

УДК 541.64:539.3

О МЕХАНИЗМЕ ДВУХСТАДИЙНОЙ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ПЛЕНОК

*Д. Ф. Каган, Р. М. Тюлина, С. В. Власов,
Л. Д. Самарина*

В работе рассмотрен механизм процесса двухстадийной одноосной ориентации ПЭТФ-пленок. Показано, что проведение вытяжки в две стадии процесса способствует релаксации напряжений на промежуточной стадии «отдыха». При этом снижаются нагрузки на перегруженные цепи, изменяется характер их зависимости от степени вытяжки по сравнению с одностадийной ориентацией. При многостадийном деформировании происходит более равномерное распределение механического поля на участки макромолекул, появляется возможность увеличения степени вытяжки. Релаксация напряжений наиболее сильно выражена в области малых степеней вытяжки менее 2,5, которая представляет собой «предориентационный период».

Проведение процесса ориентации полимеров в несколько стадий является эффективным путем получения материалов с повышенными прочностными свойствами [1–3].

Если технология такого процесса описана в патентной литературе [3], то механизм дополнительной ориентации предварительно вытянутого полимера и ее влияние на структуру и свойства конечного продукта остается невыясненным. Данная работа посвящена исследованию этого явления на примере пленок из кристаллизующегося полимера (ПЭТФ), процесс ориентации которого достаточно изучен [2, 4, 5, 7].

Объектом исследования являлась аморфная ПЭТФ-пленка толщиной 100 и 40 мкм, полученная экструзией полимера с последующим охлаждением на барабане. Молекулярная масса полимера – $23 \cdot 10^3$, данные двулучепреломления и ИК-дихроизма не обнаружили анизотропии свойств исходной аморфной пленки, кристалличность которой по плотности никак не более 3%.

Пленку подвергали одноосной вытяжке без сокращения поперечных размеров образца на специальной установке [5] при $85 \pm 2^\circ$ и скорости деформирования 1000%/мин. Эти параметры рекомендуются как технологически-оптимальные для одноосноориентированных ПЭТФ-пленок [6]. Установка для ориентации снабжена тензометрическим датчиком для измерения напряжений и позволяет оценить релаксацию этих напряжений в получаемых образцах.

Изготовлено несколько серий образцов: серия I – ориентированные образцы с разной степенью вытяжки λ , полученные по одностадийной схеме; серии II, III, IV, V – образцы, полученные в две стадии. Сначала образец деформировали до степени вытяжки $\lambda_1 = 1,5$ (серия II), $\lambda_1 = 2$ (серия III), $\lambda_1 = 2,5$ (серия IV) и $\lambda_1 = 3$ (серия V), а затем каждый из указанных образцов дополнительно вытягивали до $\lambda_2 = 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5$. Обе стадии вытяжки проводили в одинаковых условиях, сравнивали между собой структурно-механические свойства образцов, имеющих равную степень вытяжки. ПЭТФ-пленки деформировались без образования шейки.

Для оценки структурных превращений, происходящих при ориентации, были использованы: определение плотности и физико-механических характеристик, двулучепреломление, термомеханический метод, ИК-спектроскопия. Плотность ρ , $\text{г}/\text{см}^3$ определяли методом градиентной колонки с точностью 0,05%. Температуру стекловидения T_c и величину усадки δ , % при 100° находили по кривым усадки при нагревании образцов [7], двулучепреломление Δn определяли на микроскопе МИН-10 с помощью компенсатора Берека и компенсационных пластин. Инфракрасные спект-

ры были получены * на спектрофотометре фирмы «Перкин — Элмер» модель 621 при направлении электрического вектора луча, параллельном направлению ориентации в пленке. По полосе 975 см^{-1} была рассчитана нагрузка $\Sigma, \text{kГ/мм}^2$ на «перегруженные» цепи по формуле $\Delta v = 0,06 \cdot \Sigma$ [8], где Δv — смещение контура полосы поглощения в область низких частот.

