

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 11

УДК 541.64:539.3

## ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКИ РАСТЯГИВАЕМЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Милагин М. Ф., Шишкун Н. И.

Установлено, что наибольшая степень молекулярной ориентации аморфных полимеров, достигаемая при их высокоэластическом растяжении, равна 0,3–0,4. Низкая «ориентируемость» аморфных полимеров обусловлена релаксационным переходом части их молекул из ориентированного в неориентированное состояние [1] и наличием неориентирующихся участков молекул, образующих узлы сетки. Вследствие этих причин растягиваемые образцы аморфных полимеров (пленки и волокна) приобретают композитное строение, характеризуемое наличием в них распрямленных в направлении растяжения цепей и неориентированной фазы.

Высокопрочные ориентированные полимерные пленки и волокна изготавливают из полимеров с линейными макромолекулами. Высокая степень ориентации большинства пленок и волокон создается путем их предварительного высокоэластического растяжения.

Высокоэластическое растяжение линейных полимеров сопровождается сильно выраженным релаксационными процессами. Вследствие этого ориентационное ДЛП оказывается зависимым не только от степени растяжения, но и от температуры, ММР и ММ полимерных образцов, скорости их растяжения. Величины ориентационного ДЛП<sup>1</sup>, фиксируемые в любой момент высокоэластического растяжения, оказываются неравновесными. Теории высокоэластичности и ДЛП развиты в основном для полимеров сеточного строения, каучуков, для которых температурно-временные зависимости ДЛП практически отсутствуют. Теория ДЛП линейных полимеров, учитывающая временные зависимости, рассмотрена в работе [2].

Особый интерес для полимеров, используемых на практике, представляет знание предельного ДЛП  $\Delta N$ , отвечающего совершенной ориентации молекул в направлении вытяжки. По величинам  $\Delta N$  и  $\Delta n$  ориентированного аморфного полимера можно определить среднюю степень ориентации его молекул как [3]

$$F = \Delta n / \Delta N \quad (1)$$

К настоящему времени известны значения  $\Delta N$  ряда аморфных полимеров. Соответственно представляется возможным использовать метод ДЛП для установления основных закономерностей изменения  $F$  полимеров этого класса со степенью растяжения  $L$  и сопоставить полученные зависимости  $F=f(L)$  с разными теоретическими предсказаниями<sup>2</sup>. Нам представляется, что такое сопоставление опытных данных с теориями, в том числе с сеточными, разработанными для каучуков, может быть полезным для понимания процессов, происходящих в высокоэластически растягиваемых аморфных полимерах линейного строения.

<sup>1</sup> ДЛП, связанное с деформацией межатомных связей и валентных углов, в работе не рассматривается.

<sup>2</sup> Здесь и далее  $L=l/l_0$ , где  $l_0$  и  $l$  – соответственно длина образца до и после растяжения.

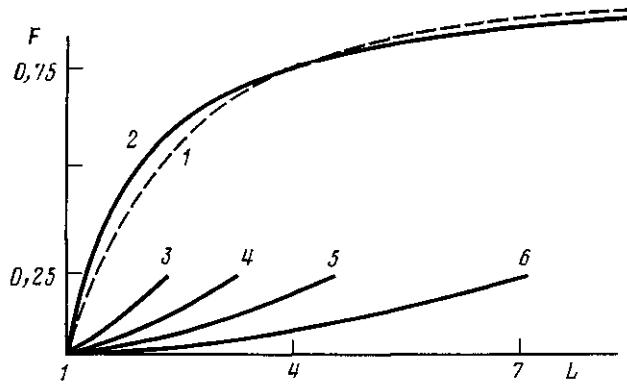


Рис. 1. Зависимости степени ориентации  $F$  от степени вытяжки  $L$  для различных расчетных моделей полимера: 1 – податливая матрица – сегменты [4–6]; 2 – деформируемый каркас [7]; 3, 4, 5 и 6 – гауссова сетка [9] при  $n$ , равном 5, 10, 20 и 50 соответственно

1. Кривая 1 на рис. 1 построена в соответствии с уравнением

$$F = \frac{2L^3+1}{2(L^3-1)} \frac{3L^3}{2(L^3-1)^{1/2}} \operatorname{tg}^{-1}(L^3-1)^{1/2}, \quad (2)$$

полученным расчетным путем [4–6] для модели полимера, представляющей собой податливую матрицу с хаотически распределенными в ней прямыми участками молекул – сегментами, которая подвергается одноосному растяжению.

