

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том II

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1960

## ВЛИЯНИЕ РАСТЯЖКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

### I. ОДНООСНАЯ РАСТЯЖКА ПЛЕНОК

*П. В. Козлов, Г. Л. Берестнева*

Как известно, процессы растяжки аморфных полимеров, приводящие к повышению механической прочности их, в существенной степени зависят от температуры, при которой осуществляется растяжка. Повышение температуры уменьшает, с одной стороны, силы межмолекулярного взаимодействия и тем самым облегчает ориентацию полимерных цепей, а, с другой — способствует более интенсивному протеканию релаксационных процессов, приводящих к дезориентации цепей. Таким образом, для аморфных полимеров степень ориентации цепей при данной температуре растяжки зависит только от двух факторов: механического поля (характера и скорости приложения нагрузки) и релаксационных процессов.

Для кристаллизующихся полимеров, к которым относится полиэтилентерефталат, ориентационные процессы усложняются влиянием третьего фактора — кристаллизационными явлениями, возникающими при температурах выше точки стекловидения полимера.

Представляло интерес исследовать влияние трех указанных факторов на процессы ориентации пленок из полиэтилентерефталата, выражаемое характеристиками структур ориентированных пленок, а отсюда и характеристиками их свойств. В данной работе были исследованы процессы одноосной растяжки пленок.

#### Подготовка образцов пленок

Для проведения исследования использовали аморфную пленку, полученную из расплава полиэтилентерефталата со следующими характеристиками: разрывная прочность  $6,25 \text{ кН/mm}^2$ ; разрывное удлинение 425%; число двойных изгибов выше 10 000; т. пл.  $264^\circ$ . Молекулярный вес полиэтилентерефталата, определенный по характеристической вязкости раствора в смеси тетрахлорэтана и фенола в весовом соотношении 3 : 1 составлял 22 000. Динамометрические характеристики получали в стандартных условиях испытания при комнатной температуре<sup>1</sup>.

Одноосную растяжку пленки осуществляли на динамометре типа Шоппера с тепловой камерой в месте растяжки и редуктором, позволяющим регулировать скорость растяжки по трем заданным значениям. Растяжку производили при трех скоростях — 0,1; 1 и 5  $\text{мм/сек}$  до 300 и 400% удлинения от первоначальной длины образцов и при 20, 60, 80, 95, 120, 150, 170 и  $190^\circ$ . Температурный режим в тепловой камере поддерживался с точностью  $\pm 1^\circ$ . Используя все указанные условия, было получено 48 образцов пленок с широким и разнообразным режимом их вытяжки.

<sup>1</sup> Пленка из полиэтилентерефталата была любезно предоставлена нам Н. В. Андриановой (Научно-исследовательский институт пластических масс, Москва), за что мы выражаем ей нашу признательность.

Естественно, что для накопления материала, необходимого при исследовании структуры и свойств пленок в зависимости от режимов растяжки, каждый образец состоял не менее чем из 10—15 отдельных пленок, полученных в совершенно идентичном режиме растяжки.

Образцы пленок вносили в тепловую камеру динамометра, температура которой задавалась условиями растяжки, закрепляли в специальном приспособлении и выдерживали несколько секунд при температуре камеры для прогрева образца до заданной температуры. После растяжки образцы под нагрузкой также выдерживали в течение трех минут при температуре растяжки, с тем чтобы придать устойчивость возникшей структуре. Известно, что при растяжке многих синтетических полимеров возникает специфическая особенность, заключающаяся в образовании «шейки». В работе одного из нас подробно рассмотрен механизм образования шейки в пленках из полиэтилентерефталата [1]. Образование шейки в таких пленках наступает при температурах ниже точки стеклования полимера при растяжке пленки до 250—270% от первоначальной длины. Таким образом, растяжка пленки до 300% от первоначальной длины при температурах ниже области стеклования полимера включала в себя область возникновения шейки, а до 400% — процесс растяжки шейки пленок. Характер же растяжки пленок из полиэтилентерефталата выше области стеклования полимера, т. е. в высокоэластическом состоянии, соответствует обычным нашим представлениям о деформации полимеров в указанном физическом состоянии их [2].

Для всех растянутых пленок определяли их механические свойства и значения двулучепреломления. Кроме того, для пленок, растянутых при скорости 0,1 мм/сек до 400% длины и при скорости 5 мм/сек до 300% длины во всем температурном интервале, определяли их плотности. Наконец, для пленок, растянутых со скоростью 1 мм/сек до 400% их вытяжки, были определены также рентгеноструктурные характеристики и инфракрасные спектры поглощения.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

**а) Механические свойства<sup>1</sup>.** Пленки, полученные во всех 48 режимах одноосной растяжки, подвергали механическим испытаниям на стандартном динамометре типа Шоппера при комнатной температуре и скорости деформации, равной 1,8 мм/сек. Для этих испытаний из предварительно растянутых пленок вырезали полоски шириной 8 мм, длина которых между клеммами растягивающего приспособления динамометра составляла 10 мм.

