

УДК 541.64:539.3

**ПОПЕРЕЧНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ
«СЕРЕБРИСТЫХ» ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ПЛЕНОК¹**

Брух А., Власов С.В., Кулезнев В.Н., Тюлина Р.М.

Установлена возможность деформации «серебристых» пленок ПЭТФ в направлении, перпендикулярном к первоначальной оси растяжения. Вытяжка в поперечном направлении происходит равномерно без образования шейки вплоть до кратности 3,5–4,0 в широком температурном интервале начиная от 30° до температур, соответствующих максимальной скорости кристаллизации. Изучено изменение структуры в процессе поперечной вытяжки и показано, что изменение механических характеристик пленок при этом соответствует происходящей структурной перестройке.

Деформирование «серебристых» пленок ПЭТФ в поперечном направлении относительно первой ориентации при условии предотвращения переориентации структуры в этом направлении (с помощью боковых зажимов) имеет целью получение образцов с высокими механическими показателями в двух взаимно перпендикулярных направлениях с сохранением эффекта «серебрения».

К настоящему времени отсутствуют публикации, посвященные исследованию механизма поперечной ориентации и свойств двухосно-ориентированных серебристых пленок ПЭТФ. Отдельные редкие работы [1–3] посвящены лишь вопросам «перевытяжки», т. е. переориентации серебристых пленок при деформировании их в поперечном направлении, в которых указывается, что степень кристалличности пленок не меняется, а перевытяжку можно проводить многократно.

Задача настоящей работы – исследование возможности и механизма поперечной ориентации серебристых пленок, при которой образуется двухосно-ориентированная структура образцов.

Объектами исследования служили пленки ПЭТФ, вытянутые при температурах ниже T_c и различных скоростях, при которых получались образцы с чередующимся серебрением (I) и сплошным серебрением (II и III), причем пленки типа II получали при скорости, близкой к критической [1], а III – при максимально возможной. Размеры пленочных образцов 210×100 мм. Деформируемые пленки по краям удерживались зажимами, предотвращающими их усадку и переориентацию в первом направлении (вдоль оси первой ориентации). Усилия вытягивания измерялись как на растягивающих, так и на удерживающих от усадки зажимах.

В процессе проведения эксперимента установлено, что серебристые пленки типа III часто рвутся при деформировании (80% из общего числа испытанных), а те из них, которые вытягивались (оставшиеся 20%) в поперечном направлении, имели предельную степень вытяжки в этом направлении λ менее 2,0. Пленки типов I и II хорошо вытягивались в поперечном направлении до больших степеней вытяжки ($\lambda \approx 4,0$). Большая часть экспериментальной работы была проведена с пленками типа II – сплошного серебрения.

Оказалось, что несмотря на огромное количество полостей и напряженность ориентированных молекул, пленки успешно вытягивались в поперечном направлении в очень широком температурном диапазоне, значительно превышающем диапазон ориентации прозрачных монолитных ПЭТФ пленок [3]. Это обстоятельство, на первый взгляд, кажется весьма неожиданным и существенно проявляется при изучении структурных превращений в полимере на различных этапах поперечной вытяжки серебристых пленок.

На рис. 1 представлены структуры пленок типа II до и после поперечной деформации, а в таблице – свойства тех же пленок.

При одноосной ориентации скорость вытяжки V_1 составляла 500%/мин при 67° и растяжение осуществлялось до $\lambda_1=5,0$. При двухосной ориента-

¹ В экспериментальной работе принимал участие В. С. Кушнарев.