Кривая 2 на рис. 1 отвечает расчетным данным [7] для модели деформируемого каркаса, ячейками которого являются отдельные сегменты. Уравнение кривой 2 имеет вид [7, 8]

$$F = (L-1)/L \quad (3)$$

Кривые 3–6 на рис. 1 показывают расчетные зависимости  $F=f(L)$  для гауссовой сетки. Уравнение кривых 3–6 имеет вид [9]

$$F = (L^2 - L^{-1})N_c / 5N_s, \quad (4)$$

где  $N_c$  и  $N_s$  – соответственно число цепей и сегментов в 1 см<sup>3</sup> полимера. Отношение  $N_s/N_c$  равно числу сегментов  $n$ , составляющих одну цепь. Уравнение (4) получено для идеальной сетки, цепи которой состоят из большого числа сегментов, имеют одну и ту же длину и деформируются при одноосном растяжении по аффинному механизму.

В усовершенствованных теориях ДЛП реальных сеток [10, 11] получены более сложные, чем уравнение (4), зависимости ДЛП (и  $F$ ) от  $L$ . Важно, что для сеток разной густоты усовершенствованные теории в координатах  $\Delta n - L$  и  $F - L$  предсказывают веер кривых, начальные наклоны которых отличаются друг от друга в той же степени, как и наклоны кривых 3–6 на рис. 1.

В модели податливая матрица – сегменты и в модели деформируемого каркаса основным параметром, определяющим ориентацию, является степень растяжения  $L$ ; растягивающее напряжение  $\sigma$  может быть произвольным. В противоположность этому в каждой из сеточных моделей имеется своя определенная зависимость  $\sigma$  от  $L$ . В частности, для гауссовой сетки [9]

$$\sigma = N_s k T (L^2 - L^{-1}) = \rho N T (L^2 - L^{-1}) / M_c, \quad (5)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $N$  – число Авогадро;  $\rho$  – плотность;  $M_c$  – средняя ММ участка цепи между узлами сетки, а соотношение между  $F$  и  $\sigma$  имеет вид

$$F/\sigma = 1/(5N_s k T) \quad (6)$$

Предельное двойное лучепреломление  $\Delta N$  и оптические коэффициенты напряжения аморфных полимеров

Полимер	$\Delta N$	$\Delta n/\sigma, \text{ГПа}^{-1}$	$F/\sigma, \text{ГПа}^{-1}$
ПС	-0,16 [14, 15]	-4,8 [13]	30
ПММА	-0,0043 [17]	-0,13 [12]	30
ПММА + 6% ДБФ	-0,0031 *	-0,095	-
ПЭТФ	0,275 [18]	9,0	31
ПВА	0,043 *	1,3 [16]	-

\* Оценено по формуле (8).

2. В таблице приведены значения  $\Delta N$  ряда аморфных полимеров. В дальнейшем они использованы для определения  $F$  образцов. При этом зависимости  $F=f(L)$  и величины  $F/\sigma$  полимеров установлены на основе вновь полученных и ранее опубликованных данных [12–16].

