

**ВЛИЯНИЕ РАСТЯЖКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

II. ПЛОСКОСТНАЯ РАСТЯЖКА ПЛЕНОК

Г. Л. Берестнева, П. В. Козлов

В предыдущей работе [1] было показано, что в процессах одноосной ориентации пленок из полиэтилентерефталата формирование прочностных свойств таких пленок определяется их структурными особенностями. Последние, в свою очередь, возникают в результате наложения трех характерных процессов, один из которых задается механическим полем (процесс ориентации цепей и их комплексов), а два других — тепловым движением цепей (релаксационные и кристаллизационные процессы).

Исследование структурных превращений в пленках, растянутых в различных режимах температуры, позволило в указанной работе прийти к выводу о том, что, по-видимому, в определенных температурных условиях вытяжки возникают последовательно две формы кристаллического состояния полимера, вначале — кристаллизация цепей в первичных структурных образованиях, а затем при высоких температурах — сферолитная кристаллизация. В случае первой формы кристаллического состояния пленки сохраняют после фазового перехода свою полную прозрачность и высокие прочностные свойства. При возникновении же микросферолитной структуры пленки мутнеют и их прочностные свойства катастрофически падают. Указанные две формы кристаллического состояния полимеров достаточно хорошо известны и описаны неоднократно в литературе [2]. Однако если процессы возникновения сферолитной структуры однозначно подтверждаются прямыми наблюдениями сферолитов в поляризационном микроскопе между скрещенными николями (темный мальтийский крест) и характерной рентгеновской картиной мелкокристаллической изотропной структуры вещества, то первоначальный фазовый переход в первичных структурных образованиях подтверждается как в нашей работе [1], так и в работах других исследователей рядом косвенных методов. Основным доказательством кристаллизации в первичных структурных образованиях служит дифракционная картина рентгеновских лучей в растянутых пленках или волокнах из полиэтилентерефталата, которая, как известно, резко отлична от таковой для явно закристаллизованного образца со сферолитной структурой. Правда, использование метода Катца, как это следует из работы Горбачевой и Михайлова [3], дает возможность при вращении образца в процессе съемки воспроизвести рентгенограмму, типичную для явно кристаллического состояния полимера. Однако получение рентгеновской картины кристаллического состояния полиэтилентерефталата в первичных структурных образованиях без наложения типичной для растянутых образцов текстурной картины позволило бы еще раз убедиться в справедливости существования фазового перехода в первичных структурных образованиях прозрачных

пленок. Для решения такой задачи, по-видимому, существуют два пути: а) разделение в определенных, строго подобранных условиях, двух форм кристаллического состояния полимера в изотропном материале путем последовательного перехода из одной формы в другую и б) наложение такого механического поля, при котором возникшие закристаллизованные первичные структурные образования, изотропно расположились бы в материале и тем самым должны были бы показать рентгеновскую картину кристаллической структуры полимера, аналогичную рентгеновской картине микросферолитной структуры. Этот путь мы и избрали, осуществив его плоскостной ориентацией полиэтилентерефталатных пленок. Одновременно были исследованы также механические свойства плоскостно-ориентированных пленок.

Подготовка образцов

Для проведения исследования была использована аморфная пленка из полиэтилентерефталата, полученная из его расплава и характеризующаяся свойствами, уже описанными ранее [1]. Плоскостную вытяжку осуществляли на специально сконструированной плоскостно-растягивающей машине, изображенной на рис. 1. Образцы пленок толщиной 400—500 μ вырезали в форме круга с диаметром 60—65 мм и зажимали по краям восьмью стальными клеммами, снабженными прокладками из текстолита с рифленой поверхностью. Каждая клемма жестко связана с ползунком, способным передвигаться вдоль стержня с винтовой нарезкой. Стержни расположены радиально и на их концах насыжены шестерни, которые все связаны друг с другом. Один из таких стержней соединен, кроме того, с зубчатой передачей. Движение этого стержня ведет за собой через шестерни равномерное и одновременное движение всех остальных семи стержней, в результате чего пленка, закрепленная в клеммах машины, растягивается с одинаковой силой по восьми радиальным направлениям.

