

УДК 541.645539(199+3)

ТОРМОЖЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ И ОПТИМАЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ ПОЛИМЕРОВ

Егоров Е. А., Жиженков В. В.

Рассмотрен вопрос о том, всегда ли высокотемпературная вытяжка гибкоцепных полимеров является «высокотемпературной» на самом деле. В результате торможения молекулярного движения в аморфных областях под действием растягивающей силы фактическая температура стеклования повышается и может значительно превысить T_c ненагруженного полимера. Предложена модель, позволяющая качественно описать процесс ориентационной вытяжки с учетом торможения сегментального движения цепей. Получено уравнение, связывающее предельно допустимую скорость растяжения с кратностью вытяжки. Обсужден физический смысл этого уравнения и возможность направленного выбора режимов упрочняющей вытяжки. Для экспериментальной оценки молекулярной подвижности (на примере ПКА) использован метод ПМР.

Температурно-скоростные режимы ориентационной упрочняющей вытяжки полимеров обычно подбирают на практике методом проб и ошибок. Чтобы выбирать их направленно, по-видимому, недостаточно учитывать только структурные особенности полимеров, необходимо принимать во внимание их динамическую гетерогенность, понимая под этим неоднородность материала на микроскопическом уровне с точки зрения молекулярной (сегментальной) подвижности. Динамическая гетерогенность в гораздо большей степени, чем структура, определяется температурой, но зависит также от механических воздействий (степени вытяжки, растягивающей силы и т. д.). Так, в гибкоцепных частично кристаллических полимерах ниже температуры стеклования T_c интенсивное сегментальное движение отсутствует. С точки зрения молекулярной подвижности полимер однороден — это твердое тело, хотя структурная неоднородность (аморфные и кристаллические области) в нем существует. Для ориентационной вытяжки важно, чтобы аморфные области находились в высокоэластическом состоянии. Поэтому обычно вытяжку проводят при температурах выше T_c и считают ее «высокотемпературной». Но всегда ли она является «высокотемпературной» на самом деле?

Широко распространено мнение, что выше T_c кристаллы остаются твердыми, а некристаллические области оказываются в высокоэластическом состоянии. В действительности это не так: во-первых, вблизи T_c только малая доля цепей аморфных областей участвует в интенсивном сегментальном движении, полное расстекловывание занимает широкий интервал температур, иногда простирающийся до температуры плавления кристаллов; во-вторых, сегментальное движение тормозится с ростом степени вытяжки и особенно под действием растягивающей (ориентирующей) силы. Причины торможения могут быть как внутри-, так и межмолекулярной природы: обеднение конформационного набора цепей, уплотнение аморфных прослоек, а также дополнительная кристаллизация. Совокупность этих явлений будем условно называть механическим стеклованием¹.

¹ Чтобы избежать терминологической неясности, отметим, что здесь термин «механическое стеклование» употребляется не в динамическом (как, например, в работе [1]), а в статическом значении — под этим подразумевается явление увеличения жесткости полимера под действием растягивающей силы [2].

Механическим стеклованием нельзя пренебречь при исследовании процесса ориентационной вытяжки.

Будем определять расстекловывание как переход, при котором полимерные цепи приобретают высокую сегментальную подвижность, связанную с поворотно-изомерными переходами. Подвижность цепей аморфных областей не одинакова, например, она ниже у сильно распрымленных проходных цепей. Можно дифференцировать микрообласти полимера по молекулярной подвижности и ставить вопрос о степени расстеклованности полимера. Под степенью расстеклованности будем понимать долю (весовую), которую составляют в полимере микрообласти, находящиеся в высокоэластическом состоянии при заданных внешних условиях. Этую долю легко определить экспериментально с помощью метода ПМР.