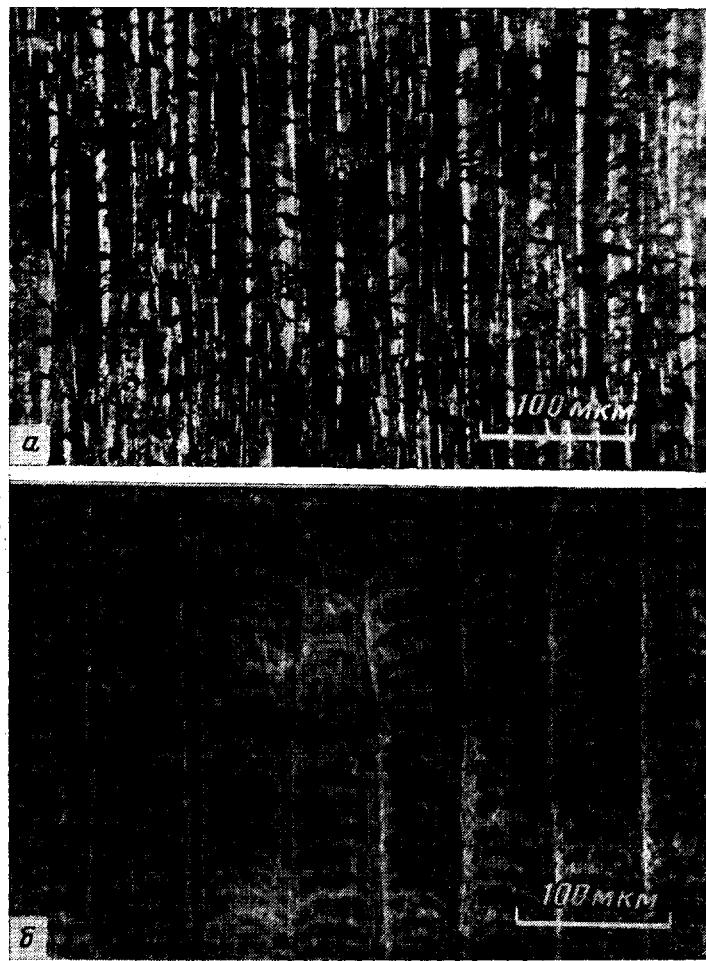


Рис. 1. Микрофотографии одно- (а) и двухосно-ориентированных (б) образцов серебристых пленок, вытянутых при различных режимах. Стрелками и цифрами указаны направления вытяжки

ции $V_1=250\%/\text{мин}$ при 67° и $\lambda_1=4,9$, а скорость поперечной вытяжки $V_2=500\%/\text{мин}$ при 95° и $\lambda_2=4,0$.

Исходные одноосно-ориентированные образцы состоят из многочисленных продольных тяжей, соединенных между собой короткими так называемыми «соединительными» тяжами. Благодаря прочности соединитель-

Физико-механические показатели двуосно-ориентированных пленок

λ_2	Значение показателя, МПа	
	в продольном направлении *	в поперечном направлении
Разрушающее напряжение		
1	294,0	66,0
1,7	279,4	78,8
4	238,8	178,7
$E \cdot 10^{-3}$		
1	6,2	1,6
1,7	4,6	2,5
4	4,2	7,8

* Во всех случаях $\lambda_1=4,9$.

** E — модуль упругости при растяжении.

ных тяжей пленки приобретают возможность деформироваться в поперечном направлении с образованием двухосно-ориентированной структуры из взаимосвязанных тяжей. Структура пленок типа III внешне похожа на тип II, но ориентированные макромолекулы пленок типа III имеют большую напряженность. Поэтому при поперечной вытяжке они в большей степени будут подвергены разрушающему действию деформирующих усилий. Пленки типа II имеют меньшую напряженность макромолекулярных цепей и поэтому более пригодны для ведения устойчивого процесса поперечной ориентации.

При поперечной ориентации пленки деформируются гомогенно, без образования шейки. Из рис. 1 видно, что поперечная вытяжка приводит к

