

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ
ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА**

***A. Я. Гольдман, Э. Э. Ярцева, В. А. Обухович,
Б. И. Сажин***

Ориентационная вытяжка приводит к появлению в полимерных материалах существенной анизотропии механических свойств, в том числе к увеличению прочности в направлении вытяжки [1—5]. Влияние ориентации на прочность аморфных полимеров изучено в работах [6—10].

Прямые опыты по изучению анизотропии прочностных свойств непосредственно на образцах ориентированных полимеров различного строения описаны лишь в нескольких работах [5, 7, 9—11]. В данной работе приведены результаты исследования прочностных свойств полистирольных пленок, полученных в опытно-промышленных условиях [12].

Условия вытяжки исследуемых образцов, а также их некоторые свойства представлены в табл. 1.

Ориентацию аморфных полимеров можно рассматривать как деформацию сетки [1, 11, 13, 14], образованной цепочками макромолекул, связанных между собой физическими узлами (межмолекулярные силы воздействия, механические зацепления, перехлесты и т. п.).

Авторы работы [7] на основании данных, полученных на образцах полиметилметакрилата, полизобутилена и других полимеров, показали, что прочность определяется двумя параметрами строения: средней степенью ориентации (которую можно оценивать по коэффициенту двойного лучепреломления Δn) и концентрацией ориентированных цепочек в образце N_c .

Параметр N_c рассчитывают, согласно [14], по следующей формуле:

$$N_c = \frac{\sigma_m}{kI\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)}, \quad (1)$$

где σ_m — максимальное напряжение в ориентированном образце, kG/cm^2 ; T — температура вытяжки, $^{\circ}\text{K}$; λ — степень вытяжки образца; k — постоянная Больцмана.

Таблица 1

Условия вытяжки и некоторые свойства ориентированных полистирольных пленок

Пленка	Технологический режим				Свойства				$-\Delta n \cdot 10^3$
	$T, ^{\circ}\text{C}$	λ_0	λ_{90}	скорость отбора, $\text{м}/\text{мин}$	предел прочности, kG/cm^2	относительное удлинение при разрыве, %	ϵ_{p_0}	$\epsilon_{p_{90}}$	
Отливочная Типа «стиро-флекс»	110	5	—	6,0	300 700	300 500	4,0	1,0	6,0
Заготовка	90	3	—	2,6	500	200	2,0	0	0,4
1	90	2,2	—	1,4	690	200	2,7	1,0	1,5
2	80	3,0	—	3,0	690	150	3,0	0,5	4,6
3	80	4,0	—	2,0	700	180	2,6	1,0	4,0
4	80	6,4	—	3,2	800	100	2,0	—	9,5
Двухосно-ориентированная*	120	—	3,6	2,3	770	770	3,0	2,5	—

* Получена поперечной вытяжкой одноосно-ориентированной пленки.

Примечание. Индексы 0 и 90 обозначают соответственно продольное и поперечное направления; пленка 1—4 одноосно-ориентированная.

Таблица 2

Условия вытяжки и параметры строения одноосно-ориентированных пленок

Технологические режимы			Параметры строения		Технологические режимы			Параметры строения	
T, °C	λ_0	$\varepsilon \text{ сек}^{-1}$	$-\Delta n \cdot 10^3$	$N_c \cdot 10^{-20}$	T, °C	λ_0	$\varepsilon, \text{ сек}^{-1}$	$-\Delta n \cdot 10^3$	$N_c \cdot 10^{-20}$
90	2,2	0,19	1,5	0,17	80	4,0	1,34	6,1	0,30
80	3,0	0,67	4,6	0,31		4,0	0,67	4,0	0,15
	3,6	1,10	5,0	0,27		5,2	1,22	7,0	0,15
						6,4	1,92	9,5	0,16

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, в зависимости от режимов вытяжки пленки могут быть получены образцы с $\Delta n \rightarrow 0$ или $\Delta n \gg 0$ *. В первом случае отсутствие двойного лучепреломления не является признаком неориентированного состояния.

