

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ОДНООСНОМУ
РАСТЯЖЕНИЮ ПРИ БОЛЬШИХ СКОРОСТЯХ ДЕФОРМАЦИИ**

А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Р. Я. Сагитов

Известно [1, 2], что при одноосной вытяжке аморфной пленки полиэтилентерефталата, осуществляемой при комнатной температуре и большой скорости растяжения, пленка «серебрится», становясь непрозрачной. В некоторых случаях «серебрение» носит периодический характер. В [1] описаны причины появления такой периодичности.

Однако подробного изучения явления «серебрения» полимеров и происходящих при этом структурных изменений не произведено. Этому вопросу посвящена настоящая статья.

Основная часть исследований проводилась на образцах из полиэтилентерефталата.

Экспериментальная часть

Исходным материалом для исследования являлась аморфная прозрачная пленка лавсана толщиной 0,15—0,40 м.м. Для получения кристаллических образцов аморфная пленка прогревалась в течение 2 час. при температуре 120°, в результате чего пленка мутнела.

Растяжение полимерной пленки проводилось на разрывной машине РМИ-60. Скорость растяжения менялась ступенями и равнялась 100, 200, 500, 1000 м.м/мин. При помощи специального нагревательного устройства образец термостатировался в интервале температур 0—100°.

Рентгенограммы образцов получались с помощью аппарата УРС-55 на плоской пленке, отстоящей от образца на 40 м.м. Использовалась трубка с медным анодом, никелевый фильтр; анодное напряжение составляло 35 кв, ток — 20 ма.

Изучение структуры «серебра» проводилось на микроскопе МБИ-6 при увеличении в 58,5 раза.

Плотность изучаемых образцов, определялась флотационным методом. Образование «серебра» мы наблюдали на ряде полимеров: аморфном и кристаллическом полиэтилентерефталате, полиэтилене низкого давления, полипропилене, капроне, энанте. Указанные полимеры, кроме первого, перед деформацией находились в кристаллическом состоянии, что указывает на то, что образование «серебра» возможно в режиме «холодной вытяжки», совершающей с большой скоростью. «Серебро» на полиэтилене высокого давления нам получить не удалось.

На рис. 1 приведены кривые растяжения аморфного лавсана. Видно, что характер кривых одинаков как для случая образования прозрачной шейки при растяжении, так и для случая образования «серебра». Однако величина напряжения, при котором образуется «серебряная» шейка, меньше напряжения, при котором получается прозрачный материал.

Структура «серебра», полученного из аморфного и кристаллического лавсана, несколько разнится. На рис. 2, а и б приведены микрофотографии «серебра», полученного соответственно из аморфного и кристаллического образцов. На обеих фотографиях показаны места появления «серебра»; увеличение одинаково и равно 58,5 раза.

Изучено влияние температуры аморфного образца лавсана на образование «серебра» при скоростях вытяжки, равных 500 и 1000 $\text{мм}/\text{мин}$. С повышением температуры образца при одной и той же скорости растяжения непрозрачность его уменьшается, а при определенном значении температуры образец при деформации остается совершенно прозрачным. Так, при скорости вынужденно-эластической деформации лавсана, равной 500 $\text{мм}/\text{мин}$, вытяжка происходит без образования «серебра» при температуре 63° и выше, а для скорости 1000 $\text{мм}/\text{мин}$ — при 67° и выше. Чем выше скорость деформации, тем при более высокой температуре начинает происходить растяжение без образования «серебра», и наоборот. Следует отметить, однако, что образование «серебра» для лавсана происходит всегда при температуре образца ниже температуры стеклования.

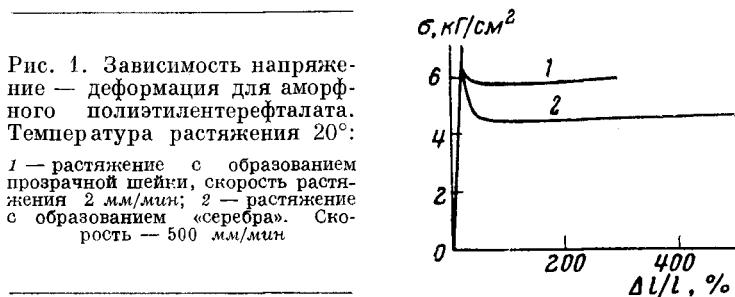


Рис. 1. Зависимость напряжение — деформация для аморфного полиэтилентерефталата. Температура растяжения 20°:

1 — растяжение с образованием прозрачной шейки, скорость растяжения 2 $\text{мм}/\text{мин}$; 2 — растяжение с образованием «серебра». Скорость — 500 $\text{мм}/\text{мин}$

Микрофотографии поперечного разреза «серебряного» образца показывают, что основная центральная часть образца занята «серебром» и лишь тонкая оболочка сохранила свое первоначальное состояние прозрачности.

