

УДК 678.01:53:678.744

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ  
ПЛОСКООРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

***A. Н. Неверов, Б. В. Перов, Ю. В. Жердев***

Давно известен и широко используется в технике метод упрочнения полимеров, основанный на создании преимущественной молекулярной ориентации. При этом получаются материалы, обладающие рядом ценных физико-механических и эксплуатационных свойств. Одним из наиболее перспективных методов является метод плоскостной ориентации, позволяющий получать материал с комплексом высоких физико-механических свойств и достаточной изотропностью свойств в плоскости ориентации. В настоящее время метод плоскостной ориентации достаточно широко применяется для повышения физико-механических и других эксплуатационных свойств различных полимеров, и в частности, полиметилметакрилата (ПММА). Известно, что оптимальное значение степени вытяжки для отечественного ПММА составляет 50—70% [1—3], а по данным зарубежных исследователей [4] примерно 73%.

Однако вопросу исследования изменений структуры полимеров в результате плоскостной вытяжки уделялось до настоящего времени мало внимания. Если структура многоосноориентированной закристаллизованной пленки полизилентерефталата была изучена в [5], то данные о характере изменения структуры аморфных полимеров в результате их плоскостной вытяжки в литературе до последнего времени отсутствовали. Лишь в 1966 г. была опубликована работа [6], посвященная исследованию надмолекулярных структур в плоскоориентированном ПММА и изучению устойчивости их к действию разрушающего фактора (радиации). Поэтому весьма интересные данные как в практическом, так и теоретическом направлениях может дать исследование изменений структуры ПММА, как одного из представителей аморфных полимеров в процессе ориентационной плоскостной вытяжки, а также установление связи между характером изменения структуры материала и изменением его физико-механических свойств.

В качестве объекта исследования нами был использован непластифицированный ПММА, подвергнутый в виде листов плоскостной ориентации в 12 радиальных направлениях на установке для ориентации [3], до различных степеней вытяжки при  $130^\circ$  (на  $20^\circ$  выше температуры размягчения) и скорости вытяжки (10—12 мм/мин). Из полученных листов изготовляли образцы для испытаний механических свойств и структуры материала. Исследование структуры проводили на микроскопе BS-242 «Tesla». Исследование подвергали хром-угольные реплики с поверхности скола образцов, сделанного вдоль плоскости ориентации при температуре жидкого азота.

Испытания на растяжение и изгиб проводили на усовершенствованной разрывной машине типа Поляни при скорости деформации  $\approx 0,7$  мм/мин. Величины усилий замеряли тензометрическими датчиками и записывали в виде кривых усилие — деформация на приборе ЭПП-09. Испытания на растяжение проводили при  $20^\circ$  на микрообразцах типа «двухсторонняя лопатка» с эффективной длиной рабочей части 18 мм; испытания на изгиб — при  $-100^\circ$  на брусках размером  $4 \times 6 \times 70$  мм. Величину ударной вязкости определяли на приборе «Динстат» по Изоду при  $20^\circ$  на брусках размером  $4 \times 5 \times 15$  мм.