Характеристика прочностных свойств пленок, полученных во всех режимах одноосной растяжки, доведенной до 300% от первоначальной длины, приведена на рис. 1,а, а до 400% — на рис. 1,б. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что зависимость прочностных свойств пленок от температуры, при которой осуществлялась их вытяжка, имеет общий характер, независимо от скорости и степени предварительной вытяжки. В самом деле, во всем интервале температур до области размягчения (стеклования) полимера повышение температурного режима вытяжки приводит к повышению прочностных свойств пленок. Дальнейшее повышение температуры вытяжки характеризует область резкого падения прочностных свойств пленок. Этот температурный интервал простирается от начала области размягчения полимера до температуры оптимума протекания кристаллизационных процессов в пленках, что хорошо контролируется появлением мутности в результате возникновения сферолитной структуры. Наконец, дальнейшее повышение температуры рас-

<sup>1</sup> В работе по определению механических свойств пленок принимала участие лаборант Е. С. Дупак.

тяжки пленок вновь вызывает некоторое небольшое повторное повышение прочностных свойств пленок.

Изменения скорости предварительной вытяжки пленок и степени такой вытяжки, не нарушая общей картины установленной зависимости, приводят к существенным качественным различиям в прочностных свойствах пленок.

Рассмотрим влияние скорости вытяжки пленок, доведенной во всех образцах до 300% от их первоначальной длины, на характеристику прочностных свойств. На этом примере в более четкой форме устанавлива-

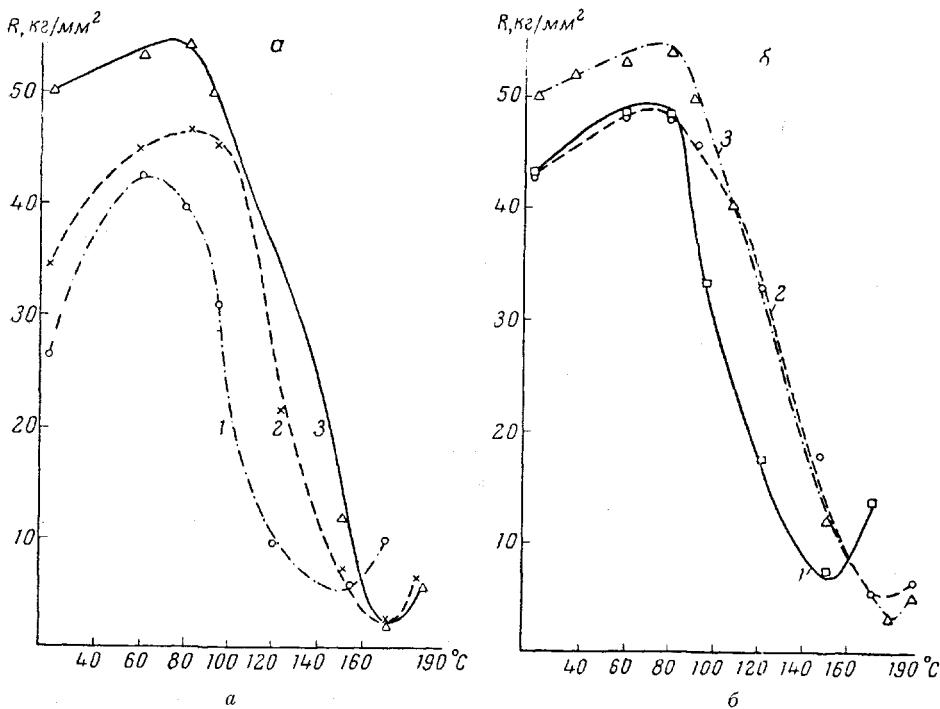


Рис. 1. Зависимость прочностных свойств пленок от условий вытяжки:  
а — вытяжка до 300%; скорость вытяжки: 1 — 0,1; 2 — 1; 3 — 5 мм/сек; б — вытяжка до 400%; скорость вытяжки: 1 — 0,1; 2 — 1; 3 — 5 мм/сек

ваются свои специфические зависимости. Как следует из рассмотрения экспериментальных данных (см. рис. 1, а), скорость вытяжки при всех прочих равных режимных условиях в существенной степени определяет величину прочности пленок. Так, если исходная пленка, как отмечалось ранее, обладала прочностью 6,25 кГ/мм<sup>2</sup>, то даже при комнатной температуре при скорости растяжки равной 0,1 мм/сек ее прочность доходит до 35 кГ/мм<sup>2</sup>; при скорости растяжки 1 мм/сек — до 40 кГ/мм<sup>2</sup> и, наконец, при скорости растяжки 5 мм/сек — до 56 кГ/мм<sup>2</sup>. В то же время в условиях оптимального температурного режима (в области температурного интервала размягчения полимера) при скорости растяжки 5 мм/сек возможно довести прочностные свойства пленки до 56 кГ/мм<sup>2</sup>, т. е. повысить эти свойства в 9 раз по сравнению с прочностными свойствами исходной пленки.