Для характеристики строения ориентированного полистирола проводили изотермические и термомеханические испытания образцов. Диаграммы изометрического нагрева (ДИН) дают информацию об измерении σ_m , су-

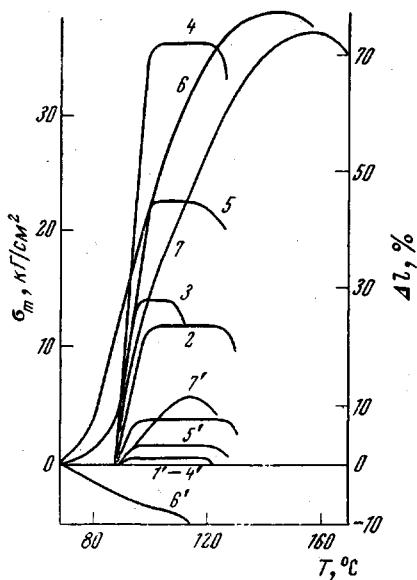


Рис. 1

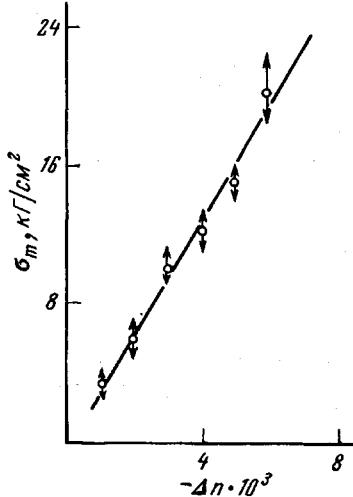


Рис. 2

Рис. 1. ДИИ одноосно-ориентированных пленок (1—4) и пленки типа «стирофлекс» в продольном (5) и поперечном направлениях (5'—7') (режим вытяжки см. табл. 1); ТМК одноосно-ориентированный (6) и пленки типа «стирофлекса» в продольном (7) и поперечном направлениях (6', 7'); $\Delta n \gg 0$

Рис. 2. Зависимость σ_m от Δn для одноосно-ориентированных пленок

ществующих в ориентированном полимере, при постоянной деформации в условиях равномерного нагрева образцов.

ТМК характеризуют деформацию сокращения образца в условиях равномерного нагрева при постоянном напряжении. Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и на рис. 1, образцы с $\Delta n \gg 0$ имеют четко выражен-

* Измерения Δn проводили на поляризационном микроскопе МП-3 с компенсатором Берека; образец располагали перпендикулярно плоскости луча.

ную анизотропию свойств. σ_m , найденное из ДИН, прямо пропорционально Δn (рис. 2).

Величина плато на ДИН косвенно характеризует густоту макромолекулярной сетки, получаемой при вытяжке аморфного полимера в высокоЭластическом состоянии [15]. Образцы с более широким плато σ_m имеют низкое значение параметра N_c . Варьируя температуру в зоне вытяжки T , скорость деформации ε и λ_0 , можно получать образцы с различными значениями Δn и N_c (табл. 2.)

Образцы пленок, у которых значение $\Delta n \rightarrow 0$, могут иметь различное строение.

В отливочной неориентированной пленке практически отсутствуют напряжения σ_m при изометрическом нагреве.

Ориентированные образцы с показателем $\Delta n \rightarrow 0$ характеризуются низким значением σ_m , широким плато на ДИН и значительными деформациями сокращения только в продольном (заготовка) или в продольном и поперечном направлениях (двуконо-ориентированная пленка) рис. 3.

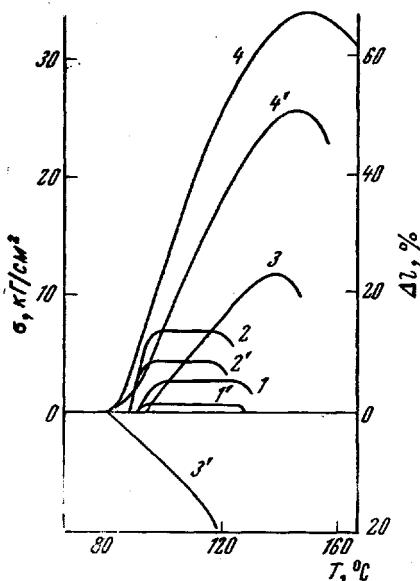


Рис. 3

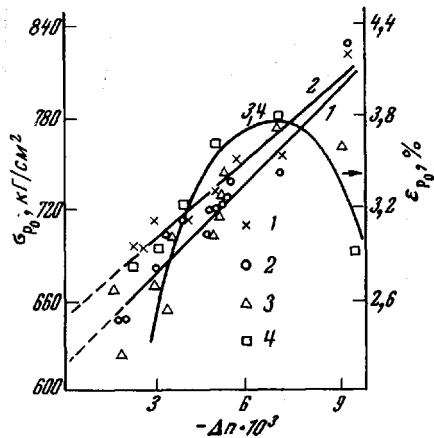


Рис. 4

Рис. 3. ДИГ заготовки (1) и двухконо-ориентированной пленки (2) в продольном и поперечном направлениях (1', 2'); ТМК заготовки (3) и двухконо-ориентированной пленки (4) в продольном и поперечном направлениях (3', 4')