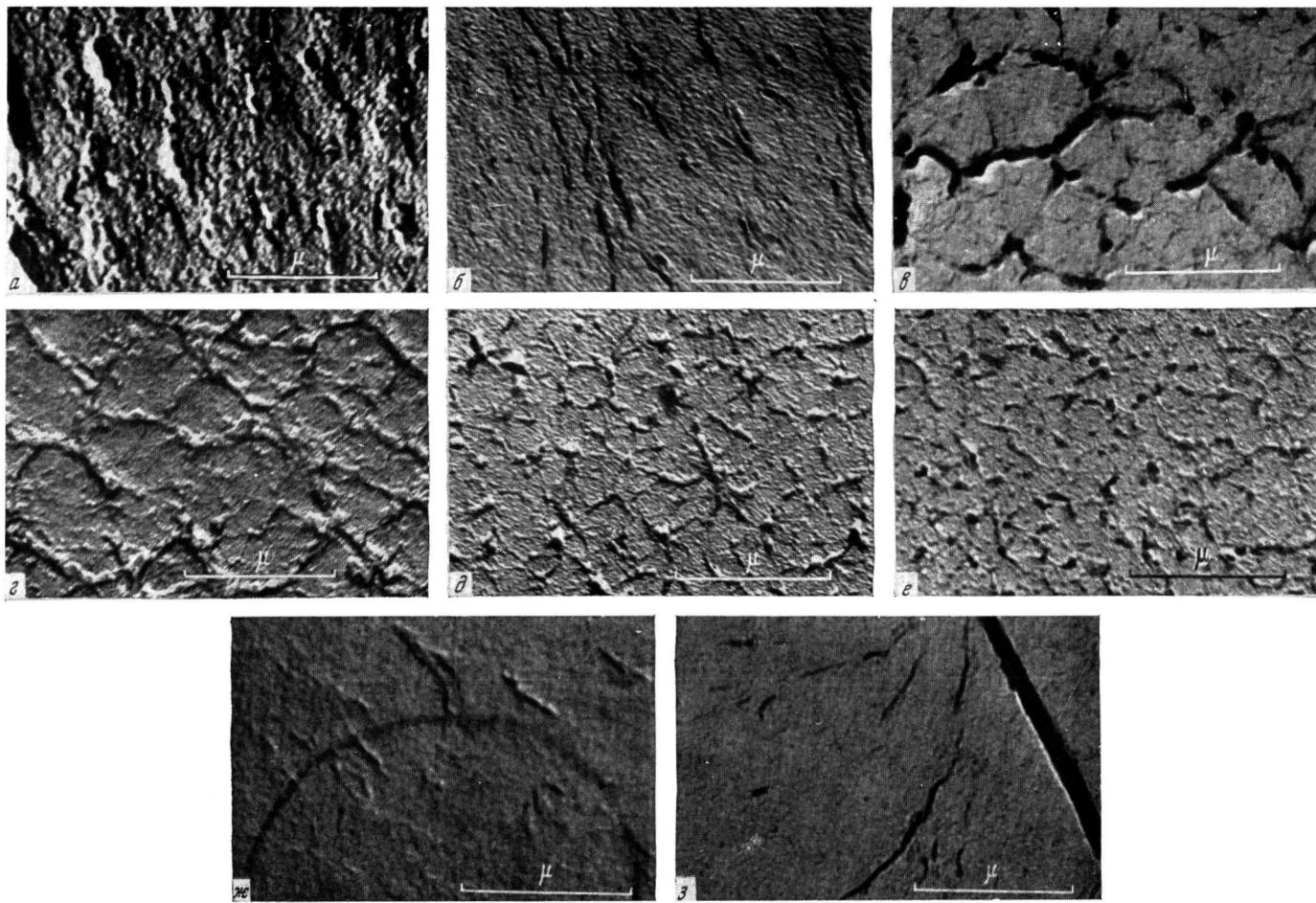


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии с поверхности скола неориентированных (a) и плоскоориентированных образцов ПММА, имеющих различную степень плоскостной вытяжки: б — 35; в — 40; г — 51; д — 65; е — 72; ж — 117 и з — 140 %

На рис. 1 (см. вкл. к стр. 1009) представлены электронно-микроскопические снимки образцов ПММА, вытянутых до различных степеней предварительной вытяжки. Как видно из представленных снимков, неориентированный ПММА (рис. 1, а) имеет гетерогенную структуру с беспорядочно расположеннымми относительно крупными надмолекулярными образованиями. Под действием ориентирующих напряжений вначале происходит распад первичных надмолекулярных образований на более мелкие структуры, и для ПММА, ориентированного по плоскости до относительно

