

**ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РЕЗУЛЬТАТЕ
ОДНООСНОЙ ВЫТЯЖКИ**

A. H. Неверов, Б. В. Перов, Ю. В. Жердев

Вытяжка как метод физической модификации свойств полимеров, основанный на создании преимущественной ориентации макромолекул в полимерном материале, широко используется в технике, однако явления, протекающие при ориентации, в частности процессы перестройки надмолекулярной структуры, особенно в аморфных полимерах, оставались вне поля зрения исследователей. Лишь в одной из работ Журкова и сотрудников [1] были представлены данные об изменении надмолекулярной структуры ПММА, однако даже в этой работе было проведено электронно-микроскопическое исследование лишь неориентированного и предельновытянутого в условиях опыта полимера.

Целью данного исследования являлось изучение структуры полимера на различных стадиях одноосной вытяжки, а также нахождение взаимосвязи между изменением структуры материала и его физико-механическими свойствами.

В качестве объекта исследования был выбран непластифицированный и пластифицированный 6%-тами дигидрофталата полиметилметакрилат (ПММА) как неориентированный, так и подвергнутый одноосной вытяжке при температурах на 20° выше температуры размягчения полимера и скорости вытяжки 10—12 мм/мин. Из полученных вытянутых таким образом листов изготавливали образцы для испытания механических свойств, а также структуры материалов. Испытания на растяжение и изгиб проводили при скорости деформации 0,7 мм/мин на усовершенствованной разрывной машине типа Поляни, с автоматической записью кривых деформации на приборе ЭПП-09. Испытания на растяжение осуществляли на образцах типа «двухсторонняя лопатка» с эффективной длиной рабочей части 18 мм, испытания на изгиб проводили при температуре —100° на брусках размером 4×6×70 мм. Величину ударной вязкости определяли по Изоду на приборе «Динстат» при температуре 20° на брусках размером 4×5×15 мм. Исследование структуры полимеров проводили на электронном микроскопе ВС «242» «Tesla». Исследование подвергали хром-угольные решетки с поверхности скола образцов, сделанные вдоль плоскости ориентации при температуре жидкого азота.

На рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки поверхности скола образцов непластифицированного ПММА вытянутых до различных степеней вытяжки ($\lambda = 1; 1,29; 1,59; 1,96; 2,50$). Из рисунков хорошо заметно, что как в неориентированном ($\lambda = 1$), так и в ориентированном состоянии полиметилметакрилат имеет гетерогенную структуру. В процессе вытяжки происходит ориентация беспорядочно расположенных мелких фибрилл в направлении вытяжки, и тогда фибрillлярная структура проявляется более резко. Особенно ярко выраженная упорядоченная вытянутая вдоль направления ориентации фибрillлярная структура наблюдается (рис. 1, г и 1, д) у высокоориентированных полимеров ($\lambda = 1,96$ и 2,50). Волокноподобные пачки фибрилл имеют средний поперечный размер 300—400 Å, длина их различна и у высокоориентированных полимеров достигает 0,1—0,3 мк.

На представленных снимках хорошо заметна перестройка надмолекулярных структур в результате вытяжки, приводящая вначале к некоторой ориентации мелких надмолекулярных образований (рис. 1, б), а затем к укрупнению структур (рис. 1, в) и их дальнейшей упорядоченности в расположении вдоль оси вытяжки. Такое изменение надмолекулярной структуры полимера в результате ориентации ведет к весьма значительным изменениям его физико-механических свойств. На рис. 2 и 3 представлены данные об изменении механических свойств непластифицированного полиметилметакрилата в результате вытяжки. Приведенные данные свидетель-

К статье А. Н. Неверова и др.

