернутых гош-изомеров. Для транс-изомеров наблюдался линейный рост концентрации.

Зависимость накопления относительного числа молекулярных разрывов имеет иной характер (рис. 2, г). Заметное накопление разрывов наблюдается лишь в области III. На основе ранних исследований [12–16] и вновь полученных данных можно считать, что растяжение ориентированного ПКА в областях I–III осуществляется в результате разворачи-

вания молекулярных цепей в аморфных областях путем конформационных перестроек. Поскольку текущий модуль образца определяется индивидуальным модулем каждой полимерной цепи, числом проходных цепей и межмолекулярным взаимодействием, то в области I, где модуль упругости уменьшается, по-видимому, разрываются межфибриллярные проходные цепи в соответствии с моделью, предложенной в работе [18]. Согласно этой модели, межфибриллярные проходные цепи в ориентированном полимере более вытянуты по сравнению с внутрифибриллярными. Концентрация межфибриллярных цепей может быть невелика, поэтому их трудно регистрировать с помощью метода ИК-спектроскопии. Однако их разрушение дает возможность полностью «выбирать» свернутость наиболее коротких внутрифибриллярных проходных цепей в первый момент растяжения. С переходом в область II проходные цепи становятся выпрямленными и уже несут нагрузку. При дальнейшем росте удлинения (в области II) количество несущих нагрузку цепей становится все больше, что ведет к росту  $E$ . В области III (падение  $E$ ) процесс молекулярных разрывов превалирует над ростом количества нагруженных цепей. Действительно, согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 2, г), в области III идет интенсивное образование молекулярных разрывов. Именно конкуренция двух процессов (рост количества несущих нагрузку цепей и увеличение количества разорванных цепей) определяет положение максимума на зависимости  $E(\epsilon)$ .

На рис. 1 и 2 показана диаграмма  $\sigma - \epsilon$  ориентированного полимера, которая носит наиболее общий характер. В качестве частного случая следует привести диаграмму растяжения (рис. 3, а) для высокоориентированного ПП ( $\lambda=18$ ). Текущий модуль для такого образца монотонно падает при растяжении (рис. 3, б), а накопление молекулярных разрывов начинается практически с момента растяжения ПП. Такой характер деформационной кривой можно объяснить следующими причинами. Молекулярная структура исследуемого образца ПП уже в исходном недеформируемом полимере имеет большое количество несущих нагрузку цепей. Поэтому как только начинает растягиваться образец, сразу же возникает значительное количество молекулярных разрывов. Иными словами, растяжение образца ПП подчиняется закономерностям области III, а области I и II на деформационной кривой отсутствуют.

Рассмотрим влияние различных условий испытания и исходной структуры на характер диаграммы  $\sigma - \epsilon$  ориентированных полимеров. Отметим, что довольно значительное увеличение скорости растяжения образца (от 0,2 до 200 мм/мин) не привело к существенному изменению вида диаграммы растяжения. При этом лишь несколько возросла разрывная прочность образца (на ~6%). Поэтому наши выводы о структурной интерпретации кривых растяжения, полученных в нестандартном режиме (по точкам), можно перенести на указанный интервал скоростей растяжения.

Рис. 4, а характеризует влияние величины предварительной усадки ПКА ориентированного волокна на вид диаграммы растяжения. На рис. 4, б представлены аналогичные зависимости для текущего модуля. Из этого рисунка видно, что чем выше величина  $S$ , а следовательно, и степень свертности молекулярных цепей [19], тем максимум на зависимости  $E(\epsilon)$  дальше отстоит от начала координат по оси  $\epsilon$ . Изменение положения максимума по обеим координатным осям ( $E_{\max}$  и  $\epsilon_{\max}$ ) с ростом  $S$  происходит приблизительно по линейному закону (рис. 5, а). Усадка волокна вызывает сворачивание проходных цепей в аморфных областях [19], что ведет к их более широкому распределению по длинам. Действительно, максимумы на зависимости  $E(\epsilon)$  становятся шире с увеличением  $S$ .

