

УДК 541.64:539

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЛЕНКИ  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА  
ТЕРМОПРОЧНОСТНЫМ МЕТОДОМ ПРИ РАЗДИРЕ**

***К. Н. Обрядчикова, В. В. Коврига***

В работе [1] изложен метод определения непрерывной зависимости прочности при раздире от ряда факторов, изменяющих состояние материала пленки и, в частности, от температуры. Непрерывная температурная зависимость прочности при раздире позволяет определять характерные температурные точки переходов. Так, могут быть определены температурные границы хрупкости, стеклования, ориентационного упрочнения, усадки, размягчения, различных механизмов разрушения, например переход от разрушения с расслоением на фибриллы к разрушению без расслоения, температура начала кристаллизации при заданных условиях получения пленки.

В данной работе исследованы возможности термопрочностного метода на примере одноосноориентированной полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) пленки в широком диапазоне условий ориентации.

В качестве исходного материала была взята изотропная аморфная пленка ПЭТФ толщиной 110 мкм. Вытяжку и раздир проводили на разрывной машине фирмы «Инстрон» на датчиках с предельными нагрузками шкал 10, 20, 50, 100, 200, 500 гс (раздир) и 100, 200, 500, 1000, 2000 гс (вытяжка).

Области изучения раздира пленки ПЭТФ ограничены, поскольку при комнатной и близких к ней температурах аморфная пленка ПЭТФ не раздирается, а ориентируется в вершине надреза. Поэтому, исследование раздира удалось провести только при довольно больших степенях вытяжки и в определенном диапазоне температур. Для режимов вытяжки, где устанавливался раздир с постоянной нагрузкой, были получены термопрочностные кривые. Режимы вытяжки, для которых можно было проводить измерения прочности при раздире, а также температура верхней границы термопрочностных кривых приведены в таблице. Видно, что все термопрочностные кривые можно разделить на две группы по протяженности температурного интервала раздира.

**Режимы вытяжки и температуры верхней границы термопрочностных кривых \***

Темпера- тура вы- тяжки, °C	Температуры верхней границы термопрочностных кривых (°C) при ε, %										
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
80	75	70	220	—	210	230	x	x	x	x	x
85	80	75	75	210	210	210	x	x	x	x	x
90	0	0	70	70	70	70	75	70	75	x	
95	0	0	0	60	60	60	65	65	65	65	70
100	0	0	0	0	0	60	0	0	0	65	0

\* Индекс «x» означает, что при этих режимах образцы разрушались при вытяжке; 0 соответствует режимам, при которых раздир невозможен вследствие ориентационного упрочнения в вершине надреза.

К первой группе относятся термопрочностные кривые, верхняя температурная граница которых составляет  $60\text{--}80^\circ$ . Характерные термопрочностные кривые, относящиеся к этой группе, показаны на рис. 1. Значения энергии раздира  $U_p$  зависят от степени и температуры вытяжки. С повышением температуры вытяжки термопрочностные кривые сдвигаются в сторону больших значений  $U_p$ . Для режимов, показанных на

рис. 1 (кривые 1–4), верхней температурной точкой, ограничивающей раздир, являлась температура усадки. Усадка наблюдалась для следующих пяти режимов: вытяжка на 100, 200% при  $80^\circ$  и 100, 200, 300% при  $85^\circ$ . С началом усадки нагрузка резко возрастила вследствие

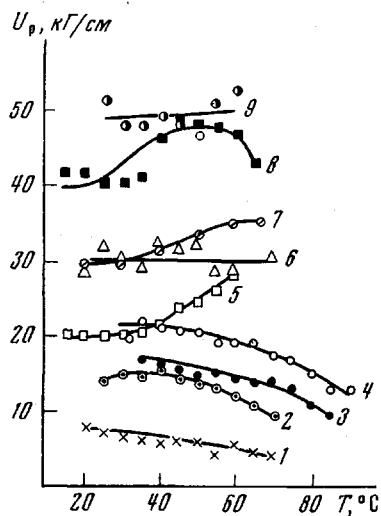


Рис. 1

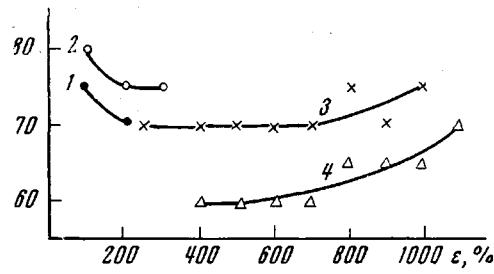


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость энергии раздира  $U_p$  от температуры раздира для различных режимов вытяжки:

1 —  $80^\circ, 200\%$ ; 2 —  $80^\circ, 100\%$ ; 3 —  $85^\circ, 200\%$ ; 4 —  $85^\circ, 100\%$ ; 5 —  $95^\circ, 700\%$ ; 6 —  $90^\circ, 300\%$ ; 7 —  $95^\circ, 1000\%$ ; 8 —  $100^\circ, 1000\%$ ; 9 —  $95^\circ, 400\%$

Рис. 2. Влияние  $\varepsilon$  на значения температуры усадки (1, 2) и ориентационного упрочнения (3, 4) для температур вытяжки  $80^\circ$  (1);  $85^\circ$  (2);  $90^\circ$  (3);  $95^\circ$  (4)

того, что материал образца дезориентировался и появлялась возможность к ориентации в вершине надреза. На то, что в образцах прошла усадка, указывало и изменение расстояний между контрольными метками на свободном конце образца.

На рис. 2 показаны зависимости температуры начала усадки от относительного удлинения при вытяжке  $\varepsilon, \%$ . Для обеих температур вытяжки наблюдается тенденция к понижению температуры начала усадки с увеличением степени ориентации, достигаемой при вытяжке. Более низкие значения температуры усадки для температуры вытяжки  $80^\circ$  (рис. 2, кривая 1) свидетельствуют о том, что при этой температуре достигаются более высокие значения ориентации, чем при  $85^\circ$ . Процессы усадки обусловлены разориентацией при подходе к  $T_c$ .

Для остальных режимов первой группы (все режимы при температуре вытяжки больше  $85^\circ$ ) термопрочностные кривые ограничены сверху температурой начала ориентационного упрочнения в вершине надреза, в результате которого раздир прекращается. Этот переход, также как и усадка, связан с увеличением подвижности сегментов при подходе к температуре стеклования. Зависимости температуры ориентационного упрочнения от относительного удлинения при вытяжке для температур вытяжки  $90$  и  $95^\circ$  показаны на рис. 2. Здесь с повышением степени вытяжки наблюдается тенденция к повышению температуры начала ориентационного упрочнения и для менее ориентированных структур (температура вытяжки  $95^\circ$ ) значения ниже, чем для более ориентированных (температура вытяжки  $90^\circ$ ).

Таким образом, при повышении температуры вблизи  $T_c$  проявляются два процесса — усадка и ориентационное упрочнение. Усадка вырождается вследствие кристаллизации образцов при более высоких температурах вытяжки. При тех же температурах вытяжки (80 и 85°), но при более высоких степенях вытяжки вырождается и усадка вследствие увеличения степени кристалличности при увеличении степени вытяжки, и ориентационное упрочнение вследствие увеличения ориентации с вытяжкой.

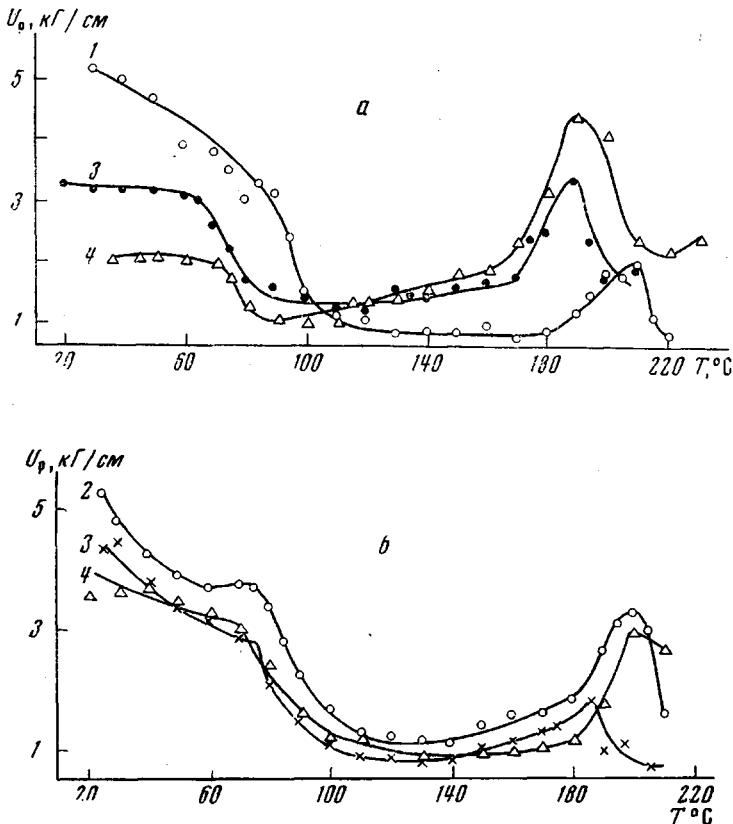


Рис. 3. Зависимость  $U_p$  от температуры раздира для второй группы режимов вытяжки при 80° (a) и 85° (b) и удлинениях при вытяжке 300 (1); 400 (2); 500 (3) и 600% (4)