Рис. 4. Зависимость σ_{p0} (1, 2) и ϵ_{p0} (3, 4) от параметров строения одноосно-ориентированного полистирола для $N_c \cdot 10^{-20} = 0,15$ (1, 3) и $0,30$ (2, 4)

Были проведены опыты по определению предела прочности исследуемых образцов пленок в продольном σ_{po} и поперечном σ_{pw} направлениях.

Согласно [9, 10], для расчета предела прочности линейных аморфных полимеров в направлении ориентации можно использовать следующую формулу:

$$\sigma_{po} = \sigma_p (1 + \alpha \Delta n), \quad (2)$$

где σ_{po} — предел прочности в направлении ориентации образца; σ_p — прочность неориентированного образца; α — коэффициент ориентационного упрочнения, который зависит от длины ориентированных цепочек M_c в образце.

Результаты исследований, выполненных в данной работе, подтверждают линейную зависимость σ_{po} от Δn в диапазоне изменения Δn от $-2 \cdot 10^{-3}$ до $-10 \cdot 10^{-3}$. Из рис. 4 видно, что наклон прямой будет зависеть не только от Δn , но и от N_c .

Зависимость σ_{p_0} от Δn можно выразить следующей эмпирической формулой:

$$\sigma_{p_0} = a + b\Delta n, \quad (3)$$

где для $N_c = 0,15 \cdot 10^{20}$ $a = 650$, $b = -16,7 \cdot 10^3$, а для $N_c = 0,30 \cdot 10^{20}$ $a = 620$, $b = -19,2 \cdot 10^3$.

Значения σ_{p_∞} имели большой разброс, поэтому не удалось установить четкую зависимость σ_{p_∞} от Δn и N_c . Однако следует отметить, что с увеличением вытяжки σ_{p_∞} падает от 300 до 100 кГ/см².

Величина относительного удлинения при разрыве в направлении ориентации образцов в целом увеличивается с ростом Δn (рис. 4). При некоторых значениях Δn на кривых наблюдается максимум. При вытяжке пленок в двух направлениях происходит увеличение как σ_{p_0} , так и σ_{p_∞} [4]. Действительно, для неориентированных образцов ($\Delta n = 0$) $\sigma_{p_0} = \sigma_{p_\infty} = 250 -$

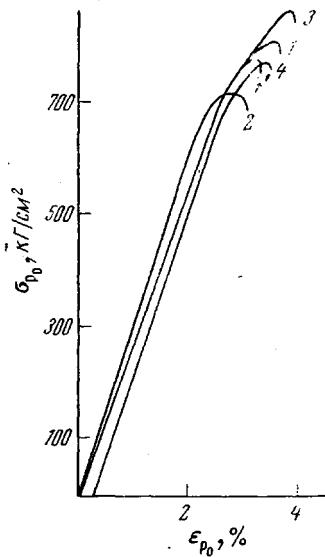


Рис. 5

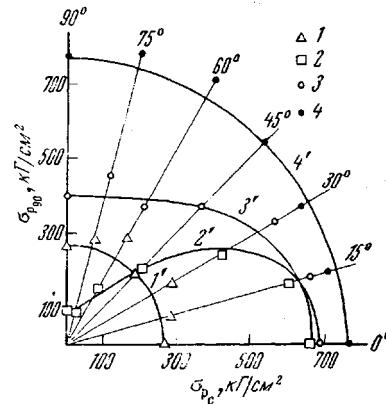


Рис. 6

Рис. 5. Диаграммы растяжения пленки типа «стирофлекс» (1), односторонне-ориентированной с $\Delta n = -3,0 \cdot 10^{-3}$ (2) и $-8,0 \cdot 10^{-10}$ (3); двухсторонне-ориентированной в продольном (4) и поперечном направлениях (4')

Рис. 6. Полярные диаграммы σ_{p_0} для отливочной неориентированной (1), односторонне-ориентированной (2), типа «стирофлекс» (3) и двухсторонне-ориентированной пленки полистирола (4); кривые (1'-4'') теоретические

350 кГ/см², для двухсторонне-ориентированных образцов ($\Delta n \rightarrow 0$) $\sigma_{p_0} = \sigma_{p_\infty} = 700 - 800$ кГ/см².