Второй характерной особенностью влияния скорости растяжки пленки является расширение интервала упрочнения пленок в сторону повышенных температур, имеющих место в результате увеличения скорости растяжки. Это приводит к тому, что резкое падение прочностных свойств пленок, полученных при больших скоростях растяжки, наступает в интервале более высоких температур, чем для пленок, растянутых с мень-

шими скоростями вытяжки. И, наконец, третьей особенностью влияния скорости растяжки пленок является сдвиг в область более высоких температур минимальных величин прочностных свойств пленок, определяемый повышением скорости растяжки пленок. Это приводит, в свою очередь, к тому, что некоторое повторное упрочнение пленок, полученных при больших скоростях вытяжки, наступает при более высоких температурах, чем в пленках, полученных при меньших скоростях вытяжки.

В меньшей мере, но все же достаточно отчетливо проявляется также влияние на прочностные свойства пленок степени предварительной вытяжки. Независимо от величины предварительной растяжки пленки в тех случаях, если эта растяжка обеспечила полный переход аморфной пленки в шеечное состояние, дальнейшая растяжка в этом состоянии не изменяет общей картины зависимости прочностных свойств пленки от температуры, при которой осуществлялась вытяжка. Однако так же как и в случае влияния скоростей растяжки, степень последней, безусловно, оказывает влияние на сами величины прочностных свойств. Это хорошо иллюстрируется экспериментальными данными, приведенными на рис. 1,а и 1,б для скоростей растяжки, равных 0,1 и 1 мм/сек. Для этих скоростей прочностные свойства пленок, растянутых до 400% от первоначальной длины, во всем температурном интервале упрочнения пленок существенно выше (на 10—20 кГ/мм<sup>2</sup>) прочностных свойств пленок, растянутых до 300%. Очень интересные данные получены для скорости растяжки 5 мм/сек, т. е. самой высокой скорости из исследованных нами. Для всего температурного интервала упрочнения пленок в процессе растяжки прочностные свойства их оказались совершенно одинаковыми как при 300%, так и при 400%-ной вытяжках. Из этого следует, что для увеличения прочности пленок из полиэтилентерефталата в одинаковых тепловых условиях возможно в равной мере пользоваться либо увеличением степени растяжки, либо увеличением скорости самой растяжки. В последнем случае возможно добиться высоких прочностных свойств пленок при существенно меньших степенях вытяжки.

Полученные нами зависимости механических свойств пленок от режимов одноосной вытяжки непосредственно связаны с возникновением в пленках ориентированных структур, характеристика которых, в свою очередь, определяется теми процессами и их кинетикой, которые протекают в пленках при их растяжке. К таким процессам следует отнести: ориентационные процессы, возникающие в аморфных и частично закристаллизованных пленках в результате приложения растягивающих усилий, релаксационные процессы и процессы кристаллизации полиэтилентерефталата в температурных областях выше интервала размягчения (стеклования) полимера. Для выяснения роли указанных процессов, приводящих к возникновению соответствующих структур, а отсюда к формированию прочностных свойств пленок, были предприняты структурные исследования их, результаты которых изложены ниже.

**б) Структурные характеристики пленок.** Двойное лучепреломление. Из структурных характеристик в первую очередь представляло интерес исследовать двойное лучепреломление пленок как меру оценки ориентационно-релаксационных процессов, протекающих в пленках при их вытяжке в различных температурных режимах. Величину двойного лучепреломления определяли компенсационным методом, описанным нами ранее [3]. Двойное лучепреломление определяли в трех отдельных полосках каждого образца пленки и в трех точках каждой полоски. Таким образом, значение двойного лучепреломления каждого образца пленки являлось средней величиной из девяти измерений. Расчет проводили по формуле

$$\Delta n = \frac{I}{d},$$

где  $I$  — разность хода светового луча в  $m\mu$ , а  $d$  — толщина образца плен-

ки в  $\text{мк}$ . Результаты измерений нанесены в виде кривых зависимости двойного лучепреломления пленок от температуры, при которой осуществлялась вытяжка. На рис. 2, а показаны такие кривые для разных скоростей вытяжки, доведенной до 300% от первоначальной длины образцов, а на рис. 2, б — до 400%.