Измерение плотности «серебряных» образцов показало, что она сильно отличается от плотности прозрачного ориентированного образца. Пленка лавсана, ориентированного без образования «серебра», имеет плотность порядка 1,32 $\text{г}/\text{см}^3$, плотность же образца с «серебром» колеблется от 0,82 до 1,13 $\text{г}/\text{см}^3$ (см. таблицу) в зависимости от температуры и скорости вытяжки.

Зависимость плотности ориентированного лавсана — «серебра» от температуры и скорости вытяжки

№	Скорость вытяжки, $\text{мм}/\text{мин}$	Температура, °C	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
1	500	15	1,008
2	1000	15	0,815
3	1000	59	0,90
4	1000	66	1,13

Необходимо отметить, что прозрачные образцы, растянутые со скоростью 1000 $\text{мм}/\text{мин}$ при температуре 67°, имеют плотность намного выше (порядка 1,36 — 1,37), чем «серебряные» образцы, растянутые приблизительно при тех же условиях, и несколько превышают плотность неориентированного образца.

Как видно из таблицы, с ростом скорости вытяжки плотность уменьшается.

Рентгенограммы щечного участка образца, обычно ориентированного и ориентированного с образованием «серебра» из аморфной пленки, приводятся на рис. 3, а и б, соответственно.

Сравнение их показывает, что ориентация с образованием «серебра» приводит, по-видимому, к другому фазовому состоянию по сравнению с состоянием обычно ориентированного образца, о чем говорят новые элементы симметрии, проявляющиеся на рентгенограмме.

Аналогичные рентгенограммы, полученные с полипропилена, полиэтилена низкого давления, капрона, почти одинаковы как для обычно ориентированных, так и для «серебряных» образцов. Правда, протяженность экваториальных рефлексов у первых образцов больше, чем

у последних, что указывает на лучшую среднюю ориентацию молекул [3] при образовании «серебра».

Были предприняты попытки различного воздействия на образующееся «серебро». Прогрев образца с «серебром» при температуре 200° в течение 5 час. не изменяет его внешнего вида. Однако прочность на изгиб вдоль направления растяжения резко уменьшается: при первом же сгибании пленки вдоль растяжения она хрупко ломается; прочность на изгиб в перпендикулярном этому направлению заметно не изменяется. Рентгенограмма, снятая с такого «серебра», совпадает с рентгенограммой шейки из аморфного лавсана, растянутой на 250% при 20°, а затем прогретой при 180° в течение 30 мин. [4].

Длительная выдержка (3 суток) в смеси фенола и трикрезола при температуре 20° приводит к небольшому уменьшению «серебра»; образец становится более прозрачным и гибким.

Приложение значительных давлений (150 atm) к образцу с «серебром» сильно уменьшает его непрозрачность. При этом плотность образца увеличивается с 1,01 («серебро») до 1,36 (после воздействия давления на «серебро»).

Обсуждение результатов

Лавсан при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии. Релаксационные процессы, связанные с перемещением молекул, при этом заторможены. В работе [4] указывается, что если образование шейки происходит при вынужденно-эластической деформации аморфного лавсана, то оно не сопровождается фазовыми переходами. Однако, как показывают рентгенограммы (рис. 3), при больших скоростях деформации даже при комнатной температуре происходит изменение фазового состояния шеечной части образца, что указывает на происходящую при этом перегрузировку молекул. Применение метода, описанного Каргиным и Слонимским [5], для оценки существования фазового перехода по рентгенограммам указывает, что при растяжении лавсана при больших скоростях деформации происходит переход аморфной пленки в ориентированное кристаллическое или, по крайней мере, в газокристаллическое [6] состояние, причем ориентация кристаллических областей совпадает с направлением растяжения и сравнительно хороша, на что указывают очень резкие рефлексы на рентгенограммах.

