ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVIII 1986 № 8

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОКАТКИ

Павлов В. В., Власов С. В., Кулезнев В. Н., Герасимов В. И., Иванов М. В.

Исследовано влияние малых деформаций сжатия и сдвига при прокатке на свойства и структурные изменения пленок полиэтилентерефталата. Установлено, что модифицирующий эффект прокатки приводит к изменению характера последующего деформирования пленок ниже T_c. В частности, ниже 50° прокатные пленки деформируются без образования шейки и «серебристости».

В настоящее время одним из наиболее распространенных способов улучшения физико-механических свойств полимерных пленок, листов и волокон является ориентационная вытяжка. Эффективность ориентации во многом зависит от их предыстории. В работе [1] на примере пленки ПЭТФ показано, что ее предварительная вытяжка при температуре выше T_c до степени вытяжки 1,5 приводит к некоторому разрыхлению структуры. В результате этого возрастает последующая деформируемость пленок, способствующая улучшению комплекса их механических свойств.

Известно также, что малые деформации сжатия или сдвига [2] определенным образом изменяют структуру полимера. Поскольку эффект изменения структуры после воздействия малых деформаций и снятия нагрузки сохраняется в течение некоторого времени, данные деформации можно считать модифицирующими, а достигаемый эффект эффектом модификации.

Наиболее технологичным способом предварительного воздействия на исходную структуру полимерных пленок является малое деформирование путем прокатки в широком интервале температур [3, 4]. Налицо, таким образом, проявление эффекта модификации под действием малых деформаций, достигаемых прокаткой, растяжением или сдвигом.

С целью выяснения закономерностей влияния малых деформаций сжатия или сдвига на свойства стеклообразных полимеров в настоящей работе исследовали физические свойства и изменение структуры в результате прокатки аморфных пленок ПЭТФ.

Степень вытяжки образцов при прокатке изменяли в интервале 1,1–2,0. Объектом исследования служила аморфная, изотропная пленка ПЭТФ промышленных партий марок А и Б. Прокатку проводили на лабораторной установке между двумя вращающимися с одинаковой скоростью валками при комнатной температуре.

В дальнейшем условимся пленки, деформированные между двумя сжимающими валками, называть прокатанными, отношение длины прокатанного образца к длине исходного образца — коэффициентом вытяжки при прокатке или коэффициентом прокатки $K_п$.

Для прокатки использовали образцы пленки прямоугольной формы размером 50×100 мм, в центре каторых наносили сетку размером 40×50 мм, расстояние между линиями сетки 10 мм, толщина пленки 0,160 мм. Скорость прокатки в зависимости от $K_{пр}$ меняли от 0,5 до 3 м/мин.

Тепловыделение при кристаллизации $Q_к$ и T_c оценивали по термограммам, полученным с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСК фирмы «Du Pont Instruments 1091». Скорость нагревания 20 град/мин.

Модуль упругости E, и предел текучести $\sigma_т$ рассчитывали по диаграмме усилие — деформация, полученной на приборе «Instron».

Для определения эффективной энергии активации сегментальной подвижности U и температуры стеклования прокатанных ПЭТФ-пленок использовали метод диэлектрических потерь. Измерения проводили с помощью моста переменного тока типа TR 9071. Интервал частот 60–10^5 Гц, температурный интервал 60–100°. Энергию активации U находили из наклона прямой зависимости $\ln \omega$ от $1/T_{макс}$, где $T_{макс}$ — темпе-

ратура, при которой наблюдается максимум тангенса угла потерь при данной частоте ω. T_c определяли по точке пересечения этой прямой с осью, соответствующей $\ln \omega=0$.

Степень анизотропии структуры образцов находили по величине ДЛП, которую измеряли с помощью компенсатора Берека, установленного на микроскопе МИН-8.

