

УДК 541.64:539.3

© 1990 П. М. Пахомов, В. П. Напасников, М. В. Шаблыгин,
А. С. Чеголя

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПРИРОДА ОБРАТИМОЙ И НЕОБРАТИМОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Осуществлено разделение общей деформации при различных кратностях вытяжки ПЭ-пленки на высокоэластическую и пластическую компоненты. С помощью метода поляризационной ИК-спектроскопии установлена корреляция накопленной доли высокоэластической деформации с конформационным составом и степенью ориентации молекулярных цепей, а накопленной доли пластической деформации — с концентрацией молекулярных разрывов в образце.

При растяжении в полимере одновременно развиваются обратимая (высокоэластическая) ϵ_e и необратимая (пластическая) ϵ_f деформации [1]. Пластическая деформация может происходить вследствие взаимного проскальзывания молекулярных цепей (физического течения) либо в результате молекулярных разрывов (химического течения) [2]. Соотношение между пластической и высокоэластической компонентами деформации при заданной температуре зависит от способа нагружения и длительности механического воздействия [1]. Разделение общей деформации на ее составляющие обычно производят путем релаксации (усадки) вытянутых образцов после их разгрузки [3]. Общую, высокоэластическую и пластическую деформации, накопленные в полимерном образце в результате растяжения, определяют как $\epsilon = \ln \lambda = \ln l/l_0$; $\epsilon_e = \ln l/l_1$; $\epsilon_f = \ln l_1/l_0$, где l_0 , l и l_1 — соответственно длина исходного образца, образца после вытяжки и после усадки; λ — кратность вытяжки [1]. Такой подход уже довольно широко применяется технологами при определении оптимальных условий переработки полимерных систем.

В работе [2] были продемонстрированы широкие возможности метода ИК-спектроскопии при исследовании молекулярной природы различных видов деформации в полимерах. В связи с этим цель настоящей работы — сопоставление на одних и тех же полимерных образцах характера накопления обратимой и необратимой деформации (макроуровень) с молекулярными процессами, происходящими при ориентационном вытягивании.

В качестве объектов исследования были выбраны пленки из ПЭВП с $M_w = 5 \cdot 10^4$. Ориентационную вытяжку проводили при 373 К в режиме постоянной скорости деформации $\dot{\epsilon} = 0,0278 \text{ с}^{-1}$ на установке, описанной в работе [4]. Растяжение и усадку образцов осуществляли в среде глицерина.

С целью разделения общей деформации на ее составляющие в работе определены температурные и временные условия усадки вытянутой пленки ПЭВП. Упругая (гуковская) деформация в настоящей работе не рассматривалась. На рис. 1 показана зависимость величины усадки $(S = \frac{l - l_f}{l} \cdot 100\%)$ вытянутой пленки от температуры опыта. Время выдержки образца при соответствующей температуре составляло 5 мин. Как видно, усадка образца наиболее интенсивно начинается с 373 К. По литературным данным [5], температурная область 373–398 К отвечает релаксационному α -переходу, заключающемуся в увеличении молекулярной подвижности цепей вследствие плавления кристаллических областей ПЭВП. Именно в этой температурной области наблюдали интенсивные усадочные явления в изученных образцах. Полная усадка пленок ПЭВП происходила при 398 К, дальнейшее увеличение температуры на величину усадки не влияло. Поэтому, учитывая данные рис. 1, разделение общей деформации в ПЭВП на обратимую и необратимую компоненты проводили при 398 К и минимальном времени прогревания (5 мин), что обеспечивало полную релаксацию длины образца.

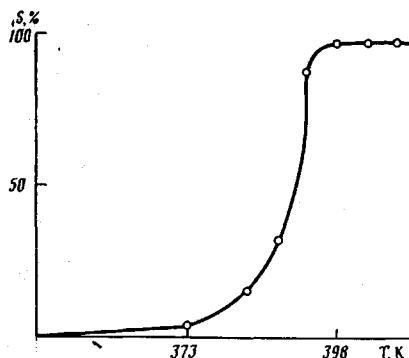


Рис. 1

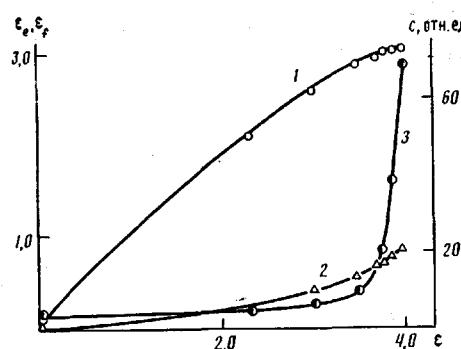


Рис. 2

Рис. 1. Характер термической усадки ориентированной пленки ПЭВП ($\lambda=15$) в среде глицерина