Узкая компонента в ПМР-спектре, появляющаяся выше T_c , пропорциональна числу подвижных звеньев [3]. Отношение C_m площади узкой компоненты к общей площади спектра есть степень расстеклованности или доля «подвижной фракции». Как оказалось, за счет механического стеклования C_m может приближаться к нулю при температурах, значительно превышающих T_c и даже близких к температуре плавления кристаллов [4]. В этих условиях вытяжку нельзя считать высокотемпературной, так как аморфные области полностью застеклованы. Дальнейшая деформация должна приводить к резкому возрастанию силы и разрушению полимера по «твердотельному» механизму [5]. Наблюдаемые предвестники разрушения при приближении к предельным кратностям вытяжки: раскальвание кристаллитов, образование полос сброса, резкое возрастание количества разорванных связей, возникновение микротрещин [5–7] являются, по нашему мнению, не первопричинами прекращения упрочняющей вытяжки, а следствием того, что делается попытка растянуть не высокоэластическое, а твердое тело.

В сегментальном движении участвуют только нераспрымленные цепи. Вклад в прочность они практически не дают, но являются, с одной стороны, резервом упрочнения, а с другой — способствуют перестройке структуры как своего рода смазки. Если подвижная фракция не уменьшается при вытяжке, то это означает, что упрочнения не происходит — число несущих цепей не увеличивается за счет изогнутых.

Моделирование ориентационной вытяжки проводилось в ряде работ [8, 9], но механическое стеклование и уменьшение резервуара неориентированных звеньев при этом не учитывались.

Цель настоящей работы — количественно рассмотреть вопрос о влиянии молекулярной подвижности на процесс ориентационной вытяжки гибкоцепных полимеров с учетом их динамической гетерогенности и явления механического стеклования. Для иллюстрации воспользуемся экспериментальными данными, полученными для поликарбоната (ПКА). Температуру стеклования, измеренную в неориентированном и ненапряженном состоянии, нельзя признать адекватной характеристикой высокотемпературной вытяжки. Рассмотрим другой параметр: фактическую температуру стеклования T_c^Φ , определенную как температуру, при которой степень расстеклованности не превышает 2–3 %.

На рис. 1, а приведен пример измерения ПМР-спектров при механическом стекловании. Здесь и далее будем считать, что при заданной кратности вытяжки λ полимер находится под действием растягивающей силы (в λ включена квазиупругая деформация материала). Это отражает реальные динамические условия вытяжки. Рост фактической температуры стеклования в зависимости от λ показан на рис. 1, б. Температура вытяжки должна быть выше T_c^Φ .

Приводя рис. 2, мы хотели акцентировать внимание на роли растягивающей силы в механическом стекловании. Здесь кривая I характеризует суммарное механическое стеклование в процессе вытяжки (с учетом ориентирующей силы); кривая II соответствует разгруженному после вытяжки образцу (эффект собственно ориентации). Если на каком-то этапе (в точке A_i) приостановить растяжение и разгрузить образец, то при квазиупругом сокращении сегментальная подвижность в нем резко воз-

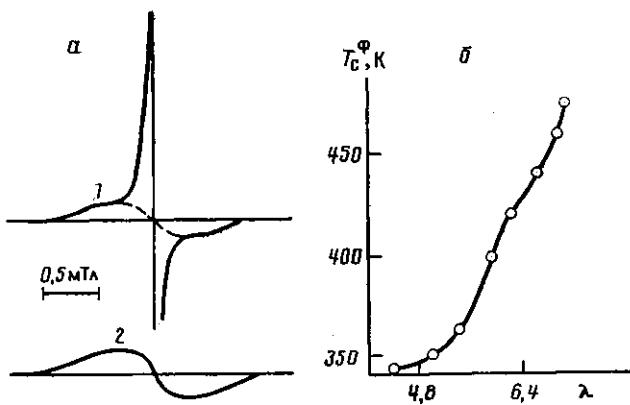


Рис. 1. Механическое стеклование (ПКА, 443 К): а – изменение ПМР-спектров при $\lambda=1$ (1) и $6,3$ (2); б – возрастание фактической температуры стеклования при вытяжке