Ориентационную вытяжку образцов осуществляли при температурах  $T$  выше температур их стеклования  $T_c$  под действием сил разной величины. По истечении времени  $t$  деформирование образцов прекращали путем быстрого понижения температуры до 293 К. Длительность вытяжки варьировали от ~2 до 7200 с. После разгрузки образцов при комнатной температуре (293 К) определяли их ориентационное ДЛП ( $\Delta n$ ) и степень замороженной деформации  $L$  (степень вытяжки). Опыты с отжигом ориентированных образцов при  $T > T_c$  показали, что все  $L$  образцов, полученных в выбранных условиях вытяжки, отвечают обратимым деформациям. Делением величины силы на поперечное сечение ориентированного образца рассчитывали растягивающее напряжение  $\sigma$ . ДЛП образцов измеряли на поляризационном микроскопе МИН-8 с помощью компенсатора Бабине – Солейля, а их размеры – на вертикальном и горизонтальном компараторах ИЗВ-1 и ИЗА-2. Здесь рассмотрены данные по вытяжке ПС, ПММА, ПММА+6% дибутилфталата (ДБФ), ПВА и ПЭТФ. Температуры стеклования (градусы Кельвина) и ММ (определенные вискозиметрически) исследованных полимеров в порядке их перечисления соответственно равны 373, 393, 383, 318, 353 и  $7 \cdot 10^5$ ,  $3,5 \cdot 10^6$ ,  $2 \cdot 10^6$ ,  $2 \cdot 10^5$ ,  $3 \cdot 10^4$ .

Неориентированные образцы полимеров были аморфными. Образцы ПММА, ПС и ПВА сохраняли аморфное строение при всех  $L$  вплоть до разрывных. Образцы ПЭТФ до некоторых  $L$  также сохраняли аморфное строение, но при дальнейшем увеличении  $L$  становились аморфно-кристаллическими, и наблюдалось возрастание в них доли кристаллической фазы.

3. В таблице приведены оптические коэффициенты напряжения  $\Delta n/\sigma$ , отвечающие высокоэластическому состоянию полимеров. По данным настоящей работы и литературным данным [13, 12, 16, 19, 20] в области малых  $\sigma$  (от 0 до ~5 МПа) отношение  $\Delta n/\sigma$  для любого аморфного полимера является постоянным, не зависящим от  $L$ . Этот факт соответствует выводам классической сеточной теории [9] и теории [2] для линейных полимеров.

В таблице для трех полимеров приведены также величины  $F/\sigma$ , которые в отличие от  $\Delta n/\sigma$  можно назвать истинными оптическими коэффициентами напряжения. Из таблицы следует, что полимеры разного химического строения характеризуются примерно одинаковым значением истинного коэффициента напряжения

$$F/\sigma \approx 30 \text{ ГПа}^{-1} \quad (7)$$

В соответствии с уравнением (6) постоянство  $F/\sigma$  означает, что аморфные полимеры имеют примерно одну и ту же объемную концентрацию сегментов. В свою очередь этот факт может быть следствием того, что рассматриваемые полимеры – гибкоцепные, и их сегменты не сильно отличаются по длине.