В процессе следующей после прокатки ориентационной вытяжки образцов записывали усилия вытяжки в зависимости от величины деформирования и рассчитывали напряжения вытяжки $\sigma_в$. Ориентацию проводили в интервале температур 20—90° через каждые 10°. Скорость вытяжки 500 %/мин.

Экспериментально установлено, что при прокатке происходит два типа деформаций: упругая обратимая и остаточная, необратимая при данной температуре. Если деформация сжатия не достигает 15%, то пленки не сохраняют остаточную деформацию, упруго сокращаются. Измеренные значения напряжения при деформации сжатия 15% оказались близкими к пределу текучести при сжатии. Таким образом, остаточное удлинение образцов пленки при прокатке, как и следовало ожидать, проявляется заметно лишь при таком зазоре между валками, который обеспечивает деформацию выше деформации, соответствующей пределу текучести. Сужение образцов при прокатке в наших условиях не наблюдалось, поэтому наиболее удобной характеристикой для оценки действия прокатки является $K_п$.

На рис. 1 и 2 представлены кривые, показывающие изменение некоторых механических свойств пленок ПЭТФ в зависимости от $K_п$. Характерной особенностью этих кривых является наличие экстремумов, соответствующих $K_п=1{,}2-1{,}4$, при этом минимальным значениям E и $\sigma_т$ соответствует максимальное значение $\varepsilon_р$ (рис. 1). Следовательно, пленка в результате прокатки становится более эластичной и ее деформационная способность значительно улучшается. Это можно проиллюстрировать следующими примерами. Если исходные пленки ПЭТФ при испытании на разрыв (скорость растяжения 100 мм/мин и температура 20°) либо хрупко разрушаются, либо вытягиваются с образованием множества микротрещин, создающими чередующуюся «серебристость» по всему образцу, то те же пленки с $K_п \geqslant 1{,}2$ оставались после испытания прозрачными, монолитными. Плотность пленок (рис. 2) имеет минимум в указанном интервале $K_п$. Это свидетельствует о том, что в результате прокатки при $K_п=1{,}15-1{,}4$ структура полимера оказывается наиболее «рыхлой».

Изменения в структуре полимера, вызванные прокаткой, изменяют не только механические свойства, но и другие характеристики полимера. Так, эффективная энергия активации сегментальной подвижности (рис. 2) имеет минимум, а количество тепла, выделяющегося при кристаллизации, максимум при $K_п=1{,}15-1{,}4$. В то же время максимум температуры кристаллизации уменьшается пропорционально увеличению $K_п$ с 148° для исходной пленки до 130° при $K_п=1{,}8$. Температура стеклования, рассчитанная по термограммам ДСК и по изменению тангенса угла диэлектрических потерь изменялась в результате прокатки незначительно, составляя 72±2°.

Необходимо заметить, что прокатка пленок приводит к сдвиговым деформациям полимера, и это отражается на величине ориентации цепей ПЭТФ.

Вплоть до $K_п=1{,}2$ двойное лучепреломление Δn (рис. 2) составляет лишь 5% от предельной величины Δn (Δn предельно ориентированной пленки ПЭТФ составляет 0,2). Определенный скачок Δn наблюдается в интервале $K_п=1{,}2-1{,}4$, но и в этом случае величина Δn составляет лишь 15% от предельной. Таким образом, можно говорить о каком-либо существенном проявлении ориентации при прокатке начиная лишь с величины $K_п>1{,}3$, которая хорошо коррелирует с началом увеличения плотности пленок. С существенным влиянием ориентационных процессов начиная с $K_п=1{,}3$ можно связать повышение $\sigma_т$, E, ΔU и снижение $\varepsilon_р$.