На рис. 1 показана зависимость ρ , T_c и δ от степени вытяжки для одностадийного процесса. На начальных стадиях ориентации до $\lambda=1,5$ имеет место некоторое уменьшение плотности и температуры стеклования. Интенсивное повышение этих величин начинается с $\lambda=2-2,5$. Минимум ρ и T_c при $\lambda=1,5$ связан, вероятно, с ростом свободного объема и подвижности

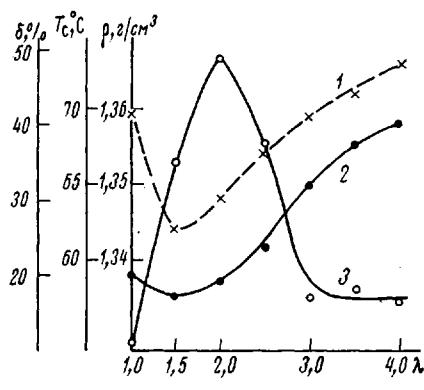


Рис. 1

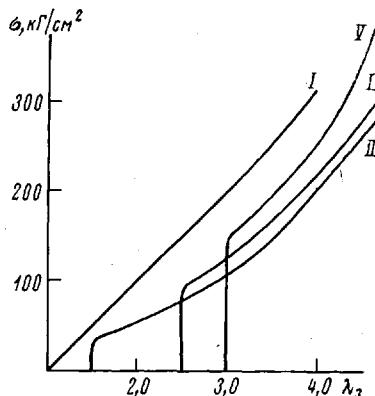


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость температуры стеклования (1), плотности (2) и величины усадки (3) от степени вытяжки λ ПЭТФ-пленок

Рис. 2. Зависимость напряжения вытяжки ПЭТФ-пленок от суммарной степени вытяжки λ . Обозначения кривых на рисунке и на всех последующих рисунках соответствуют номерам разных серий образцов; пояснения в тексте

Рис. 3. Зависимость напряжения от степени вытяжки и релаксация напряжений ориентированных ПЭТФ-пленок

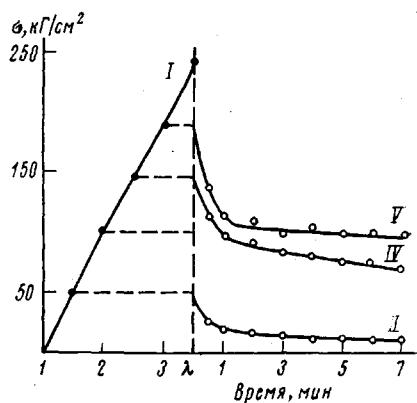


Рис. 3

цепей макромолекул при разрушении исходной изотропной структуры полимера. Подобное явление наблюдалось при изучении ориентации ПЭТФ-пленок в воде [9]. В то же время величина усадки с увеличением λ в начальный период возрастает, а затем снижается и при $\lambda=3$ и более практически остается постоянной. Следовательно, при ориентации ПЭТФ-пленок имеет место экстремальное изменение свойств. На первом этапе до $\lambda=2,5$, который по аналогии с [2] может быть назван «предориентационным периодом», происходит необходимая подготовка структуры пленки для ее ориентации, осуществляющейся на втором этапе. Оценка плотности, T_c и величины усадки для образцов, полученных двухстадийным путем, обнаружила те же величины, что и для одностадийной вытяжки.

С целью более детального рассмотрения процесса дополнительной ориентации ПЭТФ-пленок с разной степенью вытяжки изучали зависимость напряжений, возникающих при вытяжке $\sigma, \text{kГ/см}^2$, от λ для разных серий

* Спектры сняты Р. Р. Шифриной.