Уравнение (7) с учетом выражения (1) можно переписать в виде

$$\Delta N \approx 0,033 \Delta n/\sigma \quad (\text{ГПа}^{-1}) \quad (8)$$

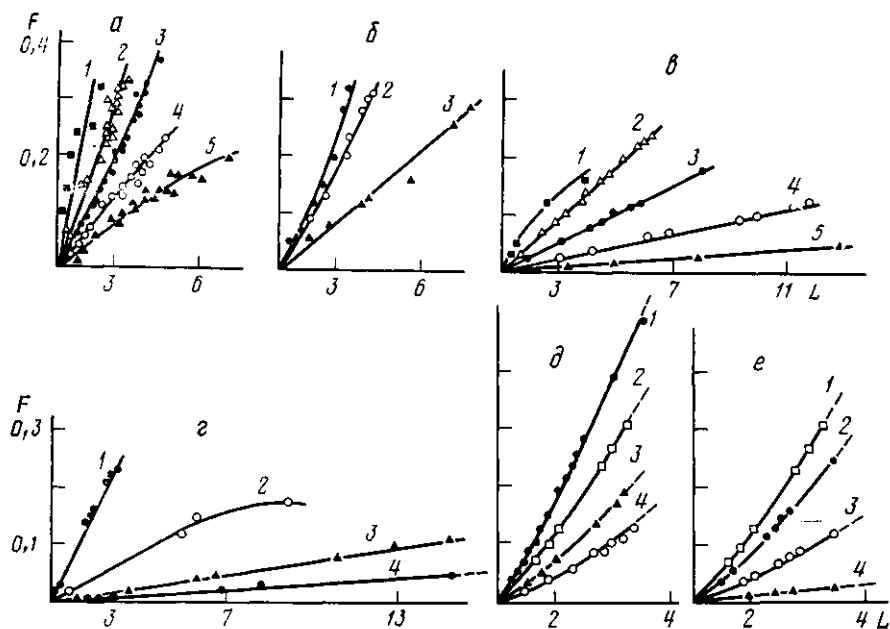


Рис. 2. Зависимость степени ориентации  $F$  от степени вытяжки  $L$  для ПММА+6% ДБФ (а), ПММА (б), ПС (в), ПВА (г) и ПЭТФ (д, е). Температура вытяжки – а: 1 – 368, 2 – 375, 3 – 396, 4 – 437, 5 – 455 К; б: 1 – 398, 2 – 413, 3 – 466 К; в: 1 – 373, 2 – 383, 3 – 403, 4 – 423, 5 – 453 К; г: 1 – 318, 2 – 328, 3 – 353, 4 – 383 К; д: 1–4 – 353, е: 1 – 353, 2 – 358, 3 – 363, 4 – 373 К; длительность вытяжки – а–е: 2 с; г: 60 с; д: 1 – 5, 2 – 180, 3 – 1800, 4 – 7200 с; е – 180 с

Величины  $\Delta N$  для ПММА+6% ДБФ, приведенные в таблице, оценены из известных значений  $\Delta n/\sigma$  с помощью уравнения (8).

Уравнения (7) и (8) получены на основе ограниченного числа данных. Их справедливость для широкого круга гибкоцепных полимеров требует своего подтверждения.

На рис. 2 показаны зависимости величин степени ориентации  $F$  от степени вытяжки  $L$ , варьируемых от нулевых до наибольших разрывных значений для ПММА+6% ДБФ, ПММА, ПС и ПВА. Кривые зависимости  $F=f(L)$  для ПЭТФ ограничены значениями  $L$ , которые отвечают началу интенсивной кристаллизации образцов. Некристаллизующиеся образцы полимеров, как видно из рис. 2, характеризуются разными наибольшими величинами  $F$ , лежащими в диапазоне 0,23–0,37.

На рис. 3 по нашим и литературным данным построена зависимость наибольших, полученных в условиях горячей ориентационной вытяжки, значений  $F$  от логарифма ММ для ряда полимеров. Данные рис. 3 показывают, что по мере роста ММ полимера наибольшая  $F$  вначале возрастает, а затем при  $M > 10^6$  достигает постоянного значения, равного  $\sim 0,35$ .

С целью выяснения возможности еще большего повышения  $F$  полимеров любой фиксированной ММ мы осуществляли помимо горячей холодную (при  $T < T_c$ ) ориентированную вытяжку образцов некоторых полимеров и холодную довытяжку частично ориентированных образцов.

С помощью таких приемов нам удавалось повышать  $F$  лишь незначительно, не более чем на 10% по сравнению с наибольшими  $F$ , полученными в условиях горячей вытяжки. В частности,  $F$  образцов ПММА+6% ДБФ за счет дополнительной холодной вытяжки повышается с 0,37 до 0,4 [16].

