

УДК 541.64 : 539

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ
КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ**

A. B. Савицкий, B. Я. Левин, B. P. Демичева

Известно, что при ориентационной вытяжке в полимерах протекают сложные процессы перестроения, сопровождающиеся разрушением надмолекулярной структуры, характерной для неориентированного состояния, образованием новых структурных элементов [1, 2], перекристаллизацией [3], обрывом химических связей, приводящих к возникновению свободных радикалов [4] и продуктов окислительных реакций [5].

В противоположность широкому фронту структурных исследований, отражающих общий характер явления, в подавляющем большинстве работ по изменению механических свойств при ориентационной вытяжке решаются лишь конкретные технологические задачи, как правило, для одного или узкого круга близких по своим свойствам полимеров.

Для сопоставления с результатами структурных исследований большое значение приобретает тщательное изучение общих закономерностей упрочнения при ориентационной вытяжке. Цель данной работы — отыскание таких закономерностей. В работе изучена зависимость прочности от степени ориентационной вытяжки, температуры и скорости деформирования.

Используемый обычно метод испытания прочности при комнатной температуре σ_{20° удовлетворяет требованиям оценки качества изделий, но не может дать достаточную информацию при изучении закономерностей упрочнения различных по своим свойствам полимеров. Более подходящим в этом случае является измерение прочности при температуре, близкой к абсолютному нулю. В этих условиях значения прочности не зависят от скорости нагружения. Кроме того, полимеры при этих температурах находятся в застеклованном состоянии, что позволяет определять прочность неориентированных и слабо ориентированных образцов без изменения их структуры в процессе самого испытания.

В данной работе измерение прочности производили при температуре жидкого азота; при комнатной температуре испытывали только высокоориентированные образцы.

В качестве объектов исследования были выбраны представители различных классов полимеров: полиэтилен, полипропилен, поливиниловый спирт, капрон, ундекан, сополимер полиамидов (капроамид 50%, соль АГ — 40% и соль СГ — 10%), лавсан и полиоксиметилен.

По исходному состоянию все они были близки: свежесформированы (за исключением полиолефинов), закалены, минимально ориентированы, не имели пластифицирующих добавок.

Методика получения и испытания образцов аналогична применявшейся нами ранее [6—8]. Образцы в основном в виде волокон исходного поперечного сечения $\sim 0,005 \text{ mm}^2$ подвергали ориентационной вытяжке в изометрических условиях или при постоянной нагрузке путем перемещения зоны нагрева вдоль образца.

Для всех изученных полимеров прочность σ_{-196° оказалась прямо пропорциональна кратности ориентационной вытяжки λ .

Наибольшая температура, при которой может быть проведена ориентация, близка к температуре размягчения полимера.

Максимальная температура ориентационной вытяжки, как правило, близка к температуре плавления полимера в условиях ориентации. В этом интервале температур безразлично, каким путем достигнута та или иная величина удлинения — вы-

тяжкой при одной температуре или же в результате последовательного вытягивания при различных температурах (возрастающих или снижающихся). Независимо от стадийности вытяжки, прочность образца определяется конечной величиной удлинения.

Однако имеются условия, когда увеличение λ не приводит к возрастанию σ_{-196° в соответствии с уравнением $\sigma_{-196^\circ} = K\lambda$ (K — коэффициент пропорциональности). Такие отклонения наблюдаются, как было показано ранее [6], когда существенное значение приобретает процесс разрушения полимера под действием высоких напряжений при вытягивании образца; к тому же приводят термодеструкция при высокой температуре или вязкое течение полимера при наличии в нем пластификатора.

Мы старались по возможности уменьшить влияние разупрочняющих факторов. Это достигалось прежде всего сокращением времени воздействия больших нагрузок при высоких температурах, а иногда очисткой полимера от влаги и мономера, оказывающих пластифицирующее действие. Однако небольшого падения прочности при предельных вытяжках и температурах не всегда удавалось избежать. Поскольку в данной работе такие отклонения от зависимости $\sigma_{-196^\circ} = K\lambda$ не представляют основного интереса, они не приведены на графике.