Опыты показали, что диаграммы растяжения ориентированных пленок атактического полистирола, полученные при скорости деформирования $\dot{\epsilon} = 5\% \text{ мин}^{-1}$, обладают слабой нелинейностью (рис. 5). Учитывая сказанное, для приближенного расчета прочности под любым углом к направлению вытяжки можно использовать тензорные формулы, полученные в предположении о наличии линейной зависимости между деформацией и напряжением [16]. Зная значения предела прочности под углами 0, 45 и 90°, можно рассчитать предел прочности под любым углом к направлению ориентации по следующей формуле:

$$\sigma_{p_\alpha} = \frac{1}{\cos 2\alpha \left(\frac{\cos^2 \alpha}{\sigma_{p_0}} - \frac{\sin^2 \alpha}{\sigma_{p_\infty}} \right) + \frac{\sin^2 2\alpha}{\sigma_{p_{45}}}}, \quad (4)$$

где α — угол между направлением ориентации и действующим усилием, σ_{po} , σ_{ps} и σ_{pe} — пределы прочности в направлениях продольном и попечечном и под углом 45° соответственно.

Полярные диаграммы для полистирольных пленок различного строения приведены на рис. 6. Как видно, расчетные данные вполне совпадают с экспериментальными значениями предела прочности полистирольных образцов.

Таким образом, в исследованном диапазоне степеней вытяжки и скоростей деформации прогнозирование прочностных свойств полистирольных пленок возможно с использованием приведенной выше формулы.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
24 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
2. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокомодульных материалов, «Химия», 1964.
3. Ю. С. Липатов, Успехи химии, 26, 768, 1957.
4. J. Bailey, Rubber World, 118, 225, 1948.
5. E. Lawrence, L. Nielsen, R. Buchdahl, J. Appl. Phys., 21, 488, 1950.
6. C. Hsiao, J. Appl. Phys., 30, 1492, 1959; J. Polymer Sci., 44, 71, 1960; 47, 251, 1960.
7. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1967, 455.
8. Н. И. Шишкян, М. Ф. Милагин, А. Д. Габареева, Физика твердого тела, 5, 12, 1963.
9. М. Ф. Милагин, А. Д. Габареева, Н. И. Шишкян, Физика твердого тела, 6, 12, 1964.
10. М. Ф. Милагин, Н. И. Шишкян, Физика твердого тела, 4, 10, 1962.
11. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Физика твердого тела, 5, 11, 1963.
12. Э. Э. Ярцева, В. А. Обухович, О. С. Романовская, Материалы семинара «Полимерные пленки, их свойства и области применения», ЛДНТП, 1971, стр. 39.
13. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
14. F. Bueche, J. Appl. Phys., 26, 1133, 1955.
15. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 6, 52, 1964.
16. А. Л. Рабинович, Тр. ЦАГИ, Об упругих постоянных и прочности анизотропных материалов, «Бюро новой техники», 1946.

УДК 541.64:539.107

ВОЗНИКНОВЕНИЕ КРУПНЫХ СПИРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА

*А. Г. Грузнов, Р. Г. Гумен, В. В. Кузнецов,
Л. М. Романов*

Известно, что при ионной полимеризации формальдегида в жидких средах образуется твердый полиоксиметилен (ПОМ), внешний вид которого зависит от природы растворителя. Так, например, в жирных и алициклических углеводородах — это мелкокристаллический порошок; в различных ароматических соединениях полимер частично набухает, но хорошо высыпается метанолом в виде порошка. Иной характер носит поведение ПОМ, полученного при 50° в среде диметилформамида (ДМФА), который сам по себе не вызывает полимеризацию формальдегида. В этих условиях образующийся ПОМ находится в виде устойчивого геля, медленно разрушающегося при прибавлении метанола. Десятикратное количество метанола через 2 суток приводит к возникновению в указанной системе полимера (помимо обычного порошка) образований, имеющих ярко выраженную винтовую дислокацию (рис. 1) и достигающих по длине 5—15 мм.