

УДК 678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ОДНООСНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРОВ**

Г. Л. Слонимский, Т. А. Дикарева

При одноосном растяжении изотропных пленок кристаллических и твердых аморфных полимеров в пленке возникает ориентация. Таким образом, в результате растяжения образуется одноосно ориентированная пленка, свойства которой в продольном и поперечном направлениях различны. В случае кристаллического полимера процесс ориентации развивается вследствие образования так называемой «шейки». В случае аморфного полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, такое растяжение может происходить как с образованием шейки, так и без нее. При образовании шейки в аморфном полимере она выражена во многих случаях менее четко, чем у кристаллических полимеров. Однако в некоторых случаях, например у аморфного полиэтилентерефталата, она тоже выражена очень четко. Представляло интерес исследовать более подробно процесс образования шейки при растяжении пленок из полимеров в кристаллическом и аморфном состояниях с целью выяснения их сходства и различия. Можно было предположить, что такое исследование дало бы также новые данные для развития ранее имевшихся представлений о природе шейки [1—8].

Объекты и методика измерения

Мы провели исследование процесса одноосного растяжения пленок, уже ориентированных предварительным одноосным растяжением. Для создания более полной картины явления, вторичное растяжение производилось в разных направлениях по отношению к направлению первичного растяжения. Кроме того, растяжения производились при различных температурах. В качестве объектов исследования были взяты кристаллические пленки капрона и полиэтилена низкой плотности, а также специально изготовленная аморфная пленка полиэтилентерефталата. Пленки полиэтилена и полиэтилентерефталата были механически и оптически изотропными, а пленка капрона была уже одноосно ориентирована в процессе ее производства и имела конечную толщину в среднем 70 мк.

Для получения одноосно ориентированных пленок полиэтилена и полиэтилентерефталата их подвергали первичной вытяжке при оптимальных температурах, обеспечивающих наиболее однородный процесс ориентации (полиэтилен при комнатной температуре и полиэтилентерефталат при 60°). Величина первичного растяжения составляла 700% при скорости растяжения 0,6 мм/сек для полиэтилена и 0,4 мм/сек для полиэтилентерефталата. Образцы вырубали в форме полосок, рабочая часть которых имела в ширину 50 мм, а в длину 15 мм. Толщина исходных пленок составляла 50 мк для полиэтилена и 100 мк для полиэтилентерефталата. Подготовку образцов для вторичного растяжения производили следующим образом. При помощи поляроидов определяли продольные и поперечные направления в одноосно ориентированных пленках. Затем при помощи транспортира отсчитывали заданные углы и в найденных направлениях вырубали образцы для вторичного растяжения. Эти образцы имели форму полосок, шириной 1,5 мм и длиной рабочей части 10 мм. Толщины образцов определяли автоматически, процессом первичного растяжения (25—30 мк для полиэтилена и 50—60 мк для полиэтилентерефталата). Приготовленные образцы подвергали одновременно вторичному растяжению на приборе Поляни со скоростью 0,008 см/сек: капрон — при 20, 100 и 150°, полиэтилен — при 20 и 50° и полиэтилентерефталат — при 20°. Углы между направлением первичного растяжения и вторичного составляли для капрона: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90°, полиэтилена: 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90°, а для полиэтилентерефталата: 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90°.

Результаты измерения и их обсуждение

На рис. 1—3 даны основные результаты наших исследований. Отчетливо видно, что при всех температурах у всех исследованных полимеров наблюдается уменьшение прочности (отнесенной к исходному поперечному сечению) и возрастание разрывного удлинения по мере увеличения угла между направлениями первичного и вторичного растяжений. Поскольку процесс вторичного растяжения вновь перестраивает структуру ориентированной пленки, то можно было ожидать, что свойства образцов в продольном направлении после вторичного растяжения должны быть тождественными со свойствами в продольном направлении после первичного ра-

Истинные прочности при повторном растяжении в направлении первичного растяжения ($\phi = 0^\circ$) и в поперечном направлении ($\phi = 90^\circ$)

Полимер	Темпера- тура, °C	Истинная прочность, $\kappa\Gamma/cm^2$		Полимер	Темпера- тура, °C	Истинная прочность, $\kappa\Gamma/cm^2$	
		$\phi = 0^\circ$	$\phi = 90^\circ$			$\phi = 0^\circ$	$\phi = 90^\circ$
Капрон	20	5880	4560	Полиэтилен	20	1040	680
	100	2800	2140		50	840	445
	150	3660	2740	Полиэти- лентерефта- лат	20	3300	3800