Скорость ведущего, а значит и всех остальных стержней, могла быть изменена за счет изменения передаточного числа зубчатой передачи, а сама скорость растяжки определялась удвоением скорости перемещения ползунка вдоль стержня. Вся кинематическая часть машины заключена в теплоизоляционную камеру, снабженную смотровым окном. Обогрев камеры осуществляли воздухом, подогретым в калорифере и нагнетаемым в камеру вентилятором по замкнутой циркуляционной системе. Температуру в камере поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$.

Все образцы пленок растягивали до одной и той же степени плоскостной растяжки. В линейных размерах по взаимно перпендикулярным направлениям пленки растягивали в 4×4 раза. При этом размеры площади пленок увеличивались в 16 раз или на 900 %. Плоскостная растяжка пленок осуществлялась при скоростях 4,8; 12,4 и 20,6 мм/сек в температурных интервалах 70, 80, 85, 90, 95, 100, 105 и 115° . Образцы

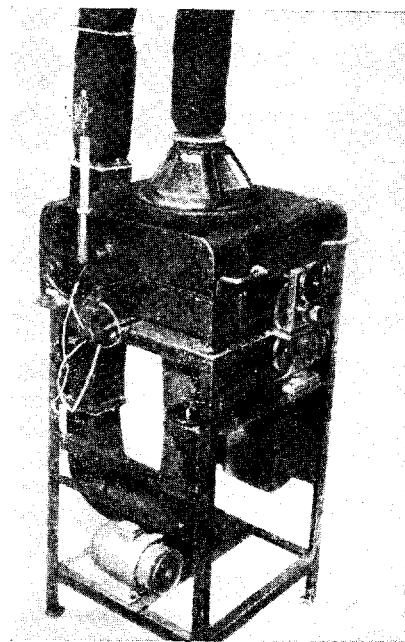


Рис. 1. Плоскостно-растягивающая машина

ности перемещения ползунка вдоль стержня. Вся кинематическая часть машины заключена в теплоизоляционную камеру, снабженную смотровым окном. Обогрев камеры осуществляли воздухом, подогретым в калорифере и нагнетаемым в камеру вентилятором по замкнутой циркуляционной системе. Температуру в камере поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$.

Все образцы пленок растягивали до одной и той же степени плоскостной растяжки. В линейных размерах по взаимно перпендикулярным направлениям пленки растягивали в 4×4 раза. При этом размеры площади пленок увеличивались в 16 раз или на 900 %. Плоскостная растяжка пленок осуществлялась при скоростях 4,8; 12,4 и 20,6 мм/сек в температурных интервалах 70, 80, 85, 90, 95, 100, 105 и 115° . Образцы

пленок, закрепленные в клеммах плоскостно-растягивающей машины, предварительно прогревали до заданной температуры камеры, затем растягивали при заданной скорости растяжки и после этого выдерживали еще три минуты под натяжением при той же температуре для придания устойчивости возникшей структуре. После этого пленки охлаждали и вынимали из камеры машины. Дополнительный прогрев пленок при высоких температурах осуществляли в термостате, а сами пленки предварительно прочно зажимали в специальных кольцевых приспособлениях, обеспечивающих неизменность первоначальных геометрических размеров.

Экспериментальные данные

а) Механические свойства. Плоскостно-растянутые пленки, полученные в различных условиях скоростей и температур плоскостной растяжки, подвергали испытанию их прочностных свойств. Для этого нарезали полоски пленок шириной 8 мм и такой длины, чтобы между клеммами растягивающего устройства динамометра типа Шоппера размеры пленок составляли 50 мм. Испытания проводили при комнатной температуре со скоростью растяжения, равной 1,8 мм/сек.