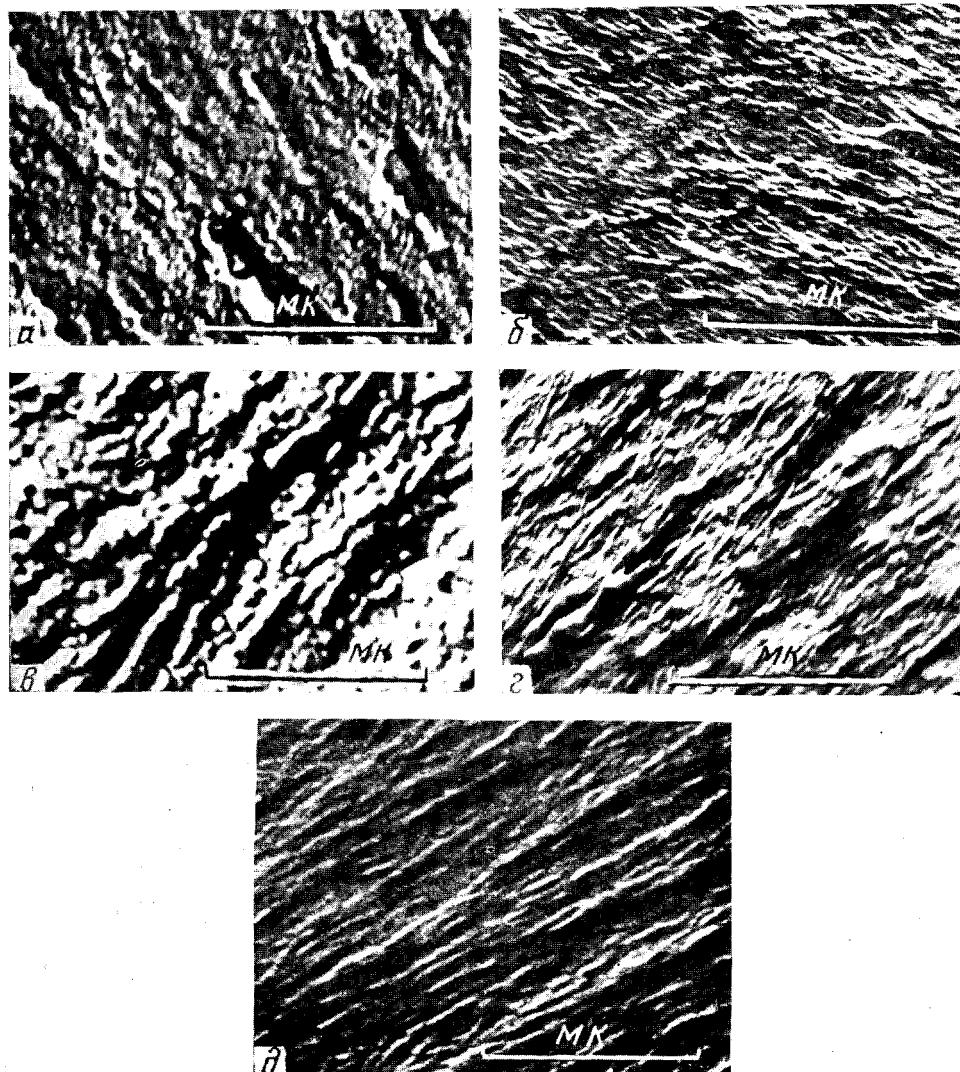


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности скола полиметилметакрилата:
а — неориентированный; одноосноориентированные, λ : б — 1,29; в — 1,59; г — 1,96; д — 2,50

К статье А. Н. Неверова и др.