стяжения, т. е. как после первичного, так и после вторичного растяжения свойства в соответствующих направлениях растяжений должны были быть одинаковыми. Действительно, первичное растяжение создает ориентированный образец. Вторичное растяжение лишь поворачивает направление ориентации на заданный угол. Поэтому, если эти процессы приводят к равновесным ориентированным состояниям, то и свойства должны быть соответственными. Однако, как видно из таблицы, истинные прочности (т. е. прочности, отнесенные к единице площади поперечного сечения в момент разрыва) для вторичного растяжения в направлении первичного растяжения (т. е. в направлении первичной ориентации) и в направлении под углом в 90° к нему (т. е. в направлении ориентации, создавшейся в процессе самого вторичного растяжения) не совпадают. Можно заметить, что после переориентации истинные прочности кристаллических полимеров (капрон, полиэтилен) меньше, а у аморфного полиэтилентерефталата — больше, чем до переориентации. Это свидетельствует о том, что первично ориентированная кристаллическая пленка, вылежав некоторое время, изменила свою структуру и поэтому вторичное растяжение, сломав эту структуру, создавая новую ориентацию, не может привести к ее полному восстановлению в процессе этого вторичного растяжения, длившегося короткое время и заканчивающегося разрывом переориентированного образца.

Сделанный вывод подтверждается тем, что первично ориентированная пленка того же полиэтилена, пролежав вместо 3—5 дней один год, оказалась более прочной в направлении первичного растяжения ($1280 \kappa\Gamma/cm^2$ вместо $1040 \kappa\Gamma/cm^2$) и гораздо менее прочной в направлении вторичного растяжения ($350 \kappa\Gamma/cm^2$ вместо $680 \kappa\Gamma/cm^2$). В этом случае процесс кристаллизации в ориентированном состоянии прошел настолько дальше, что переориентация при вторичном растяжении уже не смогла пройти достаточно полно (по-видимому, распад кристаллической структуры на ее элементы прошел не так глубоко, как в случае менее закристаллизованной пленки). В пользу этого свидетельствует значительно меньшая деформируемость полиэтилена, пролежавшего год, по сравнению со свежим полиэтиленом (380 и 580 %) при растяжении под углом в 90° к первичному направ-

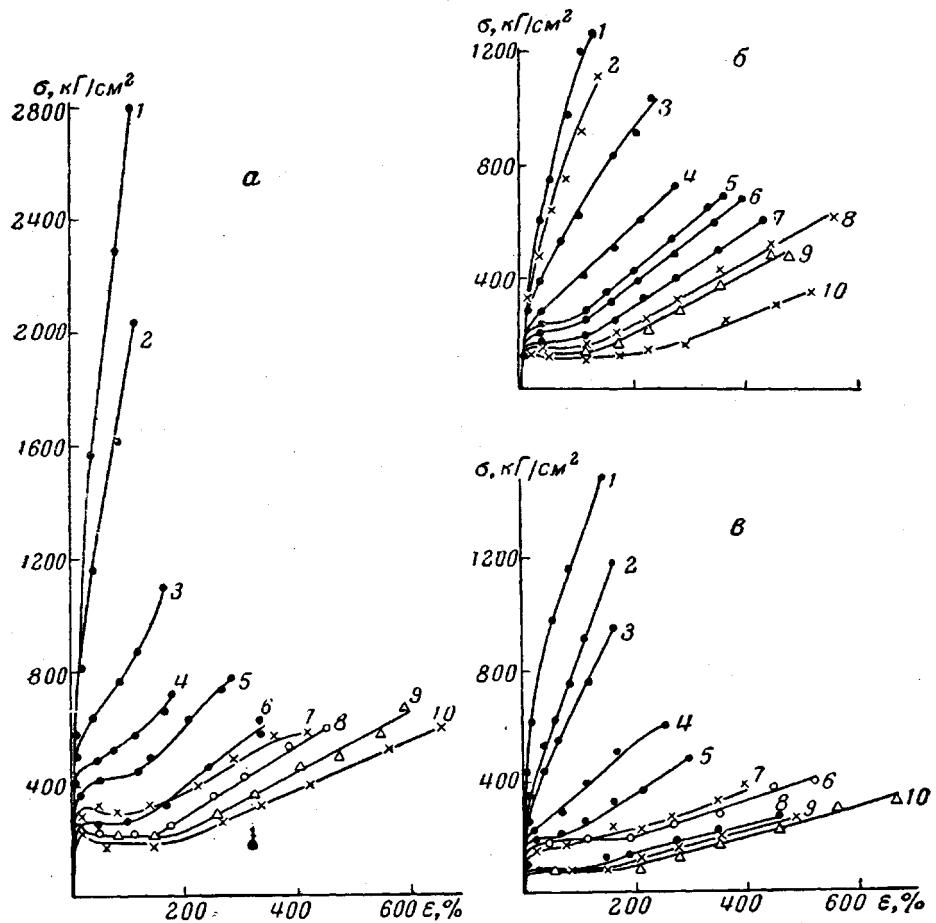


Рис. 1. Кривые растяжения образцов капрона, вырубленных из анизотропной пленки под разными углами к направлению первичного растяжения:

1 — 0°, 2 — 10°, 3 — 20°, 4 — 30°, 5 — 40°, 6 — 50°, 7 — 60°, 8 — 70°, 9 — 80°, 10 — 90°. Температура вторичного растяжения, °С: а — 20, б — 100, в — 150

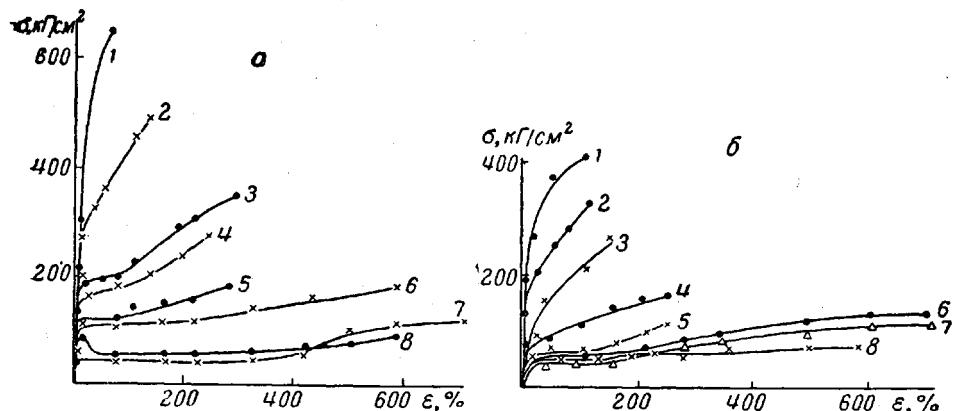


Рис. 2. Кривые растяжения образцов полиэтилена, вырубленных из анизотропной пленки под разными углами к направлению первичного растяжения:

1 — 0°, 2 — 10°, 3 — 20°, 4 — 30°, 5 — 40°, 6 — 50°, 7 — 60°, 8 — 90°. Температура вторичного растяжения, °С: а — 20, б — 50

лению. Аналогичные наблюдения были сделаны также и для кристаллической пленки капрона.

Таким образом, дальнейший процесс кристаллизации, развивающийся постоянно в лежащей ориентированной пленке кристаллического полимера, приводит к тому, что свежепереориентированная пленка того же полимера имеет иную физическую структуру, чем вылежавшая. Более того, состояние исходного полимера влияет на глубину структурных преобразований в процессе переориентации (отсюда меньшая деформируемость вылежавших кристаллических ориентированных пленок).

В отличие от ориентированных кристаллических пленок, ориентированная аморфная пленка полиэтилентерефталата обнаруживает возрастание истинной прочности после переориентации. Возникновение отчетливой шейки при растяжении указывает на значительную упорядоченность структуры этого аморфного полимера. Естественным выводом из всего этого является заключение о более глубоком прохождении процесса ориентации при вторичном растяжении аморфного упорядоченного полимера. Таким образом, в то время как переориентация ориентированного кристаллического полимера ведет к разрушению его сложных физических структур, создавшихся за длительное время, переориентация ориентированного, хорошо упорядоченного аморфного ведет к повышению степени ориентации. Полученные нами данные показывают, что процессы рекристаллизации кристаллических полимеров развиваются во времени. Кроме того, рассмотрение семейств кривых, представленных на рис. 1—3, позволяет сделать вывод о том, что при вторичном растяжении характер процесса рекристаллизации (напряжение рекристаллизации, протяженность шейки и пр.) существенно зависит от угла между направлениями первичного и вторичного растяжений. В некоторых случаях наблюдается резкое падение истинной прочности для промежуточных значений этих углов (например, ориентированный капрон при 20° имеет истинные прочности под углами $0, 30$ и 90° соответственно — $5900, 2000$ и 4560 кГ/см^2). Совершенно очевидно, что для понимания этого явления требуется глубокое изучение изменений физической структуры ориентированных полимеров при их деформации в различных условиях.