Данные о прочностных свойствах плоскостно-растянутых пленок, величины разрывных прочностей которых определяли из 10 параллельных испытаний, приведены на рис. 2. Как следует из таких данных, общая картина изменения прочностных свойств плоскостно-растянутых пленок аналогична таковой для одноосно-растянутых пленок [1]. В самом деле, с повышением температуры до интервала размягчения (стеклования) полимера прочностные свойства пленок растут, достигая при определенных температурах растяжки своего максимума, а затем выше температуры размягчения полиэтилентерефталата эти свойства катастрофически падают. Так же как и в случае одноосно-растянутых пленок, и в этом случае наблюдается та же картина влияния скорости вытяжки: чем выше скорость плоскостной вытяжки пленок, тем наблюдается больший сдвиг в сторону больших температур максимума механической прочности пленок. Единственное отличие в общей картине изменения прочностных свойств плоскостно-растянутых пленок по сравнению с одноосно-растянутыми является отсутствие в таких пленках повторного упрочнения в области высоких температур, которое наблюдается в одноосно-растянутых пленках.

Существенным, практически важным отличием прочностных свойств плоскостно-растянутых пленок от одноосно-растянутых являются значения максимумов таких прочностных свойств. Эти значения составляют примерно в два раза меньшие величины для плоскостно-растянутых пленок. В процессе плоскостной растяжки пленки был также изучен процесс возникновения и развития «шейки», т. е. скачкообразного перехода изотропной в плоскостно-ориентированную структуру. Так же как и

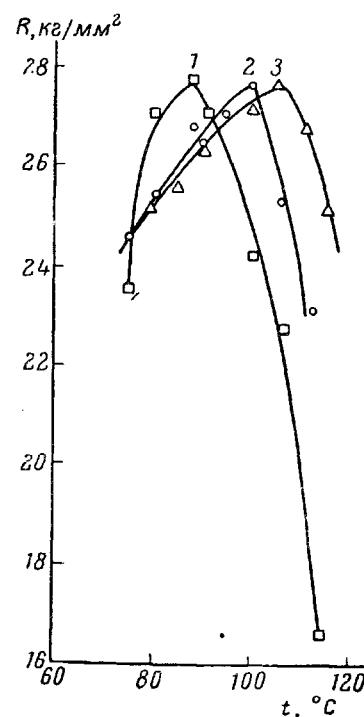


Рис. 2. Влияние скорости растяжки на прочностные свойства пленок:

1 — скорость растяжки 4,8; 2 — 12,4;
3 — 20,6 мм/сек

при одноосной вытяжке, процесс образования шейки по профилю сечения пленки возникает в температурных режимах до области размягчения полимера. Уже при температурах 100—115° процесс возникновения шейки исчезает.

Наконец, представляло также интерес определить суммарные прочностные свойства одноосно- и плоскостно-растянутых пленок из полиэтилентерефталата в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Для этого специально изготавливали образцы пленок. Одноосную растяжку осуществляли при скорости растяжения 2 мм/сек до 300% от первоначальной длины. Плоскостную растяжку осуществляли при скорости растяжки 4,8 мм/сек.

Прочностные свойства одноосно- и плоскостно-растянутых пленок

Температура растяжки, °С	Одноосная растяжка, кг/мм ²			Плоскостная растяжка, кг/мм ²	
	R_1	R_2	R_1+R_2	R_3	$2R_3$
60	6,3	44,9	51,2	24,3	48,6
80	6,9	50,0	56,9	27,6	55,2
95	7,0	41,0	48,0	24,4	48,8

ориентации (R_2), того же примерно порядка, как и сумма прочностных свойств плоскостно-растянутых пленок, в которых прочности в двух взаимно перпендикулярных направлениях (R_3) равны между собой.

б) Структурные характеристики пленок. Структурную характеристику плоскостно-растянутых пленок определяли рентгенографическим методом в условиях, описанных в работе [1]. Пленки, плоскостно-растянутые при температурных режимах до области размягчения полимера, в области размягчения и выше нее (60, 80, 120°) характеризуются общей картиной, изображенной на рис. 3, а. Как видно из этой рентгенограммы, структура пленок определяется типичным аморфным состоянием, что и следовало ожидать в условиях их плоскостной ориентации. Однако достаточно прогреть такие растянутые пленки под натяжением до 170°, как рентгеновская картина резко меняется. Оставаясь совершенно прозрачными, эти пленки обладают структурой типичного изотропного кристаллического состояния, подобно той, каковая возникает при сферолитной кристаллизации (см. рис. 3, б).