Из представленных на рис. 2 и 3 данных следует, что образцы аморфных полимеров с высокими  $F$  получаются при температурах, близких к  $T_c$ , и сравнительно коротких длительностях вытяжки ( $t=2-60$  с). Значения  $L$  образцов при этом не являются наибольшими. Наибольшие  $L$  достигаются при более высоких температурах и длительностях вытяжки, т. е. в условиях, при которых получаются малые  $F$ . Исследованные образцы ПС в этих условиях растягивались до  $L \approx 40$ . В работе [24] показано, что об-

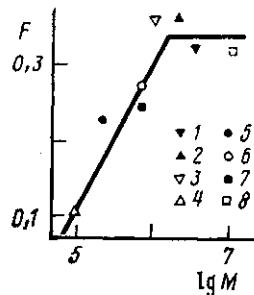


Рис. 3

Рис. 3. Наибольшая степень ориентации полимеров разной ММ: 1 – ПММА, 2 – ПММА+6% ДБФ, 3 и 4 – ПММА [21], 5 – ПВА, 6 – ПВА [22], 7 – ПС, 8 – ПС [23]

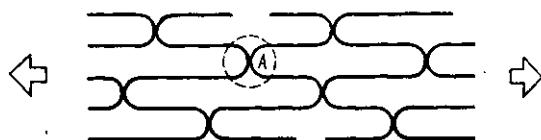


Рис. 4

Рис. 4. Конфигурация цепей сетки одноосно-растянутого полимера

ратимые  $L$  образцов ПВА могут достигать еще больших значений (до  $L=400$ ).

Сравнение приведенных выше данных с теоретическими (уравнениями (2) и (3)) показало, что модель податливая матрица – сегменты и модель деформируемого каркаса непригодны для описания совокупности данных по ориентационной вытяжке аморфных полимеров линейного строения. Удовлетворительное описание может быть сделано на основе представлений о сеточном строении этих полимеров.

Узлы сетки линейных аморфных полимеров, образующиеся за счет межмолекулярных связей и переплетений макромолекул, в растягиваемых образцах способны со временем разрушаться, вызывая уменьшение густоты сетки и увеличение длины ее участков между узлами сетки [1, 12, 13]. Чем выше температура и меньше средняя ММ полимера, тем интенсивнее при прочих равных условиях развиваются процессы разрыва сеточных узлов. Все это обуславливает сложную, неоднозначную зависимость  $F=f(L)$  рассматриваемых полимеров.

Степень ориентации аморфных полимеров, по нашим данным, достигает значений ( $F \approx 0,4$ ), превышающих предсказываемые сеточными теориями наибольшие  $F$  ( $F \approx 0,2$  для гауссовых сеток и  $F \approx 0,25$  для негауссовых сеток [9]). Этот результат можно рассматривать как доказательство того, что молекулярные цепи линейных полимеров при больших  $F$  начинают деформироваться не по аффинному механизму, принятому в сеточной теории [9].

Нам представляется, что невозможность получения образцов аморфных полимеров со степенями  $F > 0,4$  обусловлена по крайней мере двумя причинами. Во-первых, ограничение в молекулярной ориентации растягиваемых полимеров происходит из-за развития в них релаксационных процессов – выхода коротких молекул и концов длинных молекул из напряженной сетки и их перехода в свернутое, неориентированное состояние [1]. Чем ниже ММ полимера, тем при прочих равных условиях вытяжки большая часть полимерных молекул и их частей переходит в неориентированное состояние (рис. 3). Во-вторых, образование определенной доли неориентированной фазы в растягиваемых образцах, по нашему мнению, обусловлено телесностью узлов реальной полимерной сетки.