образцов и их изменение во времени при 85° (рис. 2, 3). Из рис. 2 следует, что под действием внешней силы деформирование облегчается для образцов с $\lambda_1 \leq 2$. При значительных степенях вытяжки структура одноосноориентированной пленки сильно напряжена. Часть макромолекул оказывается перенапряженной, что практически исключает их последующую ориентацию; дальнейшее деформирование приводит к разрыву перегруженных связей и к разрушению полимера. Поэтому в процессе промежуточного прекращения деформирования в период «отдыха» создаются условия для

Рис. 4. Изменение величины двулучепреломления от λ

Рис. 5. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении ориентированных ПЭТФ-пленок от степени вытяжки

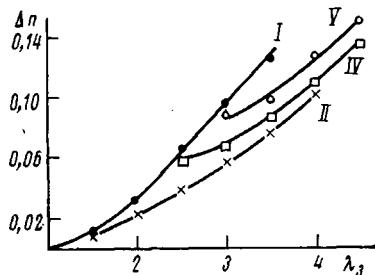


Рис. 4

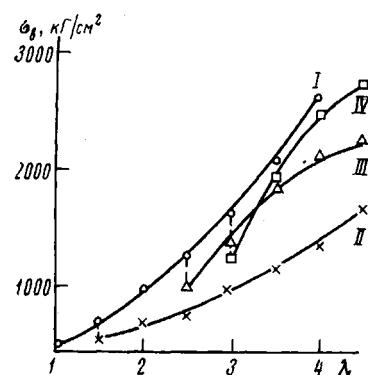


Рис. 5

снятия перенапряжений на участках макромолекул. Экспериментально установлено, что релаксация напряжений успевает в основном пройти при предварительном прогреве образцов в течение 1—2 мин. Дополнительным доказательством протекания релаксационных процессов в период «отдыха» могут быть также изменения ориентации в образцах, по данным двулучепреломления (рис. 4), зависимости разрушающего напряжения при растяжении σ_b (рис. 5) и модуля упругости E (рис. 6) от степени вытяжки. При двухстадийной вытяжке можно достигнуть нескольких больших степеней вытяжки, если $\lambda_1 \leq 2,5$.

Согласно современным представлениям, основной морфологической единицей аморфных полимеров является фибрилла, состоящая из доменов со складчатыми цепями, связанных друг с другом проходными участками макромолекул [10]; имеет место разнодлинность проходных цепей, и приложение механического поля приводит к неоднородному распределению напряжения по связям. Отдельные связи оказываются сильно перегруженными, число этих связей определяет механическое поведение полимера и его прочность [11].

На рис. 7 приведена зависимость нагрузки на перегруженные цепи от степени вытяжки для всех серий образцов. Эти данные соответствуют изменениям, наблюдавшимся для физико-механических характеристик (рис. 5, 6) пленок, полученных двухстадийной вытяжкой. «Отдых» при $\lambda_1=1,5$ и 2 способствует заметному снижению напряженности на перегруженных проходных цепях, в то время как для $\lambda_1=2,5$ и 3 максимальные напряжения на участках цепей уменьшаются незначительно. Следовательно, ощутимый эффект релаксации напряжений имеет место только в предориентационном периоде, когда макромолекулы обладают большей подвижностью. Для образцов с повышенными значениями λ_1 (2,5 и 3), в которых происходит выпрямление и увеличение жесткости цепей, влияние «отдыха» невелико. Понижение Σ при $\lambda=1,5$ связано с повышением свободного объема, т. е. с разрыхлением структуры полимера.

