

А. В. СИДОРОВИЧ, Ю. С. НАДЕЖИН

О ГЕТЕРОГЕННОСТИ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 3 XII 1975)

При исследовании надмолекулярной структуры типичных аморфных полимеров: атактического полистирола (ПС), поливинилацетата (ПВА) и полиметилметакрилата (ПММА) нами была обнаружена доменная структура, регистрируемая по малоугловому рентгеновскому рассеянию (м.р.р.), устойчиво существующая в области температур на $10-20^\circ$ ниже T_c ⁽¹⁾. На фоторентгенограммах (рис. 1) присутствует диффузное м.р.р. в виде ромба, длинной осью направленное вдоль оси растяжения OZ , и два рефлекса, расположенные, в отличие от аморфно-кристаллических полимеров, на экваторе рентгенограммы и указывающие на регулярное расположение доменов в направлении, перпендикулярном растяжению OX . На рис. 2 приведены диаграммы м.р.р., полученные путем сканирования счетчиком на установке КРМ-1 образцов с различными степенями растяжения. На них четко виден экваториальный рефлекс, интенсивность которого пропорциональна растяжению.

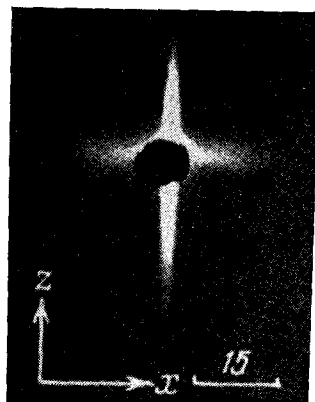


Рис. 1. Малоугловая фоторентгенограмма ПВА растянутого на $\epsilon=15\%$. OZ — направление растяжения

Опытами по сорбции образцами паров иода и переориентацией было установлено, что диффузное м.р.р. возникает от трещин, а дискретное м.р.р. — от плотных надмолекулярных образований (доменов). Значение большого периода d , вычисленное по угловому положению максимума рефлекса по формуле Вульфа—Брэгга, составляет: $d=300-500$ Å в зависимости от условий растяжения. В направлении растяжения длина обнаруженных неоднородностей, рассчитанная по полуширине рефлекса $\Delta\psi$ вдоль оси OZ по формуле $D=\lambda/\Delta\psi$, составляет $D=500-1500$ Å, здесь $\lambda=1,54$ Å — длина волны $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Из сравнения экспериментальных кривых углового распределения интенсивности м.р.р. в экваториальном направлении с кривыми, полученными теоретически для рассеяния на одномерной модели, параметрами которой являлись: размер упорядоченной зоны a ; размер переходной зоны t и размер неупорядоченной зоны b , по величине большого периода d были вычислены $a=(0,3-0,4)d$; $t=(0,1-0,18)d$ *. Это указывает, что объемная доля доменов V_D , приближенно вычисленная по формуле $V_D=((a-t)/d)^2$, составляет $5-10\%$. Нами предлагается модель отожденного ниже T_c и незначительно растянутого ($5-20\%$) аморфного полимера (рис. 3), в которой в аморфной, состоящей из беспорядочно расположенных молекул, матрице вкраплены домены ⁽²⁾, имеющие более высокую плотность и некоторую упорядоченность в расположении длинных осей молекул.

Было проведено исследование механических и кинетических закономерностей процесса ориентации. Скорость растяжения оказывает существ-

* Расчет предложен Б. М. Ашеровым.

венное влияние на картину м.р.р. Например, у ПВА при $v_p=80\%/мин$ малоугловые рефлексы не возникают, при $v_p=20\%/мин$ появляется слабый рефлекс, который при $v_p=58\%/мин$ и при $v_p=2\%/мин$ становится весьма интенсивным.

Исследование механических характеристик показало, что возникновение доменной структуры тесно коррелирует с явлением вынужденной эластичности — появлением максимума на кривых растяжения после прохождения линейной области. При этом существенно изменяется характер релаксации механических напряжений. При растяжении в линейной об-

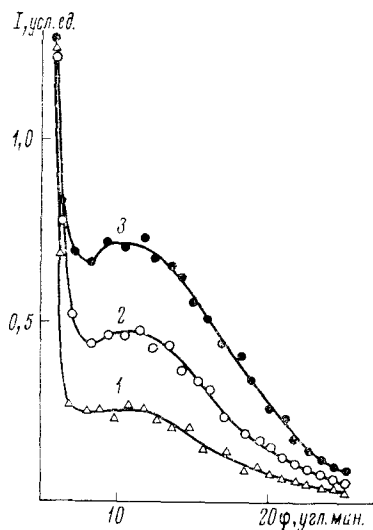


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость экваториального м.р.р. от степени растяжения образца ПС. Температура растяжения 80° . 1 — $\epsilon=5\%$; 2 — $\epsilon=10\%$; 3 — $\epsilon=15\%$

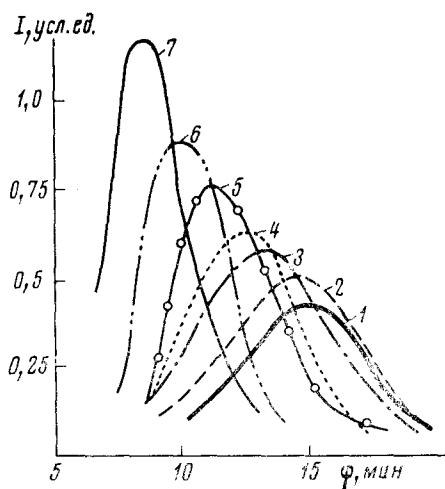


Рис. 4

Рис. 3. Модель отожженного и растянутого ниже T_g аморфного полимера. 1 — область беспорядочно расположенных макромолекул; 2 — домены; 3 — микротрещины