Для второй группы режимов (вытяжка на 300, 500, 600% при 80° и на 400, 500, 600% при 85°) верхняя температурная граница равна 210–230° (рис. 3). Для этих режимов при вытяжке достигается высокая степень ориентации и кристаллизации, что предотвращает ориентационное упрочнение при раздире вдоль направления вытяжки. Высокая степень кристалличности предотвращает усадку.

Качественно степень ориентации при вытяжке оценивали по величине двулучепреломления  $\Delta n$ . Определение  $\Delta n$  проводили методом Сенармона на приборе КСП-7 [2]. Ориентация цепных молекул вдоль направления вытяжки характеризуется значениями положительного двулучепреломления. Наибольшая величина  $\Delta n$  достигается при 80° и  $\varepsilon = 400\%$  ( $\Delta n = 36 \cdot 10^{-3}$ ).

При 90 и 100° наибольшие значения  $\Delta n = 12 \cdot 10^{-3}$  достигаются для  $\varepsilon = 900\%$ . Таким образом, наиболее интенсивно ориентационные процессы протекают при 80°, по мере повышения температуры вытяжки способность к ориентации уменьшается [3].

При температуре, близкой к  $T_c$  ПЭТФ ( $70-80^\circ$ ), на термопрочностных кривых второй группы (рис. 3) имеется точка перехода, характеризующая падение прочности. Видно, что  $T_c$ , определяемые по резкому изменению температурной зависимости прочности при раздире, для этих образцов слабо изменяются с изменением удлинения при вытяжке.

Таким образом, для всех режимов вытяжки термопрочностные кривые имели переход при  $T_c$ , но выражался этот переход по-разному в зависимости от полученной при вытяжке структуры. В одном случае, когда степень ориентации была достаточно велика, а степень кристалличности мала, этот переход выражался усадкой. В случае слабоориентированных структур — в виде перехода к ориентационному упрочнению в вершине надреза, что прекращало раздир; нагрузка при этом падала. Для высокоориентированных образцов наблюдалось резкое падение прочности при переходе через  $T_c$ . Следовательно, вид термопрочностных кривых позволяет судить о характере структуры пленки, ее степени ориентации и кристалличности.

Второй температурной точкой перехода для термопрочностных кривых, изображенных на рис. 3, является температура начала кристаллизации  $T_{kp}$ . Процесс кристаллизации сопровождается повышением прочности при раздире. Как видно из рис. 4, с увеличением  $\varepsilon$  значения  $T_{kp}$  поникаются. Это связано с увеличением степени ориентации при увеличении удлинения при вытяжке, что облегчает кристаллизацию. Прямая 2 лежит выше, чем прямая 1, что, по-видимому, связано с тем, что ориентационные процессы проходят более интенсивно при  $80^\circ$ . Эти результаты находятся в соответствии с результатами, полученными из данных по усадке.

В качестве третьей температурной точки перехода можно выделить температуру хрупкости  $T_{xp}$  вследствие кристаллизации, которая и является верхней темпера-

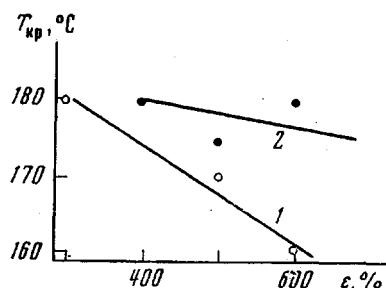


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $T_{kp}$  от  $\varepsilon$  при  $80$  (1) и  $85^\circ$  (2)  
Рис. 5. Зависимость  $U_p$  от  $\varepsilon$  при  $80$  (1),  $85$  (2),  $90$  (3) и  $95^\circ$  (4)

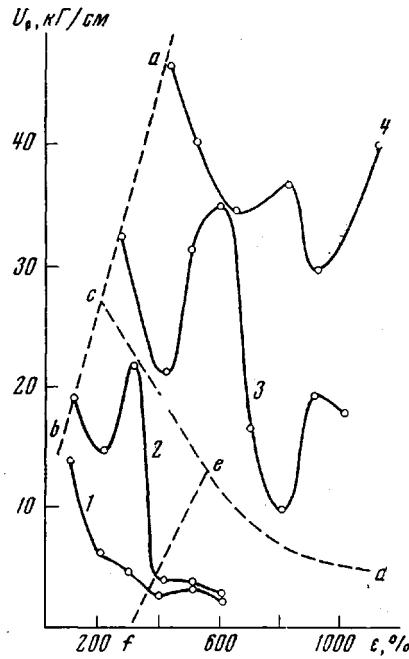


Рис. 5

турной границей для этой группы термопрочностных кривых. Для всех режимов вытяжки  $T_{xp} = 210-230^\circ$ . При подходе к этой температуре образцы мутнеют и хрупко разрушаются с отрывом одного «крыла», как и при низкотемпературной хрупкости.