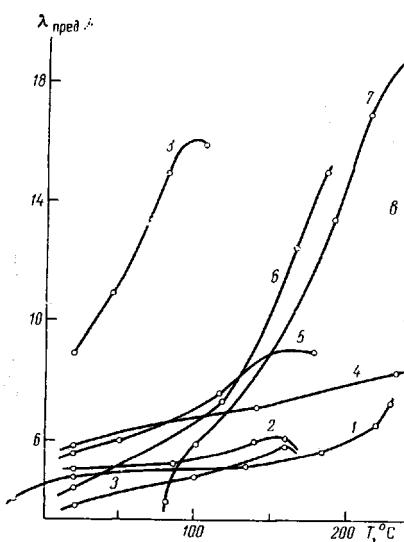
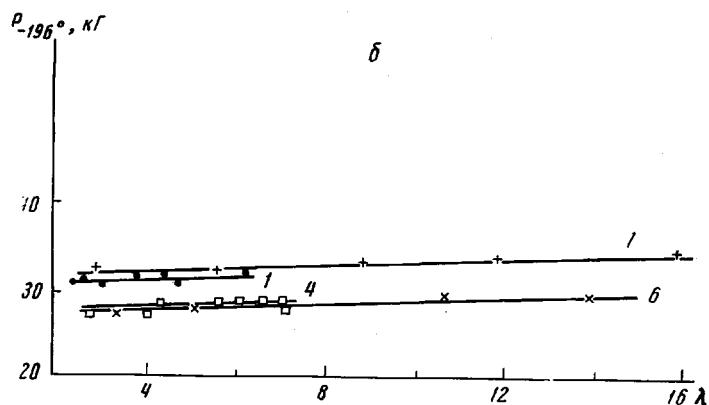
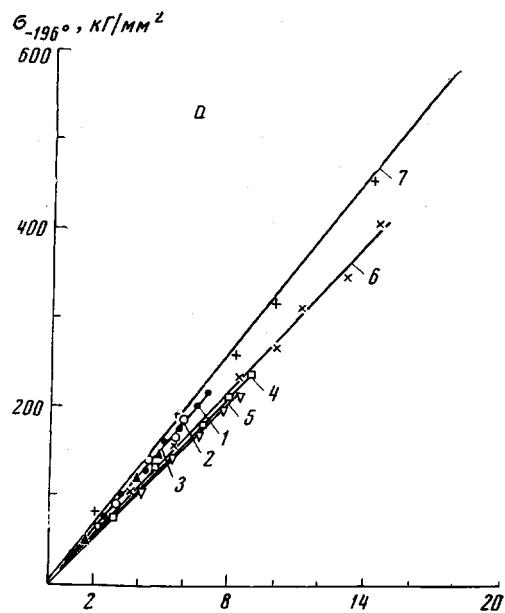
При рассмотрении зависимости σ_{-196° от λ для различных волокон оказалось, что наклон прямых не только не зависит от температуры и скорости вытягивания для данного полимера, но, как видно из рисунка, *a*, является близким для большинства исследованных веществ. Полимер как бы теряет свою индивидуальность в смысле изменения прочностных свойств при ориентации. Резко отличный наклон имеют прямые для одноосноориентированных полосок из пленки полипропилена и для полиэтилена низкого и высокого давления (таблица). Следует отметить, что нарастание прочности со степенью вытяжки более быстрое, чем приведенное на рисунке ($K \approx 30 \text{ кГ/мм}^2$), не обнаруживалось ни при изменении условий ориентации, ни при изменении исходного состояния полимера*. Уменьшение же наклона может быть вызвано каким-нибудь разупрочняющим воздействием, что, по-видимому, и произошло при исследовании полиэтилена и полипропилена в виде пленок. Возможно, что здесь сыграла роль далеко зашедшая кристаллизация, характерная для полиолефинов.