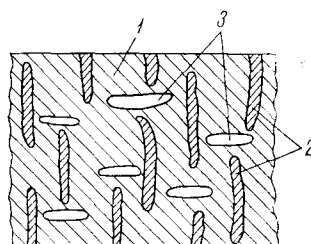


Рис. 3

Рис. 4. Изменение малоуглового рефлекса от времени выдержки после растяжения. 1 — время выдержки $\tau=0,5$ час., 2 — $\tau=25$, 3 — $\tau=75$, 4 — $\tau=125$, 5 — $\tau=176$, 6 — $\tau=250$, 7 — $\tau=375$ час.

ласти малоугловой рефлекс не появляется, релаксация напряжений удовлетворительно описывается суперпозицией двух экспонент. Так, времена релаксации у ПВА $\tau_1=36$ мин., $\tau_2=130$ мин.; для ПС $\tau_1=4$ мин., $\tau_2=20$ мин. При деформации с максимумом напряжений на диаграммах м.р.р. возникает малоугловой рефлекс, и времена релаксации τ_1 резко изменяются, так у ПВА становится $\tau_1'=10$ мин., $\tau_2'=200$ мин.; у ПС $\tau_1'=1,1$ мин., $\tau_2'=17$ мин. Дальнейшее растяжение не сопровождается изменением времен релаксации, а малоугловые рефлексы лишь возрастают по интенсивности. Отсюда естественно сделать вывод, что обнаруженные доменные образования ориентируются с характерным временем τ_1' и для их ориентации необходимо выполнение двух условий: нагружение образца до напряжения на вершине максимума $\sigma_{кр}$ и выдержка под нагрузкой в течение времени $\tau > \tau_1' = \tau_{кр}$, что согласуется с зависимостями м.р.р. от скорости растяжения. В основном малоугловой рефлекс формируется в течение времени $\tau = \tau_{кр}$, однако, если $\tau_{кр}$ пройдено, все равно изменение надмолекулярной структуры продолжается длительное время, измеряемое

сотнями часов. Интересно, что как только критический барьер $\sigma_{кр}$, $\tau_{кр}$ перейден, для дальнейшей ориентации безразлично остается длина образца зафиксированной или ему дана возможность свободно сокращаться.

На рис. 4 показано изменение малоуглового рефлекса, отделенного от экваториального диффузного рассеяния, в зависимости от времени выдержки после растяжения. Из рисунка видно, что в течение нескольких сот часов после растяжения происходит перераспределение интенсивности внутри рефлексов. Угловое положение максимума рефлекса φ_{max} изменяется, сдвигаясь в область малых углов, что соответствует увеличению большого периода d . Это говорит о том, что ориентированное состояние для доменов более выгодно, и после того, как начало ориентации было инициировано растяжением, дальнейший процесс упорядочения структуры происходит без затраты энергии, самопроизвольно.

Главным фактором, определяющим надмолекулярную структуру изучаемых аморфных полимеров, является длительный отжиг при температуре на $10-20^\circ$ ниже T_c . При изучении кинетики отжига методами м.р.р. и дифференциальной сканирующей калориметрии (д.с.к.) было установлено, что у закаленных образцов на диаграммах м.р.р. экваториальные рефлексy отсутствуют и на термограммах пика псевдоплавления при температуре T_c нет. По мере отжига на диаграммах м.р.р. возникают и растут по интенсивности, одновременно с пиком теплопоглощения на термограммах, малоугловые рефлексy. Нами предполагается, что пик теплопоглощения вызван квазиплавлением доменов, и по его величине сделана приближенная оценка теплоты квазиплавления доменов $\Delta H = 30-50$ кал/гр. Эта величина близка к теплоте плавления полимерных кристаллов. В работах ^(2, 3) было показано, что на предкристаллизационную укладку макромолекул затрачивается большая часть энергии кристаллизации. Мы считаем, что в доменах существует упорядоченность длинных осей макромолекул.

Согласно теории Флори ⁽⁴⁾, как только гибкость молекул станет меньше критической $f < 0,63$, из энтропийных соображений становится более выгодной параллельная укладка, чем излом молекул. Насколько далеко зайдет при этом процесс упорядочения структуры, зависит от структурных свойств индивидуальной молекулы.

При температурах ниже T_c эффективная жесткость возрастает так, что даже у типичных гибкоцепных полимеров может оказаться выше критической. Одновременно с жесткостью возрастает и вязкость среды, и поэтому процесс образования нематической фазы у гибкоцепных полимеров будет исключительно медленным. Механическое нагружение повышает эффективную жесткость, не увеличивая вязкость, и в таких случаях нематическая фаза может образоваться в конечное время. Именно такие условия были реализованы в наших опытах во время отжига. Учитывая сказанное, и также то, что методами ядерного магнитного резонанса и широкоугольного рентгеновского рассеяния не удалось обнаружить признаков кристалличности, мы считаем, что в доменах существует ориентационная упорядоченность длинных осей молекул, т. е. внутренняя структура доменов — нематическая мезофаза.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступила
30 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. С. Надежин, А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., т. В15, 724 (1973). ² F. W. Lord, Polym. Mag., v. 15, 42 (1974). ³ В. И. Бекичев, Высокомолек. соед., т. А16, 1470 (1974). ⁴ P. Flory, Proc. Roy. Soc., v. A234, 60 (1956).