Рис. 2. Накопление высокоэластической ε_e (1), пластической ε_f деформации (2) и молекулярных разрывов c (3) при ориентационном вытягивании пленки ПЭВП

ИК-спектры пленок ПЭВП получали в поляризованном свете на спектрофотометре DS-403G. О конформационных перестройках судили по изменению интенсивности ИК-полос поглощения на частотах 1350 (GG) и 1370 cm^{-1} (GTG), отвечающих веерным колебаниям групп CH_2 в аморфных областях, и на частотах 718 (T_m , $m=2-7$) и 730 cm^{-1} (T_m , $m>7$), соответствующих маятниковым колебаниям групп CH_2 в аморфных и кристаллических областях (G и T – гош- и транс-изомеры) [6]. Концентрацию молекулярных разрывов оценивали по накоплению кислотных (1710 cm^{-1}) и альдегидных (1740 cm^{-1}) концевых группировок [7]. Используя поляризованное ИК-излучение, определяли степень ориентационных изменений ($\cos^2 \theta$), где θ – угол между осью молекулярного сегмента и осью вытяжки для различных конформеров при растяжении пленки ПЭВП [6].

Характер накопления обратимой и необратимой деформаций при ориентационной вытяжке ПЭВП иллюстрирует рис. 2. В начальный момент вытягивания общая деформация ПЭВП осуществляется преимущественно за счет накопления высокоэластической деформации ε_e . При дальнейшем растяжении рост ε_e (кривая 1) постепенно замедляется, а доля пластической деформации ε_f нарастает (кривая 2).

Рассмотрим молекулярные перестройки, происходящие в результате ориентационной вытяжки. Накопление доли пластической деформации в образце неплохо коррелирует с увеличением числа молекулярных разрывов (рис. 2, кривая 3). Однако полного соответствия между этими характеристиками не наблюдалось. Так, в начале растяжения пластическая деформация обгоняла нарастание концентрации разрывов, а в конце вытягивания накопление необратимой деформации отставало от накопления молекулярных разрывов. Это означает, что пластическую деформацию при вытяжке блочного ПЭВП нельзя однозначно связывать с химическим течением (молекулярными разрывами), а следует учитывать и физическое течение, например продергивание молекулярной цепи через кристаллит. Для ПЭ со слабым ван-дер-ваальсовым межмолекулярным взаимодействием указанный процесс вполне реален. В работе [8] расчетным путем было установлено, что энергия активации продергивания цепи через кристаллит может быть меньше энергии, необходимой для ее разрыва. Реальность продергивания цепей через кристаллиты подтверждена для некоторых полимеров и экспериментально [9].

Известно, что на начальных этапах ориентационной вытяжки идет существенная перестройка надмолекулярной структуры полимера (переход от изотропной ламеллярной к анизотропной фибрillлярной структуре) [10]. Однако пластическая деформация на этой стадии обусловлена главным образом проскальзыванием молекулярных цепей. На заключительной стадии вытяжки формирование фибрillлярной структуры уже закончено, и при дальнейшем растяжении начинали в большом количестве перенапрягаться и рваться проходные цепи в аморфных областях полимера. Накоп-

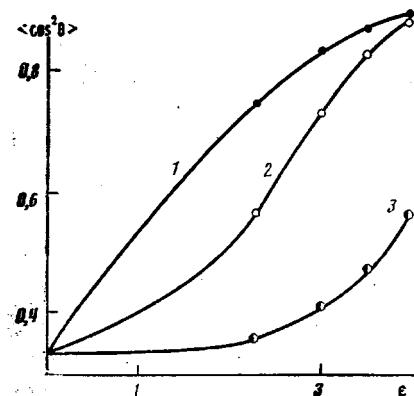


Рис. 3

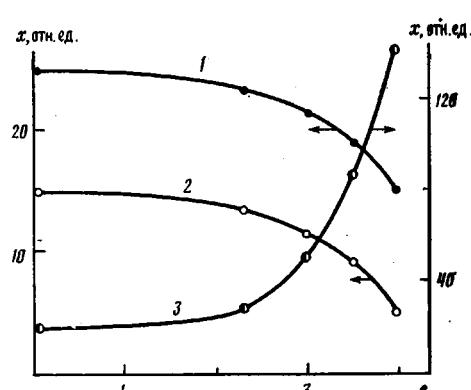


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени ориентации для транс-сегментов, расположенных в кристаллических (1) и аморфных (2) областях, а также GG-конформеров (3) от величины общей деформации пленки ПЭВП