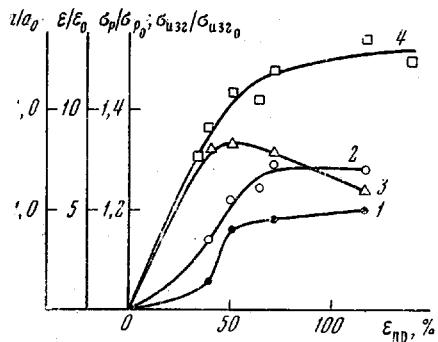


Рис. 2

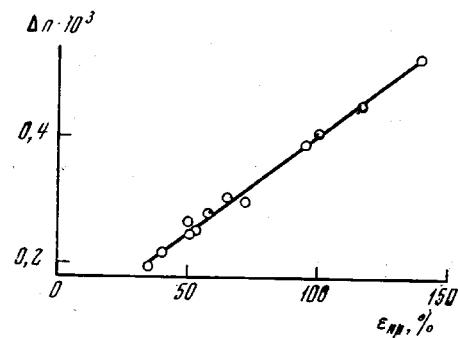


Рис. 3

Рис. 2. Относительное изменение физико-механических свойств ПММА в результате плоскостной вытяжки:

1 — предел прочности при растяжении ( $\sigma_p / \sigma_{p0}$ ); 2 — предел прочности при статическом изгибе ( $\sigma_{u32} / \sigma_{u320}$ ); 3 — удлинение при разрыве ( $\varepsilon / \varepsilon_0$ ); 4 — удельная ударная вязкость ( $\alpha / \alpha_0$ )

Рис. 3. Зависимость величины двойного лучепреломления ПММА от степени предварительной плоскостной вытяжки

низкой степени вытяжки \* ( $\varepsilon_{\text{пр}} = 35\%$ ), характерна мелкосструктурная картина (рис. 1, б). При повышении степени вытяжки происходит объединение под влиянием растягивающих усилий отдельных мелких надмолекулярных образований, являющихся, по-видимому, основными элементами структуры, в макрофибриллы ( $\varepsilon_{\text{пр}} = 40\%$ , рис. 1, в). Такое объединение фибрилл происходит, по-видимому, под действием напряжений, приложенных при вытяжке, о чем свидетельствует характер расположения структур, соответствующий направлению плоскостной вытяжки. При более высоких степенях предварительной вытяжки ( $\varepsilon_{\text{пр}} = 50—53\%$ , рис. 1, г) происходит совершенствование надмолекулярных образований, образуются хорошо сформировавшиеся макрофибриллы, расположенные в виде более или менее правильных шестигранников соответственно направлению радиальной плоскостной вытяжки, создавая структуру сотового типа. Таким образом, при степенях вытяжки  $\varepsilon_{\text{пр}} = 50—53\%$  создается ярко выраженная крупнофибриллярная структура. По мере дальнейшего повышения степени вытяжки под действием приложенных напряжений происходит последовательный распад сотовообразных структур на отдельные более мелкие структурные элементы (фибриллы, мелкие глобулы, и др.) ( $\varepsilon_{\text{пр}} = 65$  и  $72\%$ , рис. 1, д — е). При более высоких степенях вытяжки ( $\varepsilon_{\text{пр}} = 117\%$ , рис. 1, ж) крупнофибриллярная структура практически исчезает, появляются кольцеобразные дефекты относительно большого диаметра. Материал, вытянутый до очень высоких степеней плоскостной вытяжки ( $\varepsilon_{\text{пр}} = 140\%$ , рис. 1, з), характеризуется отсутствием четко выраженных над-

\* Степень предварительной вытяжки ( $\varepsilon_{\text{пр}}$ ) определяется по формуле

$$\varepsilon_{\text{пр}} \% = \left( \sqrt{\frac{t_1}{t_2}} - 1 \right) \cdot 100, \quad \text{где } t_1 \text{ и } t_2 \text{ — толщина материала до и после вытяжки соответственно [3].}$$

молекулярных структур, а также наличием значительного числа дефектов в виде крупных и мелких трещин. С целью нахождения определенной зависимости между структурой и механическими свойствами полимеров исследуемые образцы испытывали на растяжение, статический изгиб и удельную ударную вязкость.

Изучение физико-механических свойств ориентированных и неориентированного материалов показало, что перестройка структуры материала в результате ориентации ведет к повышению всех физико-механических показателей (рис. 2). Однако при относительно низких степенях предварительной вытяжки, соответствующих разрушению первичных структур и формированию новых крупнофибрillярных образований (макрофибрill), наблюдается довольно резкий рост всех механических показателей. На стадии вытяжки, соответствующей разрушению упорядоченных образований, физико-механические свойства повышаются с ростом степени вытяжки значительно слабее, а при высоких степенях вытяжки ( $\varepsilon_{\text{пр}} > 140\%$ ) даже наблюдается их понижение, обусловленное, по-видимому, появлением механических дефектов в виде трещин.