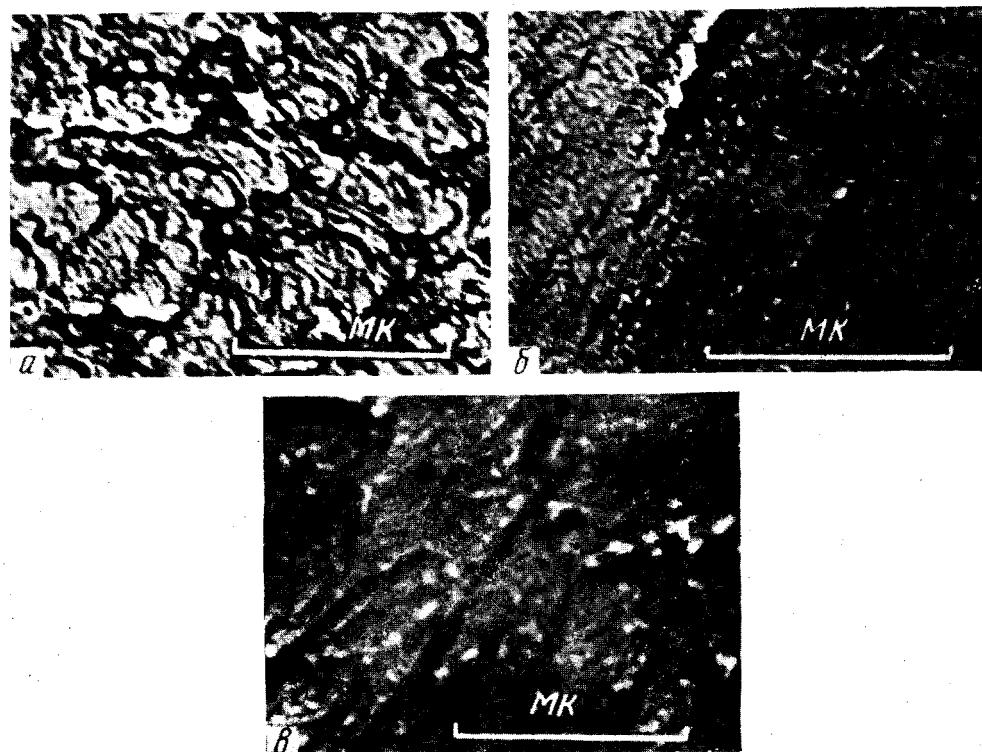


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки поверхности скола пластифицированного ПММА:

α — неориентированный; одноосноориентированные, λ: β — 1,53; γ — 1,96

К статье Н. Г. Подосеновой и др., к стр. 457

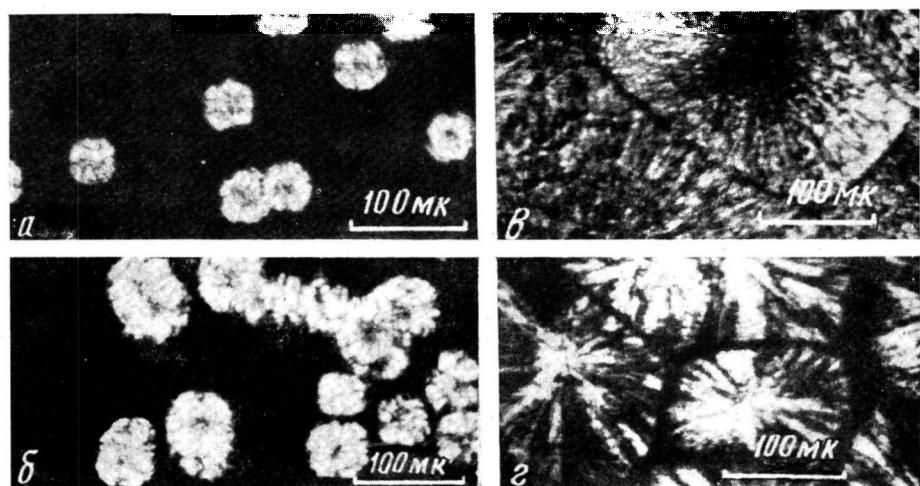


Рис. 1. Микрофотографии сферулитной структуры образцов ПС и ПП:

α, β — сферулитные структуры частично засферулитированных образцов ПС, δ, γ — сферулитные структуры образцов ПП и ПС с содержанием 3% соответствующего атактического полимера

ствуют о том, что характер изменения различных свойств полимеров в результате различной степени ориентации различен.

Так, прочностные показатели (удельная ударная вязкость, предел прочности при растяжении и изгибе, стрела прогиба) монотонно растут с увеличением степени вытяжки, хотя скорость роста всех этих показателей на разных этапах вытяжки различна. Величина же разрывных удлинений с ростом степени вытяжки проходит через максимум, лежащий в области