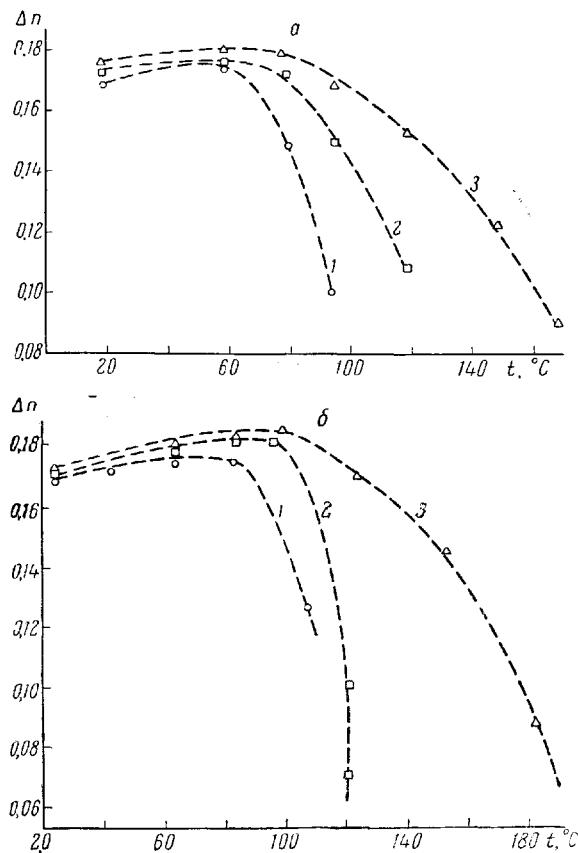


Рис. 2. Изменение двойного лучепреломления пленок от условий вытяжки:

а — вытяжка до 300%; скорость вытяжки: 1 — 0,1; 2 — 1; 3 — 5 мм/сек; б — вытяжка до 400%; скорость вытяжки: 1 — 0,1; 2 — 1; 3 — 5 мм/сек

Рассмотрение полученных данных прежде всего показывает, что, так же как и на кривых прочностных свойств пленок, наблюдаются две области зависимости двойного лучепреломления от температурных режимов одноосной вытяжки. Первая область, простирающаяся от невысоких температур до интервала размягчения (стеклования) полимера, характеризуется некоторым повышением значений двойного лучепреломления с увеличением температуры вытяжки образцов. Правда, это повышение весьма невелико, если сравнить с картиной увеличения прочностных свойств пленок в тех же температурных режимах вытяжки. Однако нельзя при этом забывать, что сами по себе величины двойного лучепреломления растянутых пленок из полиэтилентерефталата весьма велики; они на два порядка выше, чем это имеет место в растянутых пленках из целлюлозы и ее производных [4]. Вторая область зависимости двойного лучепреломления растянутых пленок из полиэтилентерефталата от температурных условий вытяжки характеризуется резким падением значений двойного лучепреломления. Так как при вытяжке пленок в

высоких температурных режимах они делаются непрозрачными в результате сферолитной кристаллизации, то нам не удалось установить влияние высоких температур вытяжки на изменения двойного лучепреломления пленок, т. е. выявить ту третью область в изменениях прочностных свойств пленок, которая нами описана как область повторного упрочнения пленок.

Весьма характерная картина обнаруживается при рассмотрении двойного лучепреломления у пленок, полученных при различных скоростях их вытяжки и в различных температурных режимах. Эта картина только в более четкой и резкой форме выявляет ту же зависимость, которая была обнаружена нами при установлении характеристики прочностных свойств пленок.

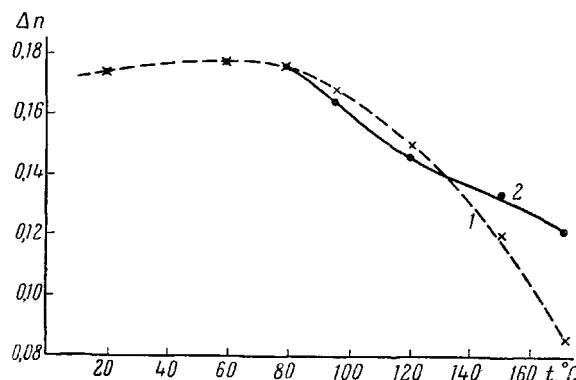


Рис. 3. Двойное лучепреломление пленок, растянутых до 400% при скорости вытяжки 5 мм/сек:  
1 — начальные значения; 2 — после одного года хранения в комнатных условиях

В самом деле измерения двойного лучепреломления растянутых пленок показали, что при повышении скорости вытяжки существенно сдвигаются в сторону больших температур точки перегиба кривых, т. е. начало разрушения ориентированных структур. Другими словами, используя большие скорости вытяжки, даже при сравнительно высоких температурных режимах, возможно получать растянутые пленки, сохраняющие максимальные ориентированные структуры, а отсюда и максимальные прочностные свойства. Изложенное наблюдение имеет большое практическое значение, ибо при повышенных температурных режимах существенно облегчается техника растяжки пленок, для которой необходимо приложение меньших деформирующих усилий в результате понижения вязкости пленок.

Вышеприведенные данные о характеристике ориентационно-релаксационных процессов, полученные измерением двойного лучепреломления в пленках, растянутых в различных температурных и скоростных режимах до двух заданных степеней вытяжки, представляло интерес проверить после определенного времени выдерживания таких пленок. Это позволило бы составить представление о характере устойчивости ориентированных структур, возникающих при растяжке пленок.

На рис. 3 представлена зависимость изменения двойного лучепреломления, сразу же после растяжки и по прошествии года хранения для пленок, подвергнутых вытяжке при следующих условиях: скорость ориентации 5 мм/сек, степень ориентации 400%.