На основе термопрочностных кривых были получены зависимости  $U_p$  от  $\varepsilon$  для разных температур вытяжки и раздира. Как уже указывалось,

большинство термопрочностных кривых было получено до температуры порядка  $70^\circ$ . Однако значения  $U_p$  в этом узком интервале температур мало меняются. Поэтому для характеристики зависимости  $U_p$  от  $\varepsilon$  была выбрана точка примерно в середине интервала температур раздира, соответствующая  $50^\circ$ . Для этой температуры была получена зависимость  $U_p$  от  $\varepsilon$  для всех температур вытяжки. На рис. 5 показаны области температур и удлинений, при которых наблюдаются те или иные температурные точки перехода. Линия *ab* представляет собой границу ориентационного упрочнения, за которой раздир с постоянной нагрузкой не устанавливается. Линия *fed* является границей области, внутри которой при вытяжке достигается высокая ориентация. Линия *ced* отделяет область, где наблюдается усадка при  $T_c$ , от области ориентационного упрочнения (выше *ced*) при  $T_c$ .

По мере повышения температуры вытяжки кривые сдвигаются в сторону больших значений  $U_p$  и  $\varepsilon$ . Значения  $U_p$  определяются степенью ориентации материала, достигнутой при том или другом режиме вытяжки. Увеличение температуры вытяжки ведет к уменьшению степени ориентации и к увеличению  $U_p$  вследствие усиления ориентации в вершине надреза при раздире. Повышение степени вытяжки ведет, как правило, к увеличению степени ориентации, и наблюдается тенденция к уменьшению  $U_p$ . Однако эти зависимости для ряда температур вытяжки немонотонны, что можно объяснить конкуренцией процессов ориентации под действием растягивающей силы и процессов дезориентации под действием теплового движения. Для температуры вытяжки  $100^\circ$  раздир устанавливается лишь при  $\varepsilon = 600$  и  $1000\%$ . Это связано, по-видимому, с тем, что данные точки лежат в минимумах воображаемой кривой, ход которой может иметь такой же характер, как и для температур вытяжки  $90$  и  $95^\circ$ .

Акустическим методом был определен фактор ориентации образцов пленки, вытянутых при  $90^\circ$  до различных  $\varepsilon$ .

Испытания проводили импульсным методом на приборе резонансного типа [4]. Фактор ориентации  $\alpha$  рассчитывали по формуле

$$\alpha = 1 - C_0^2 / C^2 \quad (1)$$

где  $C$  — скорость звука в образце пленки,  $C_0$  — скорость звука в изотропной пленке ПЭТФ, равная  $1500$  м/сек.

Полученные величины качественно характеризуют степень ориентации, достигнутую при вытяжке. Результаты этих измерений совместно с результатами определения  $U_p$  представлены на рис. 6. Видно, что имеет место тенденция к увеличению фактора ориентации, хотя зависимость немонотонная. Минимальным значениям прочности соответствуют максимальные значения фактора ориентации и, наоборот, образцы с большой  $U_p$  имеют менее ориентированные структуры. Таким образом, значения  $U_p$  также могут служить качественной характеристикой степени ориентации.

В соответствии с полученными областями характерных термопрочностных кривых, границы которых на рис. 5 показаны пунктирными линиями, находятся и наблюдаемые механизмы раздира. Для группы термопрочностных кривых режимов вытяжки, ограниченной линией *fed*, наблюдается гладкий раздир. Для всех остальных режимов, где достигаемая степень ориентации при вытяжке невелика, раздир носит «толчкообразный» характер. Край образца после раздира имеет вид бахромы, что свидетельствует о прошедшей ориентации в вершине надреза при раздире. Для менее ориентированных структур, ограниченных линиями *ac* — *ced*, наблюдается «толчкообразный» раздир с элементами узловатости, т. е. на образцах наряду с бахромой образуются характерные штрихи, расположенные на образце равномерно вдоль линии раздирания на расстояниях  $2$ — $3$  мм друг от друга.