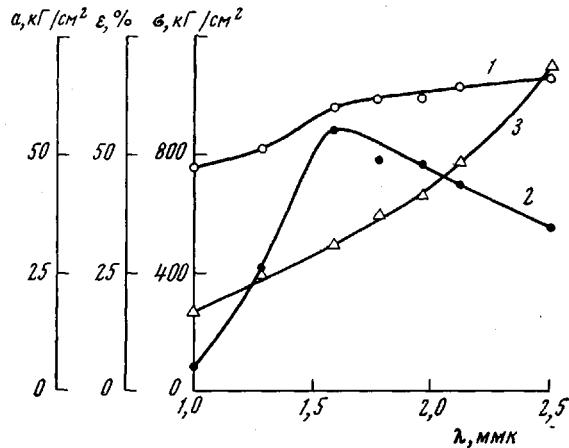


Рис. 2. Зависимость механических свойств полиметилметакрилата от степени одноосной вытяжки λ ($T_{исп} = 20^\circ$):

1 — предел прочности при растяжении (σ); 2 — разрывное удлинение (ε); 3 — удельная ударная вязкость (α)

вытяжки $\lambda = 1,58-1,65$, что соответствует стадии образования макрофибрилл. Дальнейшее повышение степени вытяжки, приводящее к значительной ориентации фибрилл и их выпрямлению, уменьшает величину разрывных удлинений, по-видимому, за счет реализации части деформационных способностей молекул полимера при ориентации.

Исследование структуры ПММА, пластифицированного дибутилфталатом (рис. 4, а, б, в), показало, что в таком полимере уже в неориентированном состоянии надмолекулярные образования носят менее четко выраженный характер. На электронно-микроскопических снимках заметна перестройка структуры, происходящая под действием ориентирующих сил, однако ориентационная картина здесь менее ярко выражена по сравнению с аналогичными структурами при тех же степенях вытяжки для непластифицированного ПММА. Лишь при высоких степенях вытяжки ($\lambda = 1,96$) наблюдаются относительно хорошо сформированные фибриллярные структуры, имеющие, правда, в отличие от предельно вытянутых фибрилл, присущих высокоориентированному непластифицированному ПММА, меньшую упорядоченность.

Такая менее совершенная надмолекулярная структура, очевидно, обусловлена влиянием пластификатора, снижающего величину межмолекулярного взаимодействия и затрудняющего образование надмолекулярных структур высокой упорядоченности, а также облегчающего скольжение

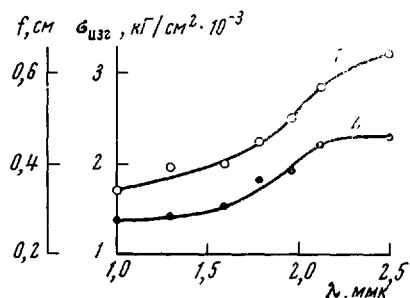


Рис. 3. Зависимость прочности при изгибе (1) и стрелы прогиба (2) ПММА от степени одноосной вытяжки λ ($T_{исп} = -100^\circ$)

структурных элементов при вытяжке, что значительно уменьшает степень упорядоченности полимера в результате ориентации. Характер изменения механических свойств (вдоль оси ориентации) пластифицированного полиметилметакрилата в результате вытяжки (рис. 5) подобен изменениям их у непластифицированного полиметилметакрилата. Для пластифицированного полимера характерен монотонный довольно быстрый рост величины предела прочности при растяжении и удельной ударной вязкости с уве-

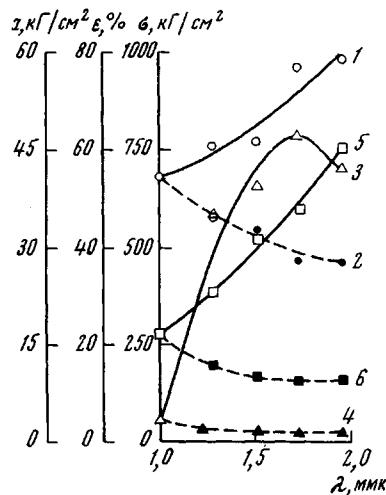


Рис. 5

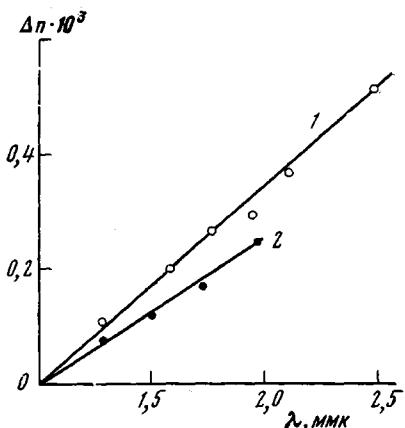


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость механических свойств пластифицированного ПММА от степени одноосной вытяжки λ вдоль направления ориентации (1, 3, 5) и перпендикулярно направлению ориентации (2, 4, 6):