Таким образом, при одностадийной вытяжке имеет место неравномерная ориентация макромолекул. В образце быстро нарастают перенапряже-

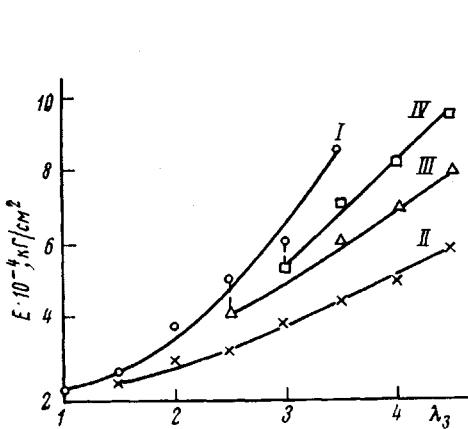


Рис. 6. Зависимость модуля упругости ориентированных ПЭТФ-пленок от степени вытяжки

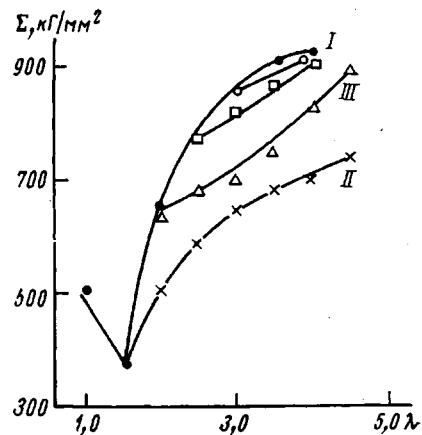


Рис. 7. Изменение максимальной нагрузки на перегруженные цепи от λ для ориентированных ПЭТФ-пленок

ния на проходных цепях; приложенная нагрузка распределяется на проходные молекулы так, что некоторые цепи оказываются сильно перегруженными. Дальнейшее деформирование системы приводит к разрыву межатомных связей и разрушению образца. Часть молекул не успевает получить достаточную ориентацию, в то время как другая, небольшая, быстро достигает предельного предразрывного значения ориентации. Вследствие неодновременности и неравномерности нагружения и ориентации цепей происходит самоторможение процесса ориентации, и вытяжка пленки ограничена.

В случае многостадийной вытяжки происходит релаксация максимальных напряжений на проходных цепях, возникших на первой стадии процесса; дальнейшая ориентация протекает при меньших напряжениях. Снижение нагрузки на перегруженные цепи способствует более равномерному распределению деформирующей силы на участках макромолекул. Скорость роста Σ в этом случае меньше, в то время как при одностадийной вытяжке происходит быстрое нарастание нагрузки на перегруженные цепи.

Ориентированная ПЭТФ-пленка, полученная по двухстадийной схеме, обнаруживает большие удлинения, чем пленка, вытянутая в одну стадию. Эффект дополнительной ориентации, носящий релаксационный характер, наиболее ярко выражен для образцов с начальной степенью ориентации, находящейся в предориентационном периоде.

В заключение авторы приносят благодарность В. И. Веттегреню за участие в обсуждении экспериментальных данных.

Научно-производственное объединение
«Пластик»

Поступила в редакцию
6 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Э. Геллер, Б. В. Петухов, З. П. Высоцкая, С. В. Петухова, Э. М. Айзенштейн, Химич. волокна, 1967, № 4, 66.
2. Ж. Г. Василенко, Н. В. Михайлов, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., A12, 1451, 1970.
3. Пат. Япон. 21730, 1966; 22698, 1969; 29540, 1973.
4. П. В. Козлов, Г. Л. Берестнева, Высокомолек. соед., 2, 590, 1854, 1960.
5. Г. В. Сагалаев, Н. В. Андрианова, В. И. Иванов, Пласт. массы, 1967, № 3, 63.
6. Г. В. Сагалаев, С. В. Власов, И. К. Ткаченко, И. М. Корецкий, В. Г. Семенов, Пласт. массы, 1970, № 6, 29.
7. А. Т. Калашник, Л. К. Кузнецова, И. Н. Андреева, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., A15, 1680, 1973.
8. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, Физика твердого тела, 15, 1417, 1973.
9. Е. Ito, S. Okajima, H. Sasabe, S. Saito, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 251, 577, 1973.
10. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.
11. К. Ю. Фридланд, Диссертация, 1975.