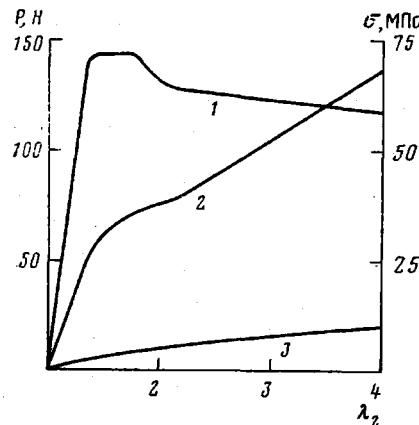


Рис. 2

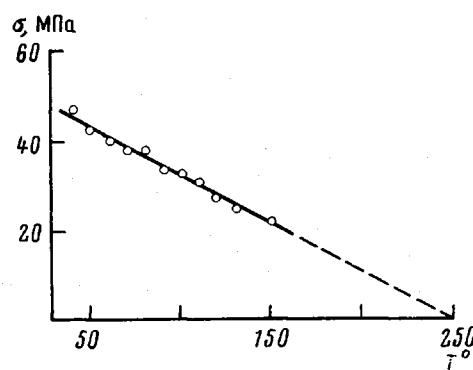


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость усилия P , действующего вдоль направления второй ориентации (1), и напряжений σ вдоль (2) и поперек (3) оси вытяжки при поперечном растяжении от кратности вытяжки при скорости вытяжки $V_2=500\%/\text{мин}$ и 95°

Рис. 3. Зависимость напряжения вытяжки σ при поперечной ориентации от температуры при $\lambda_2=1,7$

изменению структуры одноосно-ориентированных серебристых пленок — удлиняются соединительные тяжи, уменьшается их толщина и изменяется угол наклона соединительных тяжей к направлению первой вытяжки. Одновременно наблюдается увеличение объема и размеров полостей, расположенных между тяжами.

Напряжения вытяжки возрастают монотонно с ростом λ_2 (рис. 2). Дальнейшая вытяжка ($\lambda_2 \approx 3-4$) приводит к тому, что тяжи первого направления также деформируются под влиянием растягивающего поперечного усилия. Их ширина (рис. 1, б) увеличивается пропорционально уменьшению толщины, что влечет за собой изменение ее геометрии — из круглой формы сечение тяжей превращается в эллиптическое. При предельных степенях поперечной вытяжки $\lambda_2 \approx 4$ наблюдается максимальная эллиптичность тяжей первого направления ориентации, максимальное удлинение и увеличение угла наклона до 90° «соединительных тяжей» к оси первой вытяжки.

Изменение механических характеристик пленок при поперечной ориентации соответствует структурным перестройкам: с увеличением λ_2 прочность и модуль упругости возрастают в направлении вытяжки.

Указанные изменения свойств и структуры пленок при поперечной вытяжке происходят в очень широком температурном диапазоне. Известно [3], что поперечная ориентация прозрачных монолитных ПЭТФ пленок с $\lambda_1 \approx 4,0$ может осуществляться лишь в очень узком температурном интервале ($110-130^\circ$), за пределами которого они разрушаются. Этого не происходит с серебристыми пленками типа II. Поперечная вытяжка серебристых пленок может осуществляться как при температурах намного ниже температуры стеклования без образования шейки, так и при температурах, соответствующих максимальной скорости кристаллизации. Во всем

температурном интервале вытяжки структурные перестройки пленок одинаковы и соответствуют рис. 1.

Прямолинейная зависимость напряжения вытяжки σ от температуры T (рис. 3), по-видимому, не противоречит предположению о том, что каких-либо резких изменений процесса ориентации в широких интервалах температуры не происходит. Экстраполяция прямой (рис. 3) до пересечения с осью T при $\sigma=0$ дает значение $T=250^\circ$, что близко к температуре плавления ПЭТФ ($260-264^\circ$).

Такой характер зависимости σ от T , а также аналогия происходящих структурных перестроек позволяют установить, что в широком температурном диапазоне степень ориентации макромолекул существенно не изменяется. Свойства пленок, вытягиваемых при низких и высоких (до 180°)

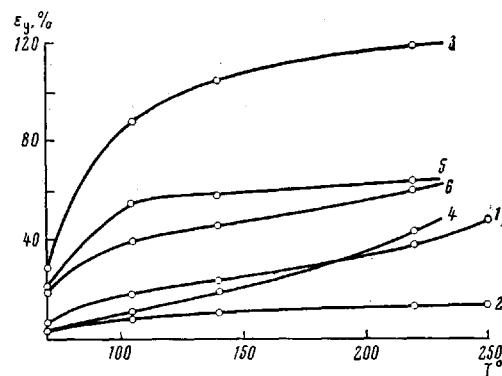


Рис. 4. Температурные зависимости свободной усадки ε_y , измеренной вдоль (1) и поперек (2) при первой вытяжке; вдоль (3, 5) и поперек (4, 6) направления второй вытяжки. Растяжение осуществляли при 67 (1, 2) и 95° (3-6), при скорости 250 (1, 2) и $500\%/\text{мин}$ (3-6), степени вытяжки $\lambda_1=4,9$ (1, 2), $\lambda_2=1,7$ (3, 4) и $\lambda_2=4,0$ (5, 6)