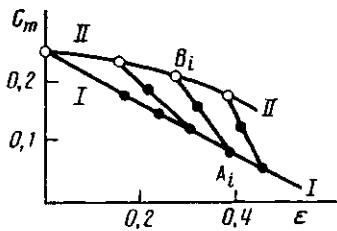


Рис. 2

Рис. 2. Влияние на степень расстеклованности C_m суммарной (I), остаточной (II) и квазипротивной относительной деформации ε . Исходная кратность вытяжки равна 4

Рис. 3. Модель ориентационной вытяжки, учитывающая механическое стеклование

растет (точка B_i). В пределах отрезков A_iB_i происходит только обратимое изменение C_m : при повторном нагружении система возвращается в точку A_i , а затем торможение сегментального движения происходит в соответствии с кривой I. Таким образом, под действием силы аморфные области стеклются значительно сильнее, чем за счет остаточной деформации.

Для количественного описания температурно-скоростного режима вытяжки рассмотрим модель (рис. 3), состоящую из амортизатора A и жесткого отрезка BC. Точка C движется с постоянной скоростью v_c , температура T постоянна. Пусть отрезок BC упрочняется в соответствии с увеличением λ , а его сечение уменьшается: $S = S_0/\lambda$ (S_0 – исходное сечение образца). Под такой моделью не обязательно понимать макроскопическое волокно, ее можно отнести к элементу надмолекулярной структуры, например к отдельной фибрillе. Конструкция амортизатора принципиально отличается от шарика Стокса тем, что его сопротивление зависит от уровня h жидкости. Сила F , необходимая для перемещения пластины площадью s при вязкости η , есть функция градиента скорости в слое жидкости

$$F = s\eta |\operatorname{grad} v_c| = s\eta \frac{v_c}{h}$$

Эта сила является растягивающей для отрезка BC. Разрыв BC означает разрушение образца. Жидкость амортизатора моделирует расстеклованные микрообласти, уровень жидкости уменьшается при вытяжке из-за механического стеклования. Пусть объем моделируемого полимера V_0 , тогда

$$C_m = \frac{sh}{V_0}$$

Следует рассмотреть вопрос об адекватности данной модели реальному полимеру. Деформационное поведение полимера правильнее было бы описывать не одной ячейкой, а большим количеством n последовательно соединенных ячеек, аналогичных изображенной на рис. 3. Тогда абсолютные скорости движения скользящих элементов в этих ячейках будут меньше, чем скорость растяжения системы из-за удлинения связывающих их отрезков BC . Это можно учесть и в модели с одной ячейкой. Достаточно допустить, что v_c пропорциональна скорости вытяжки v и обратно пропорциональна исходной длине образца l_0 . Такое предположение логично: чем больше длина реального образца, тем меньше смещаются в единицу времени элементы его структуры относительно друг друга при заданной абсолютной скорости вытяжки. Введем удельные параметры, отнесенные к единичным размерам: L — единичная длина, s_0 — суммарная площадь скользящих элементов в единице объема, имеющая размерность (длина) $^{-1}$, тогда

$$s = s_0 V_0, \quad C_m = s_0 h$$

Пусть $v_c = \frac{L}{l_0} v$, отсюда растягивающее напряжение на отрезке BC

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \lambda = \frac{s_0^2 \eta \lambda L v}{C_m(\lambda)} \quad (1)$$

Вязкость можно грубо оценить по ширине узкой компоненты в ПМР-спектре [10]. Как видно, $\sigma \rightarrow \infty$ при $C_m \rightarrow 0$: это предел вытяжки. Растягивающее напряжение возрастает со временем вытяжки t ; последнее связано с λ соотношением

$$t = \frac{l_0(\lambda - 1)}{v} \quad (2)$$

Так как напряжение на участке BC непостоянно, для нахождения времени до разрушения t_p воспользуемся принципом Бейли [11]

$$\int_0^{t_p} \frac{dt}{\tau[\sigma(t)]} = 1 \quad (3)$$

Зависимость времени жизни τ от напряжения зададим уравнением Журкова [11]

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{u_0 - \gamma \sigma}{RT} \quad (4)$$

Здесь u_0 — энергия активации разрушения; $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с; $\gamma = \gamma(\lambda)$ — коэффициент, учитывающий упрочнение; R — газовая постоянная.