Для температур вытяжки 80 и 85° раздир сопровождается расслоением, о котором указывалось в работе [5]. Для характеристики степени расслоения была введена величина коэффициента расслоения  $K = h_{\text{эфф}} / h$ , где  $h_{\text{эфф}}$  — эффективная толщина, определяемая как длина линии пересечения действительной поверхности разрушения плоскостью, перпендикулярной плоскости пленки и направлению раздира,  $h$  — толщина пленки.

Для режимов вытяжки, ограниченных на рис. 5 линиями *ce*—*ef*, степень расслоения невелика. Величина  $K$  не превышает значений 1,2—1,5.

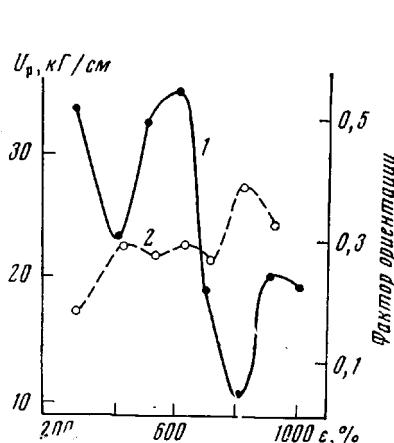


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость  $U_p$  (1) и фактора ориентации (2) от  $\epsilon$  для температуры вытяжки 90°

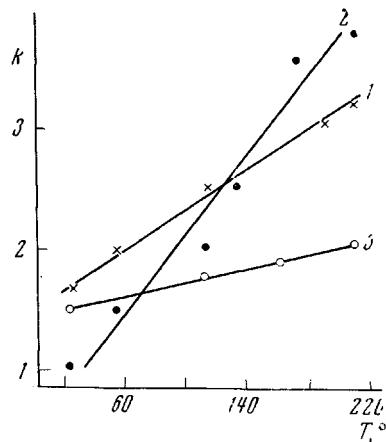


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость коэффициента расслоения  $K$  от температуры раздира для разных  $\epsilon$  (температура вытяжки 80°): 1 — 300; 2 — 500 и 3 — 600%

Для высокоориентированных структур (на рис. 5 область, ограниченная линией *fed*) степень расслоения при раздире велика и имеет различные значения для разных режимов вытяжки и температур раздира. Зависимость  $K$  от температуры раздира для разных удлинений при вытяжке представлена на рис. 7. С повышением температуры раздира степень расслоения увеличивается. Для слабоориентированных структур, расположенных на рис. 5 выше линии *ced*, расслоение не наблюдалось. Таким образом, степень расслоения, наблюдаемая при раздире, связана со структурой, получаемой при вытяжке.

### Выводы

1. Исследованы прочностные свойства при непрерывном раздире одноосноориентированной пленки полиэтилентерефталата в широком диапазоне температур раздира и условий вытяжки.

2. Определены характерные температурные точки переходов по прочностному свойству при раздире и их изменение с изменением получаемой при вытяжке структуры.

3. Показано качественное соответствие показателей прочности при раздире степени ориентации пленки.

4. Определены границы областей условий вытяжки для различных механизмов разрушения при раздире.

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Обрядчикова, В. В. Коврига, Механика полимеров, 1972, № 2, 257.
2. Е. И. Эдельштейн, Исследования по упругости и пластичности, сб. 2, Изд-во ЛГУ, 1963, стр. 153.
3. П. В. Козлов, Г. Л. Берестнева, Высокомолек. соед., 2, 590, 1960.
4. И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, Л. А. Ушаков, А. Я. Светлов, В. А. Гречишкян, Пласт. массы, 1970, № 8, 43.
5. К. Н. Обрядчикова, В. В. Коврига, Пласт. массы, 1969, № 11, 65.

## INVESTIGATION OF THE TEMPERATURE TRANSITIONS OF POLY(ETHYLENE TEREPHALATE) FILM BY TEMPERATURE-TEAR STRENGTH METHOD

*K. N. Obryadchikova, V. V. Kovriga*

### Summary

The tear strength properties of an uniaxially oriented poly(ethylene terephthalate) film have been studied by continuous measurement of the temperature dependences of tear strength for the samples obtained in a wide range of stretching conditions. From the temperature-tear strength curves the characteristic temperatures of transitions (glass-transition, crystallization, shrinkage, orientational strengthening, etc.) have been obtained as well as their change with changing stretching conditions. The results for the tear strength have been correlated with acoustic data on the sound velocity in samples, which has shown that the tear strength properties can be used for qualitative assessment of the orientation degree of the film. Examination of the rupture surface has revealed the boundaries of the tear mechanisms peculiar to various structures determined by the stretching conditions.