Качественные исследования рентгенограмм «серебряных» образцов показывают, что структура кристаллических областей «серебра», по-видимому, не отличается от структуры кристаллических областей, полученных в результате отжига аморфного лавсана. Так, вычисленный период идентичности вдоль оси ориентации «серебра» совпадает с этой величиной для обычно закристаллизованного полиэтилентерефталата [7].

При рассматривании слабого «серебра», появившегося при температуре 65°, под микроскопом видно, что по всему деформированному объему образца имеется подобие трещин — пустотелые ячейки, имеющие продолговатую форму со средними размерами 0,2—0,3 мм вдоль и 0,015 мм поперек направления вытяжки. Такие же ячейки, только меньших размеров, расположенные внутри образца, видны в местах, где «серебро» начинает образовываться, если деформация проводится при комнатной температуре (рис. 2).

Полное внутреннее отражение, которое испытывает луч света, проходящий через «серебряный» образец, на этих пустотелых ячейках превращает пленку лавсана в непрозрачную и блестящую, напоминающую станиловую фольгу.

Образование этих ячеек в аморфном образце можно представить следующим образом. Большие скорости растяжения приводят к созданию локальных (в месте образования шейки) перенапряжений, что в свою очередь ведет к снижению температуры стеклования T_c до комнатной. В ре-

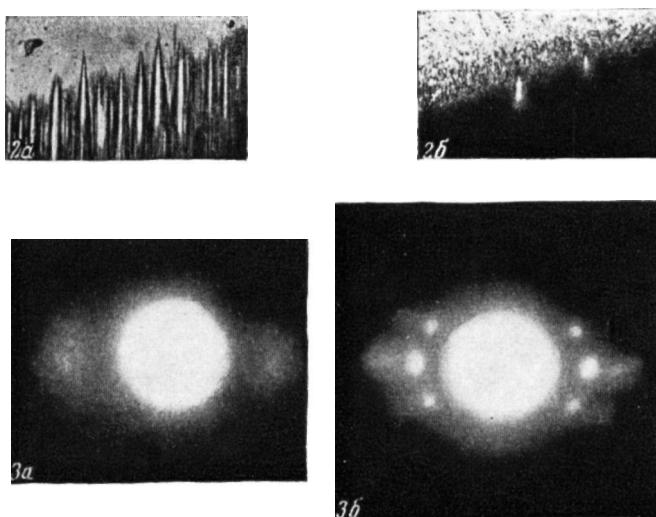


Рис. 2. Микрофотографии граничных участков «серебра», полученного из лавсана: *a* — аморфного, *б* — кристаллического.

Скорость растяжения в обоих случаях 500 мм/мин; $T = 20^\circ$. ($\times 58,5$)

Рис. 3. Рентгенограммы шеечистого участка лавсана:

a — обычно ориентированный, скорость растяжения 2 мм/мин, коэффициент удлинения 440%; *б* — ориентированный с образованием «серебра». Скорость растяжения 500 мм/мин, коэффициент удлинения 550%.

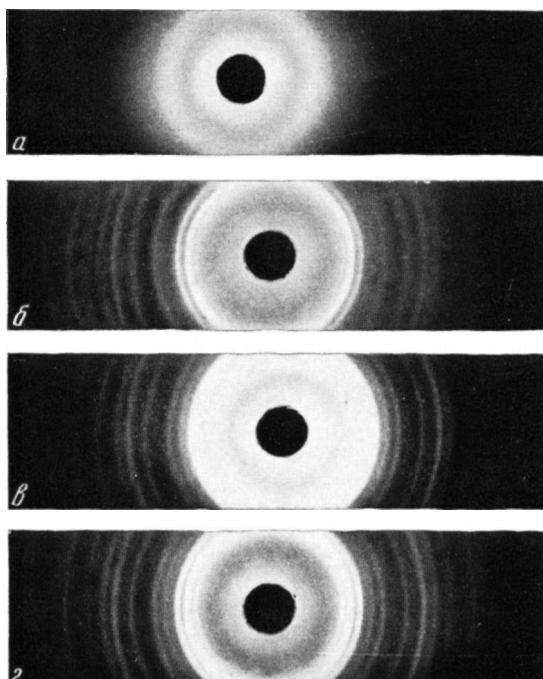


Рис. 4. Рентгенограммы:

a — сополимер I; *б* — привитый сополимер, полученный при соотношении сополимер I : ОПК = 1 : 3; *в* — то же, 1 : 4; *г* — то же, 1 : 9