На основании совместного рассмотрения данных рис. 1 и 2 можно условно разделить процессы, протекающие при различных $K_п$, на три участка: 1,05—1,15; 1,15—1,4 и 1,4. При $K_п=1{,}05-1{,}15$ может происходить разрушение перенапряженных узлов флуктуационной сетки или даже

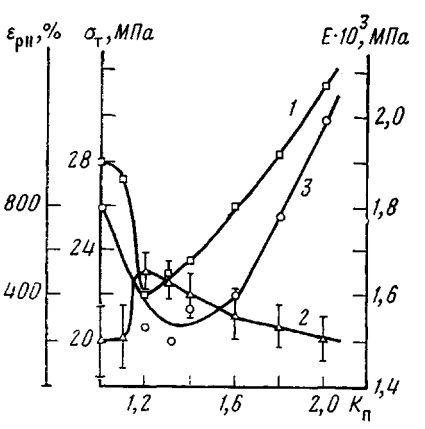

Рис. 1

Рис. 1. Изменение предела текучести при 65° (*1*), относительного удлинения при разрыве вдоль направления прокатки (*2*) и модуля упругости пленок ПЭТФ от $K_п$ (*3*)

Рис. 2. Изменение плотности (*1*), тепла, выделяющегося при кристаллизации (*2*), энергии активации сегментальной подвижности (*3*) и степени двулучепреломления от $K_п$ (*4*)

Рис. 3. Изменение напряжения вытяжки от температуры вытяжки прокатанных пленок ПЭТФ при $K_п$=1,2 (*1*) и 1,4 (*2*); *3* – пленка без прокатки

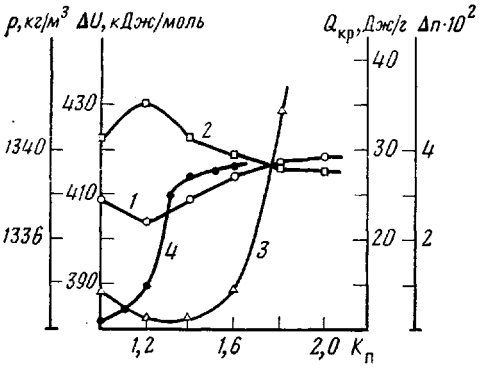

Рис. 2

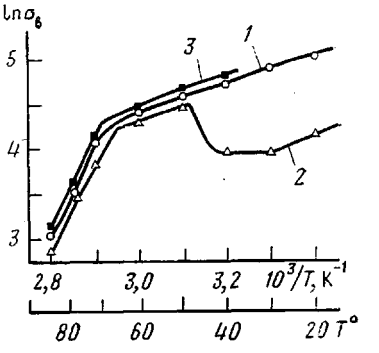

Рис. 3

перенапряженных участков макромолекул, т. е. снятие остаточных напряжений и залечивание микродефектов структуры. Но это происходит неравномерно по всему объему пленок, поскольку они отличаются по толщине на ~10% и толстые участки деформируются больше, чем тонкие, которые способны упруго сокращаться. Поэтому пленки с $K_п$=1,05–1,15 имеют свойства, близкие к свойствам исходной пленки (рис. 1 и 2).

При увеличении $K_п$ до 1,2–1,4 воздействие на структуру происходит более равномерно по всему объему пленки, и наряду с этим, по-видимому, происходит разрушение временных, наиболее слабых узлов зацепления флуктуационной сетки цепей ПЭТФ. Существование такой сетки в ПЭТФ, а также среднее расстояние между ее узлами, составляющее пять-семь звеньев, показано в работе [6].

После выхода пленки из зазора валков при $K_п$=1,2–1,4 структура остается несколько разрыхленной, с пониженной плотностью (рис. 2). Уменьшение плотности свидетельствует о возрастании свободного объема, что согласуется с работами [7–9]. В указанных работах предполагается, что переход через предел текучести становится возможным из-за увеличения свободного объема, который под действием приложенного усилия достигает величины, отвечающей переходу через T_c. В работе [10] также отмечено, что в условиях сжатия при переходе через предел текучести наблюдается возрастание относительного объема полимера.