Рис. 4. Зависимость относительного содержания x GTG (1), GG (2) и T_m ($m=2-7$) конформеров (3), расположенных в аморфных областях, от величины общей деформации пленки ПЭВП

ление молекулярных разрывов на данной стадии становилось главенствующим процессом в пластической деформации (рис. 2). Следует отметить, что даже на заключительном этапе вытяжки доля накопленной пластической деформации в ПЭВП составляла $\leq 30\%$ от доли накопленной высокоэластичной деформации (рис. 2).

Природа высокоэластической деформации, как известно [2], заключается в изменении конформационного набора полимерных цепей и их ориентации. Действительно, между ориентационными изменениями различных конформеров (рис. 3) и накопленной высокоэластической деформацией в образце (рис. 2) имеется неплохая корреляция. Особенно близкое сходство наблюдали для протяженных транс-сегментов, расположенных в кристаллических областях полимера (рис. 3, кривая 1). Доля таких конформеров в ПЭВП из-за высокой степени кристалличности самая высокая, поэтому они в первую очередь определяли общую ориентацию молекулярных цепей [6]. Изменение степени ориентации коротких транс-сегментов, расположенных в аморфных областях (кривая 2), носило S-образный характер, а ориентация свернутых GG-конформеров происходила заметным образом лишь на завершающих стадиях вытягивания (кривая 3). Таким образом, определяющий вклад в накопление ϵ_e вносит ориентация выпрямленных транс-участков цепей на направление вытяжки. Именно этот процесс оказывается доминирующим при переходе от изотропной ламелиарной к анизотропной фибрillярной структуре [6, 10].

Определенный вклад в накопленную долю ϵ_e вносили конформационные перестройки. При ориентационной вытяжке наблюдалось обеднение конформационного набора свернутыми конформерами в результате гомо-транс-переходов. Как видно из рис. 4, вытяжка ПЭВП сопровождается уменьшением концентрации свернутых (GG и GTG, кривые 1 и 2) конформеров и ростом содержания выпрямленных (T_m , $m=2-7$, кривая 3) конформеров в аморфных областях. При этом степень кристалличности, а следовательно, и содержание T_m ($m>7$) значительно не изменялись. Отметим, что в начале растяжения конформационный состав слабо изменялся, а затем, по мере роста степени вытяжки, он все больше обогащался трансизомерами. В то же время ориентационные перестройки интенсивней протекали в начале растяжения. Такое поведение конформеров согласуется с поворотно-изомерной моделью растяжения отдельной полимерной цепочки [11].

Итак, накопление необратимой деформации в полимере может быть связано или не связано с молекулярными разрывами. Высокоэластическая

компонента деформации существенно зависит от конформационного состава и ориентации молекулярных цепей, причем для такого высококристаллического полимера, как ПЭВП, ϵ_e в значительной мере определяется ориентацией выпрямленных транс-участков цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. С. 438.
2. Пахомов П. М., Шаблыгин М. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2564.
3. Каргин В. А., Соголова Т. И. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 5. С. 540.
4. Радушкевич Б. В., Фихман В. Д., Виноградов Г. В. Успехи реологии полимеров. М., 1970. С. 24.
5. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М., 1966. С. 340.
6. Пахомов П. М. Дис.... канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ АН СССР, 1976. 164 с.
7. Пахомов П. М., Пантаев В. А., Шаблыгин М. В. // Хим. волокна. 1979. № 2. С. 32.
8. Кособукин В. А., Чевычелов А. Д. // Механика полимеров. 1973. № 5. С. 771.
9. Шерматов М., Пахомов П. М., Корсуков В. Е., Куксенко В. С. // Механика полимеров. 1976. № 3. С. 539.
10. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 238.
11. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. Л., 1959. С. 466.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
01.08.88

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

P. M. Pakhomov, V. P. Napasnikov, M. V. Shablygin, A. S. Chegolya

MOLECULAR NATURE OF REVERSIBLE AND IRREVERSIBLE STRAIN IN FLEXIBLE POLYMERS

Summary

General strain at various degrees of stretching of the PE film has been devided onto high-elastic and plastic components. Using the polarization IR-spectroscopy method the correlation of the accumulated fraction of the high-elastic strain with the conformational composition and degree of orientation of molecular chains and of the accumulated fraction of the plastic strain with the concentration of molecular ruptures in a sample was determined.