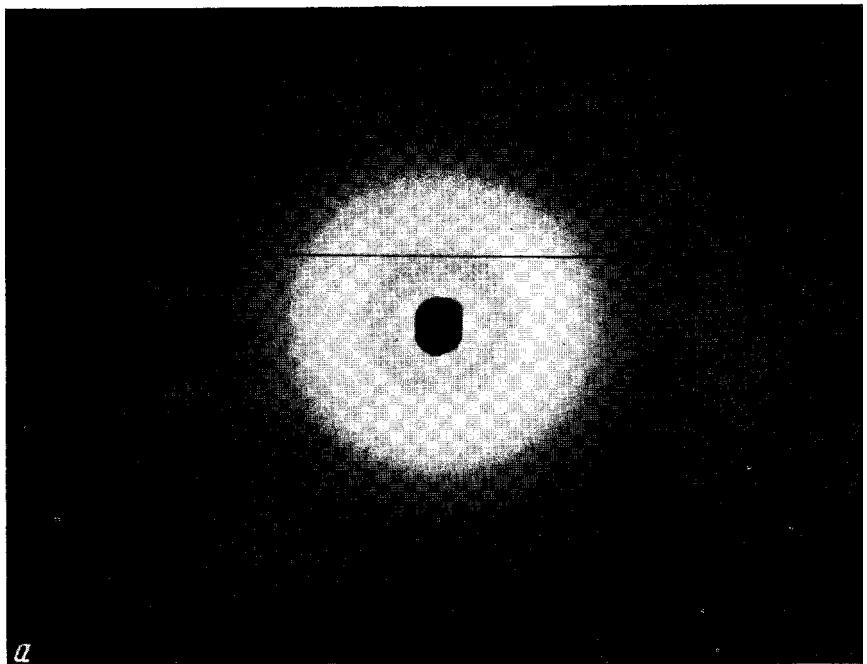
Обсуждение результатов

Полученные данные об одноосной [1] и плоскостной растяжке пленки из полиэтилентерефталата, кроме их практической значимости, представляют, по-видимому, определенный теоретический интерес. В самом деле, известно, что кристаллическая структура полимеров определяется тремя формами такого состояния: кристаллизация в первичных структурных образованиях, сферолитная кристаллизация и возникновение монокристаллов полимеров. Если две последние формы кристаллического состояния достаточно твердо установлены, как методами структурного анализа, так и прямым наблюдением в электронном микроскопе, то характеристика кристаллического состояния в первичных структурных образованиях до сих пор мало изучена. Это связано с тем, что размеры таких первичных кристаллических образований весьма малы и не могут быть детально изучены современными методами структурного анализа. В то же время имелно в этой форме осуществляется фазовый переход в полимерах и дальнейший переход этой формы в последующие (более высокие) формы является по-видимому, чисто кинетическим процессом сочетания первич-