На рис. 4 схематически (в одной плоскости) представлена наиболее вероятная конфигурация цепей реальной сетки растянутого полимера. Направление вытяжки указано стрелками. Каждое звено вблизи узла (вблизи точки А) имеет определенную ориентацию к направлению вытяжки. Однако вокруг точки А всегда можно провести окружность (или сферу) определенного диаметра, внутри которой некоторое количество звеньев в среднем будет находиться в неориентированном состоянии по отношению к направлению вытяжки или любому другому направлению. Поэтому следует считать, что из  $n$  сегментов каждой цепи растягиваемой сетки некоторое их число  $n^*$  в силу ограниченной гибкости реальных цепей – неориентирующеся. Величина  $n^*$  должна быть тем больше, чем больше жест-

кость молекул (больше диаметр окружности или сферы вокруг точки  $A$ ). С увеличением числа узлов в полимере доля неориентирующихся в нем звеньев пропорционально возрастает.

Эти причины обусловливают низкую ориентируемость и неоднородное композитное строение получаемых путем растяжения образцов аморфных полимеров.

Следует отметить, что для кристаллизующихся полимеров в условиях высокоэластического растяжения получаются значительно большие  $F$  как для образцов в целом, так и для их аморфной фазы [18]. Нам представляется, что рассмотренные в статье закономерности должны проявляться и в кристаллических полимерах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шишкун Н. И., Милагин М. Ф. // Механика полимеров. 1966. № 3. С. 323.
2. Read B. E. Polymer. 1962. V. 3. № 2. P. 143.
3. Hermans P. H. // Phys. and Chem. Cellulose Fibers. 1949. P. 468.
4. Kuhn W. // Z. Angew. Chem. 1939. B. 52. № 1. S. 289.
5. Grawford S. M., Kolsky H. // Proc. Phys. Soc. B. 1951. V. 64. № 374. P. 119.
6. Wilchinsky Z. W. // Polymer. 1964. V. 5. № 6. P. 271.
7. Губанов А. И. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 7. С. 1192.
8. Müller H. // J. Polymer Sci. C. 1967. № 20. P. 61.
9. Treloar L. R. G. // Trans. Faraday Soc. 1954. V. 50. № 380. P. 881.
10. Присс Л. С. // Теория упругих и фотоупругих свойств реальных полимерных сеток. Киев, 1978.
11. Erman B., Flory P. J. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 10. P. 1601.
12. Шишкун Н. И., Милагин М. Ф. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. № 10. С. 2682.
13. Шишкун Н. И., Милагин М. Ф., Габараева А. Д. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 12. С. 3453.
14. Габараева А. Д., Милагин М. Ф., Шишкун Н. И. // Механика полимеров. 1967. № 6. С. 1105.
15. Милагин М. Ф., Габараева А. Д., Шишкун Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 513.
16. Милагин М. Ф. Дис... канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе, 1967.
17. Kashiwagi M., Folkes M. J., Ward I. M. // Polymer. 1971. V. 12. № 11. P. 697.
18. Dumbleton I. H. // J. Polymer Sci. A-2. 1968. V. 6. № 4. P. 795.
19. Nielsen L. E., Buchdahl R. // J. Chem. Phys. 1949. V. 7. № 9. P. 839.
20. Журина М. Н., Трапезникова О. Н. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 10. С. 2190.
21. Лайус Л. А., Кувшинский Е. В. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 12. С. 3113.
22. Лайус Л. А., Кувшинский Е. В. // Механика полимеров. 1967. № 4. С. 579.
23. Ломоносова Н. В. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 12. С. 904.
24. Барг Э. И., Спятковский Д. М., Мельтева Н. И. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 84. № 2. С. 257.

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

Поступила в редакцию  
10.IV.1987

#### CHANGE OF MOLECULAR ORIENTATION IN RUBBER-LIKE STRETCHED AMORPHOUS POLYMERS

Milagin M. F., Shishkin N. I.

#### Summary

The most degree of molecular orientation of amorphous polymers attained in their rubber-like stretching is equal to 0.3–0.4. Such low values are related with the relaxational transition of some molecules from the oriented state into the nonoriented one and with a presence of nonoriented molecules fragments included into crosslinks. As a result of these reasons the stretched samples of amorphous polymers (films and fibers) have the composition structure characterized by the presence of chains straightened in the stretching direction and nonoriented phase.