После подстановки формулы (4) в условие (3) с учетом соотношения (1) и замены переменной интегрирования согласно уравнению (2), получим окончательное интегральное уравнение, связывающее кратность вытяжки с максимально допустимой скоростью вытяжки (отмечены индексом m) при постоянной температуре

$$\frac{l_0}{v_m} \int_1^{\lambda_m} \exp \left[\frac{\beta \gamma(\lambda) L \lambda v_m}{R T C_m(\lambda)} \right] d\lambda = \tau_0 \exp \frac{u_0}{RT}, \quad (5)$$

где $\beta = s_0^2 \eta$ — параметр, характеризующий сопротивление структуры перестройке.

Поясним физический смысл данного уравнения: правая его часть — это время жизни, определяемое только термодеструкцией, не зависящее от λ . Левая часть отражает суммирование разрушений при вытяжке. Равенство левой и правой частей (при $v=v_m$) означает разрушение образца. Реальная скорость вытяжки должна быть $< v_m$.

На рис. 4 приведены графики — результат решения уравнения (5) численным методом для конкретного случая: ПКА, $T=443$ К, упрочнение

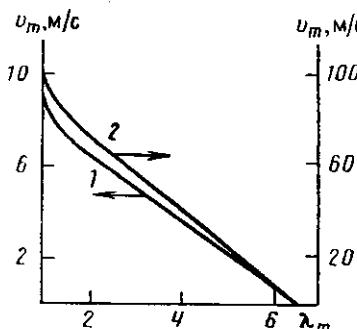


Рис. 4

Рис. 4. Связь между заданной кратностью λ_m и максимально допустимой скоростью вытяжки v_m : $\beta=10$ (1) и $1 \text{ Па}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ (2)

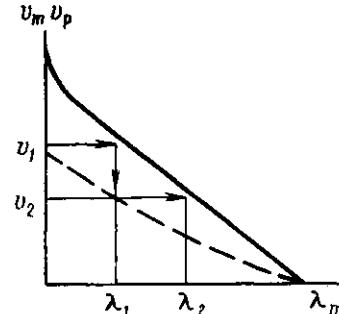


Рис. 5

Рис. 5. Диаграмма для выбора оптимальных условий вытяжки при постоянной температуре (схема)

происходит по закону $\gamma = 5.0 \cdot 10^{-4} / \lambda \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{Па}}$ [9], $u_0 = 171 \text{ кДж/моль}$ [9],

механическое стеклование описывается уравнением $C_m (\lambda, 443 \text{ К}) = 0.65 - 0.1\lambda$ [4], β принимали равным 1 и $10 \text{ МПа}\cdot\text{с}/\text{м}^2$. Значения β выбирались такими, чтобы при их подстановке в уравнение (1) рассчитанное растягивающее напряжение было близким к реальному разрывному.

Кривые рис. 4 определяют верхнюю границу скоростей вытяжки до заданного λ_m . Ниже этой границы «жидкости в амортизаторе» еще достаточно, чтобы растягивающая сила не вызывала значительных разрушений.

Насколько реалистичны параметры, заложенные в уравнение (5)? Если принять $\eta = 120 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (по данным ПМР), $C_m = 0.2$ и $\beta = 1 \text{ МПа}\cdot\text{с}/\text{м}^2$, то получим: $s_0 = 90 \text{ м}^2/\text{м}^3$, а отношение $h/s_0 = 2.5 \cdot 10^{-5}$. Таким образом, «слой жидкости» между скользящими поверхностями достаточно тонок и по мере механического стеклования возникает опасность «сухого трения». Не слишком высокое значение s_0 должно означать, что при увеличении λ на величину $d\lambda$ перемещается сравнительно небольшая доля элементов, это вполне логично. Было бы желательно связать динамические характеристики с реальной надмолекулярной структурой, что позволит комплексно подходить к проблеме ориентационного упрочнения.