Как было показано ранее [6], следствием пропорциональности между σ_{-196° и λ является постоянство разрывной нагрузки при температуре жидкого азота P_{-196° у неориентированного и различно вытянутых образцов. На рисунке, *b* приведены значения P_{-196° для различных полимеров. Во всех случаях исходное поперечное сечение неориентированного образца приведено к 1 мм^2 . Как видно из рисунка, значения P_{-196° для исследованных полимеров весьма близки.

В чем же проявляется специфика полимеров при упрочнении? Оказывается, от природы полимера зависит возможность достижения различной степени вытяжки, а следовательно, и прочности. При данной температуре каждый полимер может быть вытянут только до определенной степени ($\lambda_{\text{пред}}$). На рисунке, *c* приведена зависимость $\lambda_{\text{пред}}$ от температуры для различных волокон. Во всех случаях характерно возрастание предельно достижимых ориентационных удлинений с ростом температуры вытягивания.

Если уменьшить нежелательное действие деструкции, пластификации и механического разрушения [8], то $\lambda_{\text{пред}}$ возрастает вплоть до температур, превышающих температуру плавления неориентированного ненагруженного полимера. Возможность вытягивания при столь высоких температурах [9, 10] объясняется повышением температуры плавления кристаллических областей при действии на образец растягивающих напряжений [11]. В наших опытах ряд волокон удавалось вытягивать при

* В данной статье не рассматривается возможность формального увеличения K , если в качестве исходного взято частично ориентированное волокно, а также изменение наклона прямых $\sigma = f(\lambda)$ (или прочности) из-за масштабного фактора и возможного изменения за счет молекулярного веса или молекулярно-весового распределения.



Зависимость σ_{-196° (а)
и P_{-196° , отнесенной к
поперечному сечению
неориентированного об-
разца (б) от λ и $\lambda_{\text{пред}}$,
от температуры (в):

1 — капрон; 2 — ундекан;
3 — сополимер полиами-
дов; 4 — лавсан; 5 — поли-
пропилен; 6 — полиоксиме-
тилен; 7 — поливиниловый
спирт и 8 — полизэтилен

температурах, близких к температуре плавления ненагруженных полимеров, а иногда и превышающих ее (таблица).

Из приведенной таблицы видно также, что полимеры существенно различаются как по максимальным значениям степени вытяжки, так и по соответствующим значениям прочности.

Таким образом, можно считать установленным, что прочность, измеренная при низких температурах, прямо пропорциональна степени ориентационной вытяжки. Коэффициенты пропорциональности для большинства полимеров имеют близкие значения. Во всех случаях $\lambda_{\text{пред}}$ возрастает с повышением температуры вытягивания. Температурная зависимость $\lambda_{\text{пред}}$ обусловлена природой полимера.

Прочностные характеристики полимеров

Полимер	K , $\kappa\text{Г/мм}^2$	T , °C *	$\lambda_{\text{макс}}$	Максимальные значения	
				σ_{-196° , $\kappa\text{Г/мм}^2$	σ_{20° , $\kappa\text{Г/мм}^2$
Капрон	31	240	7,5	230	170
Ундекан	31	150	6,0	190	120
Сополимер полиамидов	28	150	5,2	140	80
Лавсан	28	230	8,3	240	130
Полипропилен	26	180	9,0	220	130
Полиоксиметилен	28	187	15	410	250
Поливиниловый спирт	32	240	19	570	280
ПЭВД **	13	70	5	65	—
ПЭНД	13	100	18	210	115

* Максимальная температура вытяжки.

** ПЭВД — полиэтилен высокого давления, ПЭНД — полиэтилен низкого давления.

Объяснение полученных результатов имело бы большое значение для понимания механизма ориентационного упрочнения кристаллизирующихся полимеров. К сожалению, пока нам не удалось на основе данных о структуре объяснить описанные экспериментальные факты; частично они могут быть интерпретированы аналогично схеме, предложенной в [12], на основе модели Хоземана — Бонарта [13] с тем лишь изменением, что отпадает необходимость допущения о возрастании числа проходных молекул с увеличением λ .