Покажем, что вид деформационной кривой в области I определяется межмолекулярным взаимодействием. С уменьшением взаимодействия в результате пластификационной обработки ПКА наблюдалось уменьшение текущего модуля в области I (рис. 4, б). Рис. 5, б демонстрирует связь между изменением  $E_1$  (модуля при  $\epsilon=1\%$ ) и содержанием воды  $W$  в ориентированном волокне ПКА. С ростом влагосодержания  $E_1$  монотонно

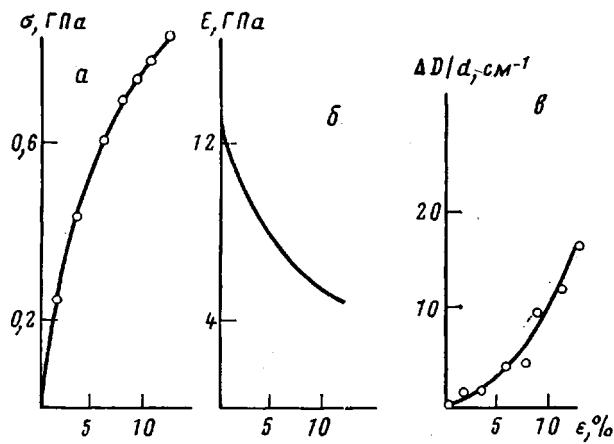


Рис. 3. Диаграмма нагрузка – удлинение для ориентированной пленки ПП ( $\lambda=18$ ) (а); зависимость текущего модуля от деформации пленки ПП (б) и накопление молекулярных разрывов (ИК-полосы поглощения на частотах 1710 и 1735 см<sup>-1</sup>) при растяжении пленки ПП (в)

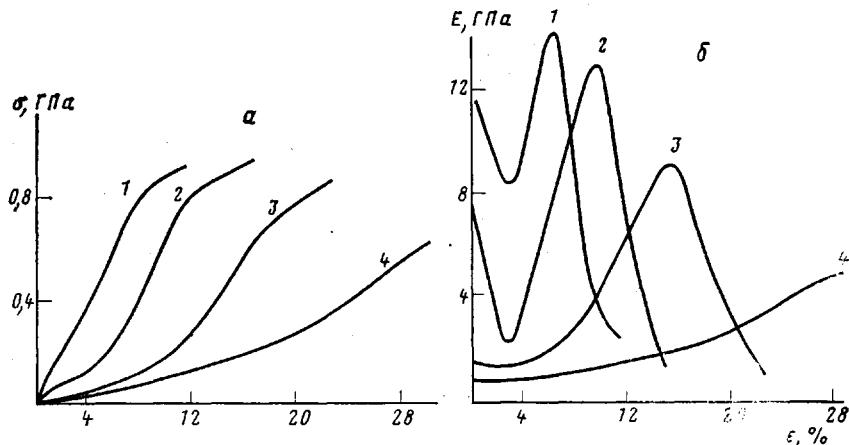


Рис. 4. Диаграмма нагрузка – удлинение ориентированного волокна ПКА (а) и зависимость текущего модуля от деформации для волокна ПКА (б).  $\lambda=6$ . 1 – нить с катушкой; 2–4 – нить выдержана в свободном состоянии на воздухе с относительной влажностью 30 % в течение 1 сут (2), над парами  $H_2O$  в экскаторе в течение 1 сут (3) и в кипящей  $H_2O$  в течение 30 мин (4).  $S=0$  (1); 3,5 (2); 8,3 (3) и 18,3% (4)

падает. При сушке волокна, когда вода из ПКА удаляется и растет межмолекулярное взаимодействие, одновременно происходит увеличение  $E$ .