температурах, близки к данным, приведенным в таблице. И лишь при температурах, близких к плавлению, начинает разрушаться молекулярный порядок, приводящий к дезориентации макромолекул и снижению механических показателей образцов.

С другой стороны, необычна способность пленок сплошного серебрения к поперечной ориентации при температурах намного ниже температур стеклования прозрачных пленок (при $30-60^\circ$). Это явление, по-видимому, связано с наличием большой удельной поверхности пленки типа II. Микропоры структуры заполнены воздухом, и суммарная площадь контакта полимер — воздух намного больше, чем для монолитных, прозрачных пленок. Таким образом, серебристые пленки имеют большее количество макромолекул с повышенной подвижностью, что и позволяет вести перестройку структуры при пониженных температурах вытяжки.

При поперечной вытяжке пленок как при высоких, так и при низких температурах эффект серебрения сохраняется. Образовавшаяся двухосно-ориентированная структура серебристых пленок оказывается весьма подверженной действию температуры, проявляющемуся в усадке. Так, изменения обратимой деформации ε , при различных температурах, достигаемой за 30 мин, показали, что двухосно-ориентированные образцы усаживаются больше, чем одноосно-ориентированные (рис. 4). Как следует из данных рис. 4, ε_y для двухосно-ориентированной пленки больше в направлении поперечной вытяжки. Величина $\varepsilon_y=120\%$ означает, что пленка не только полностью усаживается на величину вытяжки, но еще и дополнительно на 20%. Как видно из рис. 4, $\varepsilon_y=20\%$ в точности соответствует усадке одноосно-ориентированной пленки именно в поперечном направлении. Такая усадка ($\varepsilon_y=20\%$) обусловливается расположением соединительных тяжей в структуре исходной пленки. Эти тяжи расположены под некоторым углом к направлению первой вытяжки и при нагревании пленки в свободном состоянии уменьшают угол, сближаются с тяжами первого на-

правления, что и приводит к усадке пленки в поперечном направлении. Структура двухосно-ориентированных пленок после их усадки становится похожей на структуру исходных одноосно-ориентированных.

При больших величинах λ_2 величина ε , достигает лишь 50—70% вплоть до температур плавления. Поскольку за усадку ответственны ориентированные макромолекулы аморфной части [4], при повышении λ_2 , возможно, происходит дополнительная кристаллизация макромолекул и более глубокие необратимые перестройки структуры.

В связи с тем что двухосно-ориентированные серебристые пленки могут эксплуатироваться в условиях повышенных температур, для получения образцов с устойчивыми геометрическими размерами необходимо проводить операцию термообработки в изометрических условиях, т. е. кристаллизацию ориентированных пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бекичев В. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1479.
2. Бекичев В. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 204.
3. Власов С. В., Сагалаев Г. В., Андрианова Н. В., Либин Л. С. Пласт. массы, 1970, № 10, с. 30.
4. Nobbs J. H., Bower D. I., Ward I. M. Polymer, 1976, v. 17, № 1, p. 25.

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14.XI.1980

TRANSVERSAL STRAIN OF ORIENTED «SILVER» POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS

Brukha A., Vlasov S. V., Kuleznev V. N., Tyulina R. M.

Summary

The possibility to strain the «silver» PETP films in direction being normal to the initial stretching axis has been found. The stretching proceeded uniformly without necking up to 3.5-4 extensions ratios in the wide temperature range beginning with 30° up to temperatures corresponding to the maximal crystallization rate. The change of the structure in the process of transversal stretching was studied, and the relation of the change of mechanical characteristics of films with structural rearrangements was shown.