Если предположить, что система складчатый кристалл — проходные цепи закладывается уже на ранних стадиях ориентации, то увеличение λ будет приводить к расправлению изогнутых вначале проходных цепей, «протаскиванию» коротких участков цепей через «ослабленный» высокой температурой кристаллит, частичному разрушению его и, возможно, к образованию новых кристаллитов в аморфной части полимера. Воспринимающие нагрузку цепи становятся все более равнодлинными, что в свою очередь ведет к более однородному их нагружению перед разрывом при комнатной температуре [14]. Основная нагрузка распределена главным образом между «перегруженными» связями, обнаруживаемыми методом ИК-спектроскопии [15]. Постоянство P_{-196° , по-видимому, означает, что по мере вытягивания увеличивается плотность упаковки таких перегруженных цепей, число их в поперечном сечении образца заметно не меняется [7].

Близость значений P_{-196° (рисунок, б) для различных полимеров (учитывая, что энергии активации процесса разрушения этих полимеров мало отличаются друг от друга [16]) позволяет сделать предположение, что число перегруженных на единицу поперечного сечения исходного неориентированного образца в изучаемых кристаллизующихся полимерах приблизительно одинаково. Такое предположение, конечно, нуждается в дальнейшей проверке.

Выводы

1. Для всех исследованных полимеров предельное значение степени вытяжки возрастает с повышением температуры.

2. Обнаружена прямая пропорциональность между прочностью σ_{-196° и степенью ориентационной вытяжки λ , т. е. неизменность разрывной нагрузки при -196° , что может означать постоянство числа воспринимающих нагрузку цепей при ориентации.

3. Коэффициенты пропорциональности K в уравнении $\sigma_{-196^\circ} = K\lambda$ для большинства исследованных полимеров имеют близкие значения. Это предположительно объясняется независимостью числа воспринимающих нагрузку цепей от природы полимера.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
АН СССР

Поступила в редакцию
2 VIII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Громов, А. И. Слудкер, Высокомолек. соед., 7, 546, 1965.
2. Н. Нендус, Kolloid-Z., 165, 32, 1959.
3. И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., 7, 1027, 1965.
4. В. А. Липневский, Высокомолек. соед., B11, 44, 1969.
5. С. И. Велиев, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Механика полимеров, 1970, 433.
6. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Химич. волокна, 1966, № 1, 29.
7. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Механика полимеров, 1967, 591.
8. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН СССР, 186, 132, 1969.
9. М. П. Зверев, Л. А. Половихина, Высокомолек. соед., B10, 266, 1968.
10. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Авт. свид. 217591, 1968, Бюлл. изобретений, 1968, № 16.
11. И. И. Новак, А. В. Савицкий, У. Г. Гафуров, Высокомолек. соед., B10, 306, 1968.
12. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 2025, 1970.
13. R. Bonart, R. Noseapp, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 180, 16, 1962.
14. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, А. Я. Савостиц, Э. Е. Томашевский, Высокомолек. соед., A13, 941, 1971.
15. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.
16. С. А. Абасов, Диссертация, 1963.

REGULARITIES OF ORIENTATIONAL DRAWING OF CRYSTALLIZABLE POLYMERS

A. V. Savitskii, B. Ya. Levin, V. P. Demicheva

Summary

The dependence of the polymers strength σ on the degree of orientational drawing λ , temperature and deformation rate has been studied. σ was measured at the liquid nitrogen temperature, which made it possible to conduct investigations in a wide range of λ . For a number of polymers (polyethylene, polypropylene, polyoxymethylene, poly(vinyl alcohol), kapron, polyundecanamide, polyamide copolymer, lavsan) the strength increases with increasing degree of orientational drawing and reaches the limiting values at the drawing temperatures close to the melting points. The slope of the straight lines $\sigma = K\lambda$ does not depend on the temperature and deformation rate and for different polymers has approximately the same value. Some differences are observed only for polypropylene and polyethylene films. The polymers show specificity in their ability to reach the maximum drawing degrees and the corresponding strength values. A mechanism of orientational strengthening is suggested.