зультате этого в месте образования шейки идут одновременно два процесса. процесс внутрипачечной кристаллизации и процесс ориентации пачек. По-видимому, процесс внутрипачечной кристаллизации заканчивается ранее окончательной ориентации пачек. Эта кристаллизация приводит к ожесточению вторичных структур в полиэтилентерефталате [5, 8]. Окончательная ориентировка «пачек» происходит в условиях, когда они жестки и их упорядочение аналогично ориентировке длинных жестких стержней, которая и приводит к неплотной упаковке, т. е. образованию ячеек.

Образование ячеек в образце подтверждается малой по сравнению с обычно ориентированным лавсаном плотностью «серебра» и теми зависимостями плотности от температуры и скорости деформации, которые нам удалось наблюдать.

При приложении к «серебряному» образцу давления, как указывалось, «серебро» исчезает. Это явление становится понятным, если учесть, что под влиянием давления происходит более плотная упаковка «пачек», пустоты исчезают и образец делается прозрачным. Плотность «серебряного» образца после приложения к нему давления возрастает, как и следовало ожидать.

Исходя из высказанных предположений, понятно, почему мало различаются рентгенограммы обычно ориентированных и ориентированных с «серебром» образцов из полиэтилена низкого давления, полипропилена, энанта, капрона. В обоих случаях при растяжении закристаллизованного образца происходит лишь ориентация кристаллических «пачек» и образование пустот, структура же кристаллических областей до и после растяжения остается, по-видимому, неизменной. Таким образом, в случае вытяжки кристаллических полимеров, совершающей с большой скоростью, фазового перехода, который имеет место при высокоскоростной ориентации аморфного лавсана, не наблюдается, происходит лишь лучшая ориентация молекул.

С понижением скорости вытяжки при определенном ее значении (для лавсана порядка 200 мм/мин при комнатной температуре) «серебро» не образуется. Это указывает на то, что процессы укладки «пачек» в ходе ориентации при данной температуре совершаются нормально, без образования пустот, так как в этом случае внутрипачечная кристаллизация не происходит и пачки обладают некоторой свободой изменения своей формы. Ясно, что чем выше скорость растяжения образца, тем до более высокой температуры образец будет растягиваться с образованием «серебра». Это подтверждается экспериментально.

Невозможность образования «серебра» из полиэтилена высокого давления указывает на большую зависимость этого явления от регулярности в строении молекулы полимера.

Выводы

Показано, что образование шейки с серебром при вынужденно-эластической деформации аморфного полиэтилентерефталата сопровождается фазовым переходом. Исследованы условия, влияющие на образование «серебра» в полиэтилентерефталате.

Изучены некоторые свойства «серебра» и дано качественное объяснение явлений, сопровождающих серебрение.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
14 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Mülle, Ad. Engelter, Kolloid-Z., 150, 156, 1957.
2. В. Е. Гуль, И. М. Чернин, Высокомолек. соед., 2, 1613, 1960.
3. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, М., 1957, стр. 243.
4. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Докл. АН СССР, 125, 118, 1959; Высокомолек. соед., 1, 324, 1959.

-
5. В. А. Ка́рги́н, Г. Л. Сло́ни́мский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд. МГУ, 1960, стр. 130.
 6. А. И. Кита́йго́родский, Докл. АН СССР, **124**, 861, 1959.
 7. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, М., 1957, стр. 273.
 8. Б. В. Пе́тухов, Полиэфирное волокно, М., 1960, стр. 31.

INVESTIGATION OF POLYMERS SUBJECTED TO UNI-AXIAL STRETCH AT HIGH DEFORMATION VELOCITIES

A. I. Maklakov, G. G. Pimenov, R. Ya. Sagitov

S u m m a r y

It has been found with the aid of X-ray analysis that the formation of a silver neck during forced deformation of amorphous polyethyleneterephthalate carried out at room temperature is accompanied by phase transition. The phenomenon of the «silvering» of specimens on uniaxial deformation at high rates is also observed for a number of crystalline polymers. In this case, however, no phase transition is observed. The conditions for the formation of «silver» in polyethyleneterephthalate have been investigated and some of its properties have been studied.