Из представленных данных видно, что образцы, растянутые при температурах ниже области стеклования полимера, обладают высокой стабильностью ориентированных структур. В то же время в пленках, полученных при высоких температурах вытяжки, с течением времени, по-ви-

димому, протекают ориентационные процессы, приводящие к существенному повышению двойного лучепреломления. Такое самопроизвольное повышение ориентации, по-видимому, связано с дальнейшим развитием кристаллизационных явлений, возникших еще в процессе предварительной растяжки.

Если сравнительное изучение механических свойств пленок и двойного лучепреломления в них уже достаточно для характеристики ориентационно-релаксационных явлений, протекающих в пленках, растянутых в различных режимах, то для характеристики возникновения и протекания кристаллизационных процессов мы воспользовались другими методами, однозначно характеризующими эти явления. Известно, что совместное использование значений плотностей пленок и инфракрасных

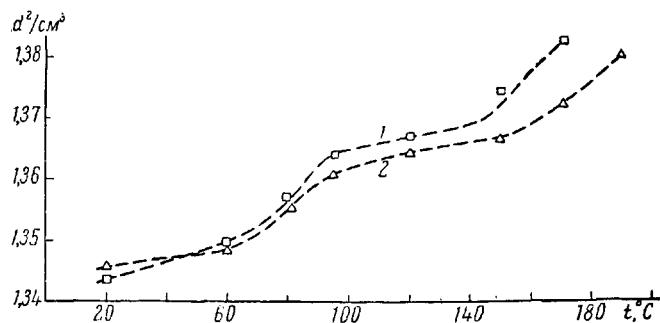


Рис. 4. Изменение плотности пленок от условий вытяжки:

1 — вытяжка до 400 % при скорости 0,1 мм/сек; 2 — вытяжка до 300 % при скорости 5 мм/сек

спектров поглощения в них позволяет судить о степени кристалличности полимеров [5], а рентгеноструктурные данные — о фазовом переходе полимера из аморфного в кристаллическое состояние [6]. Кроме того, рентгеноструктурные данные, так же как и определение двойного лучепреломления в пленках, позволяют судить о характере и интенсивности протекания в пленках ориентационно-релаксационных процессов. Поэтому всеми этими тремя методами была также исследована структура пленок, полученных в различных температурных режимах растяжки.

Определение плотности пленок производили по ускоренному методу градиентных труб, основанному на использовании принципа безразличного равновесия образца в столбе жидкости с переменным градиентом плотности [7]. В качестве жидкости был выбран водный раствор йодистого калия, столб которого давал изменения плотности от 1,45 до 1,30  $\text{г}/\text{см}^3$ . Калибровку этого столба раствора производили каплями растворов хлорбензола в тетрахлорэтапе, плотность которых была заранее определена обычным цикнометрическим методом. На основании полученных данных строили калибровочную прямую трубы как функцию плотности от высоты столба жидкости. Трубу заполняли с объемной скоростью 30  $\text{мл}/\text{мин}$  в течение 20 мин. Перед погружением кусочков пленок последние для улучшения их смачиваемости вначале опускали в стакан с раствором йодистого калия наименьшей плотности, в который предварительно вводили поверхностноактивное вещество. Затем кусочек образца пленки осторожно пинцетом вынимали из стакана и вводили в жидкость градиентной трубы состояния безразличного равновесия, высота которого соответствовала по калибровочному графику определенному значению плотности. Полученные данные представлены кривыми на рис. 4. Рассмотрение этих кривых показывает, что изменение температурных условий растяжки приводит в исследованном температурном интервале к

двум явным структурным превращениям в пленках, выражаемым интенсивным возрастанием плотности. Первое такое структурное превращение наступает в интервале размягчения полимера, причем пленки совершенно не теряют своей начальной прозрачности; второе — в температурном интервале возникновения и усиления мутности пленок в результате накопления сферолитных структур. В температурных интервалах между указанными скачками повышения плотности последняя характеризуется небольшим и монотонным ее повышением. По-видимому, в области небольших температур вытяжки в результате ориентационных процессов, протекающих при этом, повышение температуры вытяжки приводит к некоторому небольшому уплотнению материала и плотность пленок монотонно растет, что и объясняет возникновение первой площадки на кривых рис. 4. Вторая площадка, возникающая после скачка плотности выше температурного интервала размягчения материала, с таким же небольшим и монотонным повышением плотности может иметь два объяснения. Одно из них — аналогично изложенному выше, причем возникновение гибкости цепей или их структурных комплексов выше точки стеклования облегчает, по-видимому, возможность небольшого возрастания плотности материала с повышением температуры вытяжки. В то же время возможно себе представить, что наблюдаемое монотонное повышение плотности с увеличением температуры вытяжки связано с дальнейшим накоплением тех структурных изменений, какие привели к возникновению скачка плотности в температурном интервале размягчения полимера. Для установления характера структурных превращений в пленках, имеющих место выше температуры размягчения в условиях растяжки, необходимо было воспользоваться методами инфракрасной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Инфракрасная спектроскопия применялась в ряде работ [8] для установления количественного содержания кристаллической фазы в полимерах. Определение кристаллической фазы основывается, как известно, на количественном определении конформационных стереоизомеров групп  $-O-CH_2-CH_2-O-$  в цепных молекулах полиэтилентерефталата, содержащихся в полимере. Так, для аморфной фазы полимера преобладающими являются частично заслоненные (*con*) конформационные изомеры указанной группы, хорошо различимые по характерным для них полосам поглощения инфракрасных спектров, интенсивность которых дает возможность количественного определения аморфной фазы в полиэтилентерефталате [9]. Ипфракрасные спектры поглощения определяли<sup>1</sup> при помощи однолучевого инфракрасного спектрометра типа ИКС-12, с призмой из кристалла поваренной соли в спектральной области между 800 и  $1300\text{ см}^{-1}$ . Расчет производили по формуле