Влияние термоокислительной деструкции на характер деформационной кривой иллюстрирует рис. 6. Для исходного (не подвергнутого деструкции) ориентированного образца ПКА имеет место типичная диаграмма растяжения (рис. 6, а, б, кривая 1). Деструкция полимера значительно изменила вид деформационной кривой (кривая 2). Во-первых, уменьшилась величина разрывной прочности и удлинения. Во-вторых, практически отсутствуют области II и III. Можно полагать, что прогревание в течение длительного времени в жестких условиях вызвало деструкцию большого числа проходных цепей. При этом в первую очередь порвались наиболее свернутые (с повышенным содержанием гош-изомеров) проходные цепи. Полученный результат согласуется с экспериментальными данными работы [20], в которой также указывалось на то, что окислительная деструкция начинается с цепей с большим содержанием свернутых изомеров.

Итак, на основе полученных данных можно заключить, что деформационная зависимость текущего модуля  $E(\epsilon)$  действительно отражает

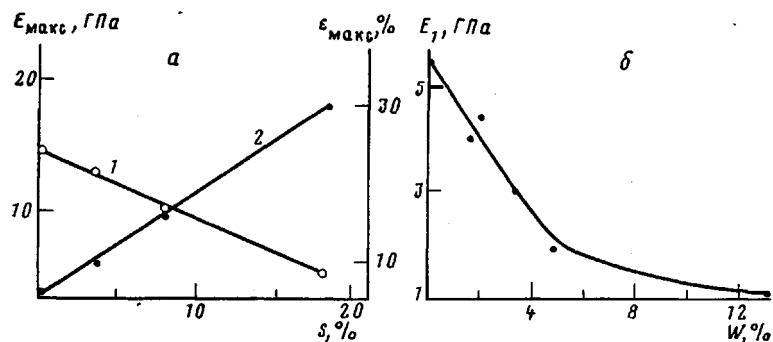


Рис. 5. Зависимость модуля (1) и удлинения (2) в максимуме кривой текущий модуль – удлинение для ориентированного волокна ПКА от величины усадки (а) и зависимость модуля при  $\epsilon=1\%$  от влагосодержания волокна ПКА (б).  $\lambda=5$

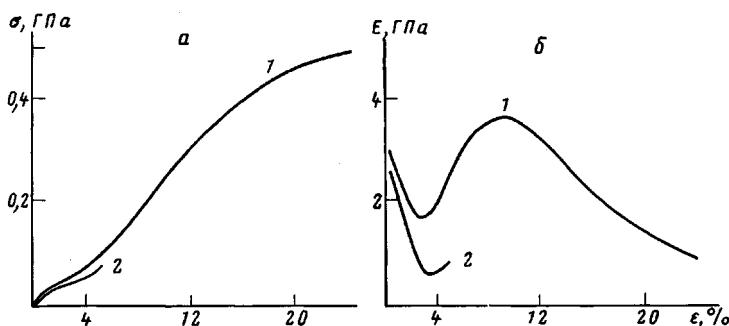


Рис. 6. Диаграмма нагрузка – удлинение (а) и зависимость текущего модуля от деформации для слабоориентированного волокна ПКА (б).  $\lambda=3,5$ . 1 – до прогревания образца, 2 – после прогревания при  $200^{\circ}$  на воздухе в течение 5 ч

функцию распределения проходных цепей по длинам. Согласно работе [5], внешнее растягивающее напряжение можно записать в виде

$$\sigma(L) = N \int_{L_1(L)}^{L_2(L)} f(L, l) \varphi(l) dl, \quad (2)$$

где  $f(L, l)$  – растягивающее напряжение на отдельной цепи,  $L$  – длина аморфной прослойки,  $l$  – длина проходной цепи в недеформированном состоянии,  $\varphi(l)$  – функция распределения проходных цепей по длинам,  $N$  – нормировочный множитель, постоянный при отсутствии разрыва цепи. Из этой формулы видно, что между  $\varphi(l)$  и текущим модулем существует прямая связь. Полученные кривые  $E(\epsilon)$  (рис. 1 и 2) описываются зависимостью, близкой к гауссовой (при этом следует помнить о влиянии межмолекулярного взаимодействия на характер кривой и необходимости учета этого факта). Аналогичный вид зависимости  $\varphi(l)$  для ориентированных полимеров был получен экспериментально и теоретически в работах [1–3, 6], а также для функции распределения цепей по нагрузкам  $\varphi(\sigma)$  [21], которая непосредственно связана с  $\varphi(l)$  [8, 21]. Некоторое отличие величины  $\varphi(l)$ , полученной в работе [7], от настоящей, по-видимому, объясняется неучетом в цитируемой работе полидисперсности больших периодов и иными условиями эксперимента.