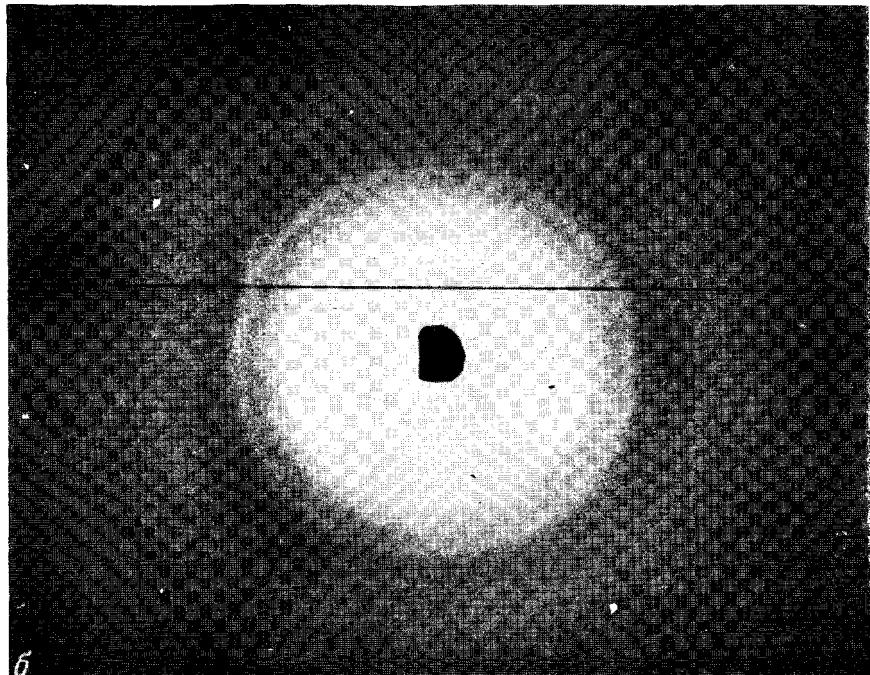
от первоначальной длины. Плоскостную растяжку осуществляли при скорости растяжки 4,8 мм/сек.

Как ту, так и другую растяжку производили при температурах 60, 80 и 95°. Результаты испытания прочностных свойств таких пленок, выполненные на динамометре типа Шоппера в комнатных условиях, приведены в следующей таблице.

Из таблицы следует, что сумма прочностных свойств одноосно-растянутых пленок, слагаемая из прочности поперек ориентации (R_1) и вдоль ориентации (R_2), того же примерно порядка, как и сумма прочностных свойств плоскостно-растянутых пленок, в которых прочности в двух взаимно перпендикулярных направлениях (R_3) равны между собой.



a



b

Рис. 3. Рентгенограммы плоскостно-растянутых пленок:
a — после растяжки; *b* — после дополнительного прогрева при 170°

ных кристаллических структур. Обычно кристаллическое состояние в первичных структурных образованиях описывается различного рода мицеллярными теориями, из которых наиболее популярна теория бахромчатых мицелл [4]. Однако, как справедливо отмечает Каргин, общепринятая картина структуры полимеров, как массы беспорядочно перепутанных цепей, в которой образуются правильно построенные кристаллы, является лишь первым и очень грубым приближением [5]. В этом отношении представление о пачечной структуре полимеров, предложенное Каргиним, Китайгородским и Слонимским [6], является дальнейшим существенным этапом развития наших представлений о строении первичных структурных элементов в аморфном и кристаллическом состояниях полимеров. Характер упорядоченности в таких пачках был недавно обсужден Китайгородским [7]. Исходя из этой пачечной теории, возможно себе представить те структурные превращения, какие мы наблюдали в процессе одноосной и плоскостной растяжки пленок из полиэтилентерефталата. По-видимому, еще в процессе формования пленок из расплава полимера, при быстром охлаждении пленок, в них возникает пачечная структура, представляющая собой сочетание в отдельных первичных структурных элементах молекулярных цепей, с характерной для этих элементов в аморфном состоянии ближним порядком как в отношении осей молекул, так и в отношении ориентации. Одноосная растяжка пленок обеспечивает еще большую упорядоченность цепей в пачках, а повышение температуры растяжки выше интервала размягчения полимера приводит в пачках с наиболее упорядоченными цепями к азимутальным поворотам боковых групп цепей и тем самым — к фазовому переходу в них. Этим объясняется полученная Горбачевой и Михайловым рентгеноструктурная характеристика волокон полиэтилентерефталата, растянутых выше температурного интервала размягчения полимера при вращении образца в рентгеновской камере [3], наши рентгеноструктурные данные образцов, полученных при одноосной растяжке подобных пленок, и данные о скачкообразном повышении плотности и понижении содержания аморфной части, определенные инфракрасными спектрами поглощения [1].