$$K_v C = \frac{\ln I_0/I}{d},$$

где  $I_0$  — величина падающего светового потока;  $I$  — величина прошедшего через пленку светового потока;  $d$  — толщина образца пленки в  $\mu$ ;  $c$  — концентрация частично заслоненного конформационного стереоизомера в полимере и  $k_v$  — коэффициент поглощения пленки. Данные измерения представлены на кривой рис. 5. Как следует из рассмотрения этой кривой, изменение аморфной части в пленках по своей общей картине полностью соответствует обратной картине изменения плотности пленок. В самом деле, кривая характеризуется достаточно резко выраженным спадом аморфной части в пленках в тех же примерно температурных областях, которые соответствуют на кривой плотности достаточно резко выраженным подъемам плотности. Спектральная кривая также характе-

<sup>1</sup> Выражаем благодарность Н. А. Павлову за консультацию и помочь в проведении эксперимента.

ризуется двумя площадками монотонного небольшого падения аморфной части в пленках в тех же примерно температурных областях, где на кривой плотности показано небольшое монотонное повышение плотности. Короче говоря, из совместного рассмотрения кривых на рис. 4 и 5 создается впечатление, что в интервале размягчения полимера имеет место фазовый переход в результате кристаллизации цепей полиэтилентерефата в первичных структурных образованиях пленок при сохранении их полной прозрачности. При этом мы наблюдаем достаточно резкий подъем плотности на кривой рис. 4 и достаточно резкий спад аморфной части в пленках, выявляемый на кривой рис. 5. Вторая область достаточно резко выраженного подъема — спада характеристик пленок на кривых рис. 4 и 5 объясняется возникновением и быстрым ростом сферолитных структур в пленках, легко обнаруживаемых помутнением их.



Рис. 5. Изменение аморфной части в пленках, растянутых до 400% при скорости 1 мм/сек

Представляло интерес методами рентгеноструктурного анализа дополнительно проверить, с одной стороны, характер и интенсивность ориентационно-релаксационных явлений, а, с другой начало возникновения и развитие кристаллизационных явлений, в особенности в тех температурных областях, где выше точки стеклования полимера, в результате наложения механического поля, т. е. в процессе растяжки, сохраняется полная прозрачность пленок.

Рентгеноструктурный анализ неоднократно использовался рядом исследователей для установления степени ориентации молекулярных цепей полиэтилентерефата или первичных структурных образований из них, а также для установления фазового перехода и характеристики кристаллического состояния в растянутых волокнах и пленках из указанного полимера [10]. Образцы пленок, полученные при их вытяжке в различных температурных режимах, складывали в пакеты с таким расчетом, чтобы толщина пачки достигала 500—600  $\mu$ . Пачки скрепляли с боковых концов пластилином. Рентгеносъемку производили на рентгеноаппарате типа УРС-55 с медным анодом и никелевым фильтром при напряжении 40 kV, силе тока 14 mA и расстоянии от препарата до рентгенопленки 39,69 мм. Время экспозиции составляло 55 час. Рентгенограммы исходной нерастянутой пленки и образцов пленок, растянутых до 400% от первоначальной длины со скоростью 1 мм/сек при температурах 20, 60, 80, 95, 120, 150 и 170° приведены на рис. 6, а, б, в, г, д, е, ж, з. Картина дифракции рентгеновских лучей, полученная на исходной и растянутых пленках, позволяет достаточно ясно представить себе те структурные изменения, какие возникают в пленках при их вытяжке в различных температурных условиях. Типичная картина аморфной изотропной структуры характеризуется рентгенограммой исходной, нерастянутой пленки (6, а). В процессе вытяжки при температурах до интервала размягчения (стеклования) полимера возникают (6, б, в) ориентированные структуры пленок с их четко выраженной текстурой на рентгенограммах. Далее в довольно широком интервале температур,