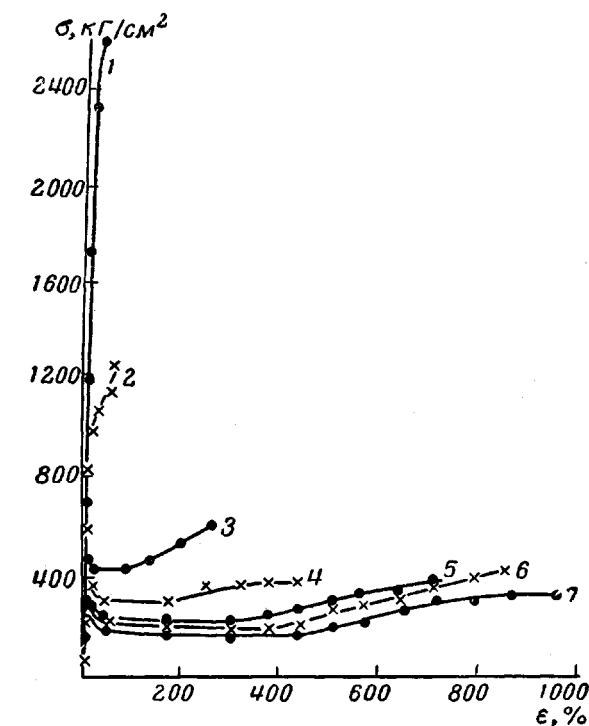


Рис. 3. Кривые растяжения образцов полиэтилентерефталата, вырубленных из анизотропной пленки под различными углами к направлению первичного растяжения при 20° :

1 — 0° , 2 — 15° , 3 — 30° , 4 — 45° , 5 — 60° , 6 — 75° , 7 — 90°

давшихся за длительное время, переориентация ориентированного, хорошо упорядоченного аморфного ведет к повышению степени ориентации. Полученные нами данные показывают, что процессы рекристаллизации кристаллических полимеров развиваются во времени. Кроме того, рассмотрение семейств кривых, представленных на рис. 1—3, позволяет сделать вывод о том, что при вторичном растяжении характер процесса рекристаллизации (напряжение рекристаллизации, протяженность шейки и пр.) существенно зависит от угла между направлениями первичного и вторичного растяжений. В некоторых случаях наблюдается резкое падение истинной прочности для промежуточных значений этих углов (например, ориентированный капрон при 20° имеет истинные прочности под углами $0, 30$ и 90° соответственно — $5900, 2000$ и 4560 кГ/см^2). Совершенно очевидно, что для понимания этого явления требуется глубокое изучение изменений физической структуры ориентированных полимеров при их деформации в различных условиях.

Изучение кинетики и структурного механизма процессов, развивающихся при растяжении, является первоочередной задачей теоретического исследования механических свойств кристаллических полимеров.

Выводы

1. Изучение зависимости процессов растяжения предварительно одноосно ориентированных кристаллических и аморфных полимеров от температуры и угла между направлениями ориентации и растяжения позволило обнаружить существенные изменения механических свойств в процессе переориентации. Эти изменения зависят от времени и связаны с разнообразием возможностей перестройки физической структуры ориентированного полимера в процессе переориентации.

2. Показано, что механически вынужденная переориентация кристаллических ориентированных полимеров ведет к снижению истинной прочности, обусловленному уменьшением глубины кристаллизации, а переориентация аморфного ориентированного полимера — к повышению истинной прочности, вероятно, вследствие увеличения степени ориентации.

3. Подчеркнуто первостепенное значение исследований изменений физической структуры ориентированных полимеров в процессе их деформации, вызывающей явления вынужденной высокозластичности.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 X 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 88, 867, 1953.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1953.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1208, 1953.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1243, 1953.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1325, 1953.
6. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, 1954 г.
7. Н. Стюарт, Physik der Hochpolymeren, Bd. III, Berlin, 1958.
8. С. И. Соколов, Р. И. Фельдман, Коллоидн. ж., 21, 97, 1960.

ANISOTROPY OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF UNIAXIALLY ORIENTED POLYMER FILMS

G. L. Slonimskii, T. A. Dikareva

Summary

The dependence of the stretching of uniaxially oriented amorphous and crystalline polymers upon the temperature and the angle between the direction of primary orientation and the stretch has been investigated. Considerable changes in the mechanical properties have been found to take place on repeating the stretching process. Repeated orientation in the case of oriented, crystalline polymers leads to a decrease in the true strength value (due to decrease in the crystallinity) and in the case of the amorphous product leads to an increase in the true strength value (due to increase in the degree of orientation).