Значение величины разрывного удлинения, являющегося важной характеристикой деформационных свойств материала, с ростом степени вытяжки проходит через максимум, соответствующий наиболее сформированной сотовобразной крупнофибрillярной структуре. Наличие такой зависимости между характером надмолекулярной структуры и величиной разрывного удлинения свидетельствует о наличии тесной связи между деформационными свойствами и надмолекулярной структурой аморфного полимера.

Весьма интересную информацию дает исследование зависимости между степенью вытяжки и величиной двойного лучепреломления, практически однозначно характеризующего в наших условиях вытяжку (постоянство температуры и скорости вытяжки, молекулярной структуры материала и др.) степень ориентации молекул (рис. 3). Полученные данные свидетельствуют о монотонном, практически линейном увеличении двойного лучепреломления с ростом степени предварительной вытяжки ПММА, что позволяет сделать вывод об увеличении молекулярной ориентации в полимере по мере роста его степени вытяжки.

Однако, как видно из представленных данных, при высоких степенях вытяжки рост молекулярной упорядоченности не сопровождается повышением физико-механических свойств ПММА. Это связано с тем, что величина физико-механических свойств полимера в значительной степени зависит от характера и степени совершенства надмолекулярных структур. В исследуемом нами полимере, наряду с ростом молекулярной упорядоченности, по мере повышения степени предварительной вытяжки происходит перестройка надмолекулярных образований, о чем свидетельствуют результаты электронно-микроскопических исследований. На начальных стадиях вытяжки происходит упорядочение и совершенствование структур, приводящее к повышению физико-механических свойств; высокие степени вытяжки приводят к росту дефектности надмолекулярных структур и их разрушению за счет внешних напряжений, приложенных при вытяжке, что вызывает ухудшение физико-механических свойств полимера, несмотря на рост его молекулярной упорядоченности.

Следует отметить, что аналогичное явление разрушения первичных надмолекулярных структур при больших степенях вытяжки наблюдалось у кристаллизующихся полимеров — полипропилена [7] и полиизобутилена [8].

### Выводы

1. Исследована структура и физико-механические свойства полиметилметакрилата, ориентированного по плоскости до различных степеней предварительной вытяжки.

2. Показано, что в результате вытяжки происходит процесс молекулярной упорядоченности и процесс перестройки надмолекулярной структуры.

3. Изменение физико-механических свойств полимера при его ориентационной вытяжке связано как с непрерывно совершенствующейся молекулярной ориентацией, так и с явлением перестройки надмолекулярных структур, которые при высоких степенях вытяжки становятся дефектными и в конце концов разрушаются, приводя к ухудшению физико-механических свойств исходного образца.

Поступила в редакцию  
8 IV 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Гудимов, В. А. Каргин, Б. В. Перов, М. В. Думнов, Докл. АН СССР, 128, 715, 1959.
2. М. М. Гудимов, Б. В. Перов, В. А. Каргин, Вестник машиностроения, 1960, № 1, 70.
3. Б. В. Перов, М. М. Гудимов, Ориентированное органическое стекло, Оборонгиз, 1961.
4. W. F. Bartoe, Aviation Week, 64, 74, 1956.
5. Г. Л. Берестнева, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 2, 1854, 1960.
6. А. Н. Неверов, Ю. В. Жердев, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 356.
7. И. Н. Горина, Диссертация, 1966.
8. В. К. Логвиненко, Диссертация, 1967.

---

#### STRUCTURE AND BEHAVIOR OF FLATLY ORIENTED POLYMETHYLMETHACRYLATE

*A. N. Neverov, B. V. Perov, Yu. V. Zherdev]*

#### Summary

Structure and physico-mechanical behavior of polymethylmethacrylate flatly priorly oriented to different degrees have been studied. Supermolecular structure is rebuilt in course of drawing. Certain dependence between structure and physico-mechanical behavior of the polymer has been observed.