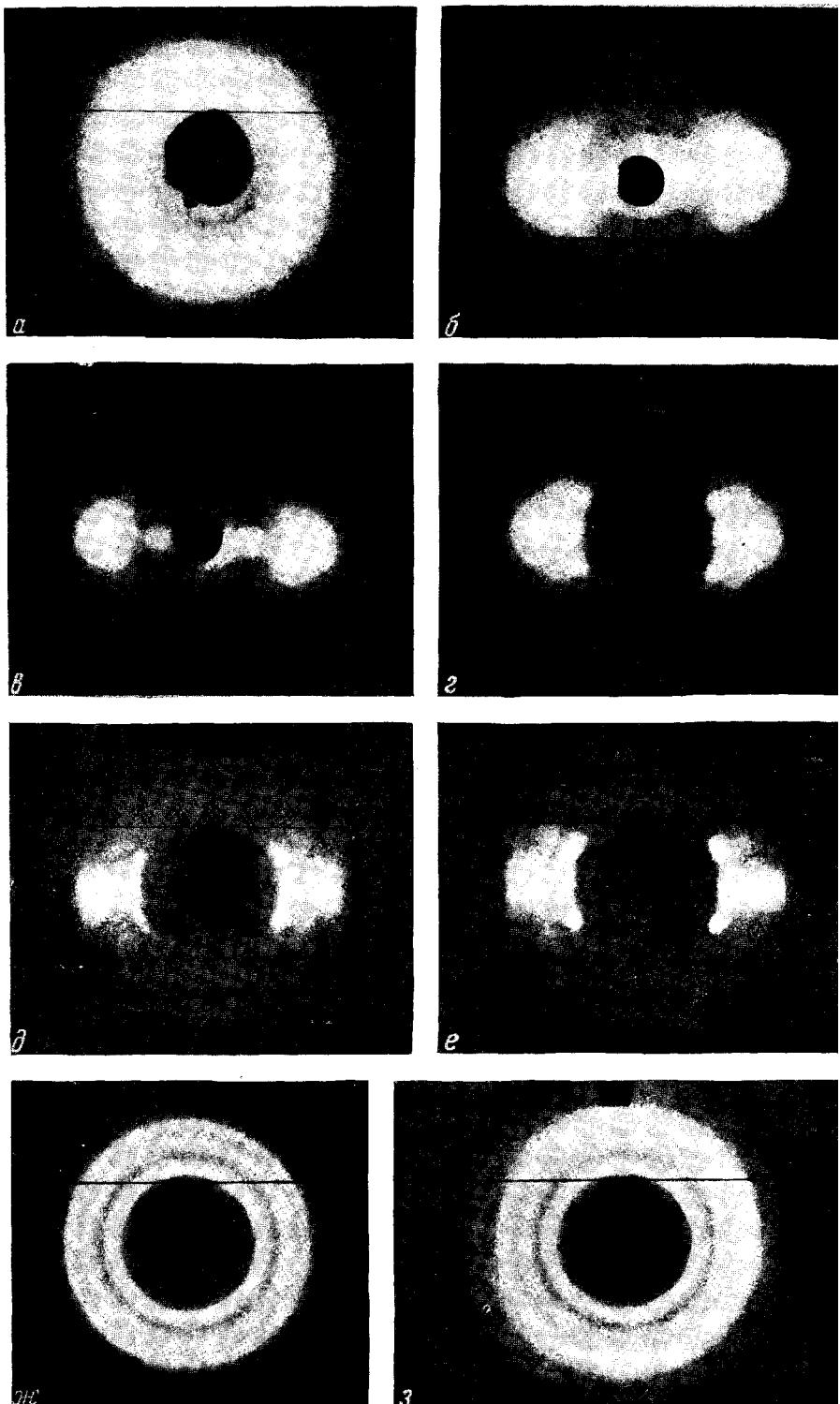


Рис. 6. Рентгенограммы пленок, растянутых до 400% при скорости 1 мм/сек:  
 а — исходная пленка; б — растянутая при  $20^\circ$ ; в — при  $60^\circ$ ; г — при  $80^\circ$ ;  
 д — при  $95^\circ$ ; е — при  $120^\circ$ ; ж — при  $150^\circ$ ; з — при  $170^\circ$

при которых осуществляли вытяжку пленки, начиная с области размягчения полимера и до  $120^\circ$  при скорости растяжения 1 мм/сек, возникают и развиваются ориентированные структуры из первичных структурных образований с повышающейся степенью их кристалличности, т. е. с возникновением и развитием в них трехмерного, азимутального порядка (б, г, д, е). Наконец, дальнейшее повышение температуры вытяжки приводит к разрушению ориентации структурных кристаллических образований и возникновению типичной рентгеновской картины структуры кристаллического изотропного тела с дезориентированным расположением первичных структурных элементов (б, ж, з). Эта картина целиком совпадает с рентгеновской картиной закристаллизованной исходной пленки с возникшей в ней микросферолитной структурой. Весьма любопытным является тот факт, что такой переход от ориентированной кристаллической структуры к дезориентированной сопровождается началом помутнения пленок, т. е. возникновением микросферолитной структуры. Все пленки, характеризующиеся рентгеновской картиной, изображенной на рис. б, г, д, е, являются полностью прозрачными, в то время как рентгеновская картина, изображенная на рис. б, ж, з, характерна во всех случаях для помутневших пленок со сферолитной структурой.

Было бы весьма интересным и важным для окончательного суждения о характере фазового состояния внутри первичных структурных образований в прозрачных пленках изыскать пути получения изотропной кристаллической картины рентгеновской дифракции на прозрачных пленках без сферолитной структуры в них.