Очевидно, существуют причины, ограничивающие скорость вытяжки не только сверху, но и снизу. В первую очередь это могут быть локальные процессы рекристаллизации. За время вытяжки структура может «испортиться» из-за высокой температуры [12]. Рекристаллизация тем вероятнее, чем выше молекулярная подвижность в полимере. Для качественных рассуждений допустим, например, что скорость v_p ухудшения структуры можно описать степенным выражением $v_p \sim (C_m)^k$, где k — некоторый параметр. Условием оптимальности вытяжки будет

$$v_m > v > v_p$$

Это показано на рис. 5: пусть штриховая кривая — зависимость скорости тепловой перестройки структуры $v_p(\lambda)$, сплошная — верхняя граница скорости, соответствующая рис. 4. Рабочая область — пространство между этими кривыми. Из диаграммы видно, в каких случаях вытяжку следует вести в несколько приемов. Чтобы вытянуть полимер до λ_2 , нельзя сразу выбирать скорость v_2 , вытяжку следует вести при v_1 до λ_1 , затем дотягивать при v_2 до λ_2 . Если окажется, что на некоторых участках штриховая кривая выше сплошной, то в пределах этого участка вытяжку вести нельзя, надо снизить температуру. Рассмотренная схема может быть уточнена для лучшей привязки к реальному технологическому процессу. Здесь были высказаны лишь общие положения. Изменение температуры в процессе вытяжки также может быть учтено в уравнении (5) — достаточно задать температурную зависимость C_m и η .

Как следует из рис. 4 и 5, вытяжку выгодно вести не с постоянной, а с уменьшающейся с ростом λ скоростью. С этой точки зрения перспективным представляется использование на практике вытяжных машин, позволяющих непрерывно или с малым шагом по заданной программе изменять и скорость, и температуру вытяжки при одностадийном процессе, например машин с коническими роликами [13]. Изложенные выше представления могут быть положены в основу расчета программы вытяжки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Зеленев О. В. Физика и механика полимеров. М., 1983. С. 43.
2. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. 2-е изд. М., 1967. С. 127, 166.
3. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М., 1966. С. 159.
4. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Петрухина Т. М. // Механика полимеров. 1973. № 3. С. 387.
5. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 630.
6. Гинзбург Б. М., Султанов Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 12. С. 2691.
7. Велиев С. И., Корсуков В. Е., Веттегрен В. И., Шалаева Л. Ф., Новак И. И. // Механика полимеров. 1971. № 3. С. 387.
8. Берестнев В. А., Торнер Р. В., Каргин В. А. // Механика полимеров. 1970. № 5. С. 848.
9. Савицкий А. В., Петров В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 22. № 4. С. 268.
10. Эндрю Э. Ядерный резонанс. М., 1957. С. 147.
11. Журков С. Н., Томашевский Э. Е. // Некоторые проблемы прочности твердых тел. М., 1959. С. 68.
12. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 125.
13. Хейсо В. А., Бедер Л. М., Регельман Е. З. // Препринты IV Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. 3. Калинин, 1986. С. 102.

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

Поступила в редакцию
4.VIII.1987

RETARDATION OF MOLECULAR MOBILITY AND OPTIMAL REGIMES OF ORIENTATIONAL DRAWING OF POLYMERS

Yegorov Ye. A., Zhizhenkov V. V.

Summary

The dynamic nature of the high-temperature drawing of flexible polymers is discussed. The retardation of the molecular motion in amorphous regions under the action of the stretching force results in enhancing of true T_g which can exceed essentially T_g of the unloaded polymer. The model is proposed permitting to describe qualitatively the orientational stretching process taking into account the retardation of the segmental motion of chains. The equation relating the limit stretching rate with the draw ratio has been derived. The physical sense of this equation and the possibility of the directed choice of regimes of drawing are discussed. For experimental evaluation of molecular mobility (for nylon 6) the PMR method has been used.