1, 2 — предел прочности при растяжении; 3, 4 — разрывное удлинение;
5, 6 — удельная ударная вязкость

Рис. 6. Зависимость величины двойного лучепреломления непластифицированного (1) и пластифицированного (2) ПММА от степени предварительной одноосной вытяжки

личением степени вытяжки, а зависимость величины разрывного удлинения от степени вытяжки характеризуется наличием максимума, лежащего при степени вытяжки $\lambda = 1,73$, т. е. несколько более высокой степени вытяжки, чем для непластифицированного полимера. Это хорошо согласуется с предположением о меньшей величине ориентации у пластифицированного полимера при одинаковой степени вытяжки.

Величина механических показателей этого полимера в направлении, перпендикулярном направлению вытяжки, монотонно уменьшается с ростом степени ориентации (рис. 5), что является, по-видимому, проявлением роста и совершенствования фибриллярных структур при их ориентации за счет дальнейшего упорядочения отдельных макромолекул и более низкоориентированных структурных элементов. Такое совершенствование фибриллярной структуры и повышение степени ориентации структурных элементов приводит к уменьшению вероятности расположения цепных молекул перпендикулярно направлению ориентации и соответственно к уменьшению ответственности за величину физико-механических показателей химических связей и повышению ответственности менее прочных межмолекулярных (или точнее межфибриллярных) сил.

Приведенные на рис. 6 данные о характере изменения величины двойного лучепреломления непластифицированного и пластифицированного полимеров свидетельствуют о практически линейной зависимости между этой величиной и степенью вытяжки и о несколько меньшей величине двойного лучепреломления у пластифицированного полимера по сравнению

с непластифицированным при одной и той же степени вытяжки. Поскольку величина двойного лучепреломления ориентированного полимера в значительной степени обусловлена ориентацией его структурных элементов (в частности, цепных молекул), то наличие вышеуказанной зависимости также свидетельствует об увеличении ориентации структурных элементов полимеров по мере повышения степени вытяжки полимера и о меньшей величине ориентации в пластифицированном полимере по сравнению с непластифицированным при одной и той же степени вытяжки.

Авторы выражают благодарность И. С. Дееву, Н. И. Кондратьевой, Т. Н. Макашовой за большую помощь в проведении экспериментальной части работы.

Выводы

1. Показано, что одноосная вытяжка полиметилметакрилата сопровождается совершенствованием и укрупнением фибрillлярных структур и их ориентацией в направлении вытяжки.

2. Ориентация структурных элементов приводит к повышению всех физико-механических свойств полимера, из которых наиболее чувствительным является разрывное удлинение при растяжении, максимальное значение которого соответствует не стадии наибольшей степени ориентации, а стадии образования макрофибрill.

3. Степень ориентации структурных элементов в пластифицированном полимере меньше, чем в непластифицированном при одной и той же степени одноосной вытяжки.

Поступила в редакцию
7 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. Н. Слуцкер, Высокомолек. соед., 4, 282, 1962.

УДК 541.6:537.311

К ИССЛЕДОВАНИЮ ВЛИЯНИЯ ДИАМЕТРА СФЕРОЛИТОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*Н. Г. Подосенова, Г. П. Андрианова,
Б. И. Сажин, [В. А. Каргин],*

В работе [1] нами установлено, что при увеличении среднего диаметра (D) сферолитов электропроводность (σ) пленок из кристаллических полимеров при постоянной степени кристалличности вначале уменьшается, при $D \cong h$ (h — толщина пленки) проходит через минимум, далее возрастает и при $D > 2h$ остается постоянной. Эти результаты были получены на свежеприготовленных пленках изотактических полипропилена (ПП) и полистирола (ПС), а также кристаллических политрифторхлорэтилена и полиформальдегида, в которых сферолиты были плотно упакованы. В данной работе исследовано влияние плотности упаковки сферолитов, длительного хранения пленок, термической и механической обработки пленок на зависимость σ — D .