Приведенные рентгеновские данные, как уже отмечалось выше, относятся к пленкам, растянутым при скорости, равной 1 мм/сек. Однако изменение скорости растяжения пленок в широких температурных режимах оказывает существенное влияние на изменение температурных областей начала помутнения пленок, т. е. возникновения в них сферолитной структуры. Так, например, при скорости растяжки 0,1 мм/сек, при  $95^\circ$  получаются совершенно прозрачные пленки, а при  $120^\circ$  пленки уже мутнеют. При скорости 1 мм/сек, как отмечалось выше, прозрачные пленки получаются при  $120^\circ$ , а помутнение наступает при  $150^\circ$ . Наконец, при скорости вытяжки 5 мм/сек получаются совершенно прозрачные пленки при  $170^\circ$ , а помутнение наступает при  $190^\circ$ . Таким образом, если скорость ориентационных процессов, задаваемых механическим полем, превышает скорость образования микросферолитных структур или если наложение механического поля приводит к разрушению образующихся микросферолитов, как это было показано одним из нас [1], то возможно получать прозрачные, прочные пленки при температурных режимах, значительно превышающих область размягчения (стеклования) полиэтилентерефталата.

В заключение мы выражаем благодарность А. И. Китайгородскому за любезное предоставление возможности выполнения работы по рентгеноструктурному анализу и обсуждение полученных рентгеновских данных.

### Выводы

В работе исследовались механические свойства и структурные изменения в пленках из полиэтилентерефталата, подвергнутых одноосной вытяжке при разных скоростях и до различной степени вытяжки в широком интервале температур. Рассмотрены процессы ориентации, релаксации и кристаллизации, протекающие в пленках при их вытяжке в различных режимных условиях. В температурном интервале до области размягчения (стеклования) полиэтилентерефталата прочностные свойства пленок задаются ориентационными процессами. Выше области размягчения протекают все три типа процессов, причем скорость растяжки в существенной степени влияет на преобладание ориентационных про-

дессов до сравнительно высоких температурных режимов вытяжки, что позволяет получать в таких условиях прозрачные пленки с высокими прочностными свойствами. Показано, что процессы кристаллизации осуществляются при растяжке пленок выше интервала размягчения полимера в двух формах кристаллического состояния: кристаллизация в первичных структурных образованиях, позволяющая получать прозрачные, прочные пленки, а при дальнейшем повышении температуры вытяжки — сферолитная кристаллизация, приводящая к возникновению помутнения пленок и резкому падению их прочности. Температурная область возникновения микросферолитных структур значительно сдвигается в сторону больших температур при увеличении скорости растяжки пленок.

Всесоюзный научно-исследовательский  
кино-фотоинститут

Поступила в редакцию  
20 I 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Высокомолек. соед., **1**, 324, 1959.
2. П. П. Кобеко, Аморфные вещества. Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
3. Г. Л. Берестнева, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., **1**, 126, 1959.
4. П. В. Козлов, Физико-химия эфироцеллюлозных пленок, Госкиноиздат, М., 1948, стр. 292.
5. А. В. Tompson, D. W. Wood, Nature, **176**, 78, 1955.
6. В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Коллоидн. ж., **20**, 38, 1958; В. И. Селихова, Кандидатская диссертация. Физико-хим. институт им. Л. Э. Карпова, М., 1960.
7. J. M. Mills, J. Polymer Sci., **19**, 598, 1956.
8. J. B. Nichols, J. Appl. Phys., **25**, 840, 1954.
9. J. M. Ward, Chemie und Industrie., **34**, 905, 1956; A. Mak, J. Polymer Sci., **38**, 479, 1959; D. Grime, J. M. Ward, Trans. Faraday Soc., **54**, 959, 1958.
10. R. S. Stein, J. Polymer Sci., **31**, 327, 1958; A. Heinrich, Kolloid-Z., **157**, 111, 1958.

#### THE EFFECT OF STRETCHING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE FILMS. I. UNIAXIAL STRETCHING OF THE FILMS

*P. V. Kozlov, G. L. Berestneva*

#### S u m m a r y

The mechanical properties and structural changes of polyethyleneterephthalate films subjected to uniaxial stretching over a broad range of temperatures at varying rates and up to various limits have been investigated. Orientation, relaxation and crystallization processes taking place in the films being stretched under the various conditions have been examined. At temperatures up to the softening (glass) region the strength characteristics of polyethyleneterephthalate films are determined by orientation processes. Above the softening region all three types of processes take place, a high rate of stretching determining to a large extent the predominant part played by orientation processes up to comparatively high stretching temperatures, permitting transparent films with high strength properties to be obtained under such conditions. It has been shown that on stretching the films above the softening range the crystallization processes lead to two consecutive forms of the crystalline state: crystallization in primary structures with the formation of strong transparent films and subsequent spherulite crystallization giving rise to opaque films and to an abrupt fall in strength. On increasing the rate of stretching the temperature region within which microspherulite structures appear shifts considerably in the direction of higher temperatures.