Несколько иную, но в то же время еще более убедительную картину, в отношении возникновения фазового перехода в пачках в температурных интервалах выше точки размягчения (стеклования) полимера, дают рентгенограммы плоскостно-растянутых пленок из полиэтилентерефталата. Казалось бы, в процессе плоскостной растяжки пленок, в результате воздействия радиально-направленных деформирующих усилий, невозможно осуществить какое-либо упорядочение цепей в пачках и можно даже предположить, что и существовавшие пачки цепей при такой плоскостной ориентации были бы разрушены. Подобная картина в отношении другой кристаллической формы, осуществляющейся в полимерах, а именно в микросферолитах, была показана и изучена одним из нас при одноосной растяжке пленок из полиэтилентерефталата. При такой растяжке мутные пленки делались прозрачными, ибо сферолитная структура разрушалась [8]. Однако, как это следует из приведенных в настоящей работе рентгенограмм, в прогретых после плоскостной растяжки пленках, находившихся под напряжением, была обнаружена кристаллическая структура. При этом пленки не потеряли своей прозрачности и не показали никаких признаков сферолитных образований. Естественно, что этот процесс кристаллизации протекает в более затрудненных условиях, чем при одноосной вытяжке, в силу чего необходим дополнительный прогрев пленок в температурной области кристаллизации полиэтилентерефталата, близкой к оптимальной (170°) [9]. Дальнейшие исследования процессов кристаллизации в пачках полиэтилентерефталатных пленок и характеристики таких пачек нами продолжаются.

В заключение мы выражаем благодарность В. А. Каргину за интерес, проявленный к данной работе.

Выводы

В работе исследовались механические свойства и структура пленок из полиэтилентерефталата, подвергнутых плоскостной растяжке при различных скоростях, в широких интервалах температур.

Показано, что повышение скорости плоскостной растяжки сдвигает максимум возникающих прочностных свойств пленок в сторону повышенных температурных режимов, при которых осуществляется такая растяжка.

Исследована структура полученных плоскостно-ориентированных пленок, характеризующаяся аморфным их состоянием. Однако дополнительный прогрев таких пленок под натяжением при температуре, близкой к оптимуму кристаллизации полиэтилентерефталата (170°), приводит к возникновению фазового перехода в первичных структурных элементах пленок, без потери ими прозрачности. Процессы фазового перехода в первичных структурных образованиях пленок из полиэтилентерефталата как при одноосной, так и при плоскостной их растяжке обсуждены на основе теории пачечной структуры полимеров, предложенной Каргином, Китайгородским и Слонимским.

Всесоюзный научно-исследовательский
кино-фотоинститут

Поступила в редакцию
20 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Г. Л. Берестнева, Высокомолек. соед., 2, 590, 1960
2. A. Keller, Proceedings of an International Conference on Crystal Growth. New York, 1958.
3. В. О. Горбачева, Н. В. Михайлова, Коллоидн. ж., 20, 38, 1958.
4. O. Gerngross, K. Hermann, W. L. Abitz, Z. Physik. Chemie, 10, 371, 1930.
5. В. А. Каргин, Вестник АН СССР, 29, 32, 1959.
6. В. А. Каргин, К. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
7. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.
8. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Высокомолек. соед., 1, 324, 1959.
9. W. H. Cobbs, R. L. Burton, J. Polymer Sci., 10, 275, 1953.

THE EFFECT OF STRETCHING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE FILMS. II. TWO-DIMENSIONAL STRETCHING OF THE FILMS

G. L. Berestneva, P. V. Kozlov

S u m m a r y

The mechanical properties and structure of polyethyleneterephthalate films subjected to two-dimensional stretching at various rates and over a wide range of temperatures have been investigated. An increase in the stretching rate has been shown to shift the maximum strengths of the films in the direction of elevated stretching temperatures.

The structure of the planar-oriented films has been investigated and it has been found that they are amorphous. However additional heat treatment of the films under stress at temperatures approaching the optimum crystallization of polyterephthalate (170°C) leads to phase transition in the primary structural elements of the films without loss of transparency. Phase transitions in the primary structures of polyterephthalate films both during uniaxial and two-dimensional stretching have been discussed from the standpoint of the packet theory of polymer structure advanced by Kargin, Kitaigrodskii and Slonimskii.