Можно утверждать, что характер диаграммы нагрузка – удлинение для ориентированных аморфно-кристаллических полимеров действительно определяется строением аморфных областей, важнейшей характеристикой которых является функция распределения проходных цепей по длинам  $\varphi(l)$ . При этом вид функции  $\varphi(l)$  находит свое отражение в деформационной зависимости текущего модуля  $E(\epsilon)$ . Область I на кривой  $E(\epsilon)$  соответствует расправлению наиболее коротких проходных цепей в аморф-

ных областях. Область II отвечает интенсивному росту числа нагруженных проходных цепей, а область III — интенсивному протеканию процесса разрушения полимера с образованием молекулярных разрывов. Зависимость  $E(\varepsilon)$  лишь в первом приближении характеризует функцию  $\varphi(l)$ . Для детального выяснения истинной формы  $\varphi(l)$  следует провести градиуровку зависимости  $E(\varepsilon)$ , установив корреляцию с такими структурными параметрами, как размер большого периода и аморфной прослойки, конформационный состав, число и ориентация проходных цепей. Кроме того, представляет интерес более сложный вопрос о структурной интерпретации кривых растяжения для неориентированных полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Peterlin A. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 7, p. 1151.
2. De Vries K. L., Lloyd B. A., Williams M. L. J. Appl. Phys., 1971, v. 42, № 12, p. 4644.
3. Зайцев М. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2394.
4. Чевычелов А. Д. Механика полимеров, 1967, № 1, с. 8.
5. Губанов А. И., Кособукин В. А. Механика полимеров, 1974, № 5, с. 922.
6. Кауши Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981, с. 440.
7. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Куksenko В. С. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 7, с. 2184.
8. Wool R. P. Polymer Engng and Sci., 1980, v. 20, № 12, p. 805.
9. Juilfs J. Kolloid-Z. und Z. für Polymer, 1970, B, 241, № 1, S. 897.
10. Schultze-Gebhardt F. Faserforsch. und Textiltechn., 1977, B, 28, № 9, S. 467.
11. Von Falkai B., Wilsing H. Textil. Praxis, 1978, B, 33, № 11, S. 1324.
12. Новак И. И., Шаблыгин М. В., Пахомов П. М., Корсуков В. Е. Механика полимеров, 1975, № 6, с. 1077.
13. Пахомов П. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ АН СССР, 1976. 164 с.
14. Шаблыгин М. В., Пахомов П. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 448.
15. Корсуков В. Е. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ АН СССР, 1973. 162 с.
16. Пахомов П. М., Пантаев В. А., Шаблыгин М. В. Хим. волокна, 1979, № 2, с. 32.
17. Пакшвер А. Б., Конкин А. А., Кукин Г. Н. Справочник по аналитическому контролю в производстве искусственных и синтетических волокон. М.: Лег. пром-сть, 1957, с. 472.
18. Prevorsek D. C. J. Macromolec. Sci., 1974, v. 9, № 4, p. 733.
19. Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Цаплин В. А., Баранова С. А., Высоцкая З. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 572.
20. Panoport H. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2343.
21. Веттергель В. И., Новак И. И. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 5, с. 1417.

Всесоюзный научно-исследовательский  
инstitut sinteticheskikh volokon

Поступила в редакцию  
5.VII.1984

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

#### INTERPRETATION OF STRETCHING CURVE OF ORIENTED POLYMERS

Pachomov P. M., Shablygin M. V., Tsobkallo Ye. S., Chegolya A. S.

#### Summary

The «load-elongation» curves for oriented polycaproamide and polypropylene are interpreted with the aid of IR-spectroscopy method. The character of dependence of the current modulus on elongation is shown to be related with the function of length distribution of communicating chains in amorphous regions.