На третьем участке ($K_п$>1,4) становится заметной ориентация макромолекул (рис. 2), происходящая за счет больших сдвиговых деформаций при прокатке. В этом случае флуктуационная сетка полимера испытывает значительные перестройки, связанные с ориентацией сегментов макромолекул. Плотность пленок возрастает.

Изменение структуры пленок ПЭТФ при прокатке влияет на характер последующей ориентационной вытяжки. Если исходные пленки ПЭТФ

при вытяжке ниже T_c деформируются через шейку с образованием сплошной серебристости (микротрещины), то прокатанные пленки с $K_п>1,2$ остаются прозрачными. По-видимому, в модифицированном прокаткой ПЭТФ микротрещины не образуются, поскольку прокатка пленок привела к снятию остаточных напряжений, увеличению свободного объема и эластичности материала. Измененная прокаткой структура пленок при последующей ориентационной вытяжке должна деформироваться с иными напряжениями. На рис. 3 представлены кривые зависимости $\ln \sigma_в$ от $1/T$, угол наклона которых характеризует энергию активации процесса деформирования. Физический смысл энергии активации подобных процессов детально описан в работе [6]. Пленки без прокатки (рис. 3, кривая *3*) вытягиваются в различных температурных интервалах по-разному. Прямолинейный участок в интервале температур 20—70° соответствует вынуждено-эластической деформации, >70° — высокоэластичности, гомогенной деформации. Образцы пленки с $K_п=1,2$, в этих же температурных интервалах деформируются аналогично, но с меньшими напряжениями вытяжки (рис. 3, кривая *1*).

Для образцов с $K_п=1,4$ эта зависимость более сложная. Вплоть до 50° происходит гомогенное деформирование образцов, начиная с 50° образцы деформируются через шейку, а с 70° снова гомогенное деформирование. Отметим, что переход от температуры 40 до 50° сопровождается резким скачком увеличения напряжения вытяжки для пленок с $K_п=1,4$ (рис. 3, кривая *2*).

Таким образом, гомогенная без образования шейки деформация пленок с $K_п=1,4$ в температурной области намного ниже температуры структурного стеклования является новым фактом, ранее неописанным в литературе.

По-видимому, для образцов пленки ПЭТФ с $K_п=1,2$ сдвиговые деформации при прокатке еще не столь значительны, чтобы разрушить большое количество узлов флуктуационной сетки. Поэтому вытяжка таких образцов до T_c происходит через шейку, но уже без образования серебристости, что является существенным отличием от характера деформирования непрокатанных образцов пленок ПЭТФ.

У пленок с $K_п=1,4$ за счет больших сдвиговых деформаций при прокатке происходит перестройка флуктуационной сетки, связанная с разрушением большего количества узлов, уменьшением «густоты» сетки, т. е. с увеличением свободного объема. Последующая вытяжка таких пленок происходит гомогенно, с плавным уменьшением толщины, вплоть до 45—50°.

При 50° (прогревание в установке для вытяжки составляло 2—3 мин) резкое увеличение $\sigma_в$ ($\ln \sigma_в$ (рис. 3)) и изменение характера деформирования от гомогенного к гетерогенному можно объяснить лишь восстановлением узлов флуктуационной сетки за счет релаксационных процессов, хотя и в этом случае серебристости не образуется, несмотря на температуру, лежащую ниже T_c.

Необходимо отметить, что при прогревании образцов до температуры вытяжки их геометрические размеры фиксировали зажимами установки и усадка была исключена.

Таким образом, на примере данных рис. 3 хорошо видно влияние прокатки на последующее деформирование при вытяжке пленок ПЭТФ за счет уменьшения густоты флуктуационной сетки и способность последней к восстановлению при нагревании. Аналогично высоким температурам прогревания на процесс последующей ориентационной вытяжки прокатанных пленок действует и время нахождения при комнатной температуре после прокатки до момента последующей вытяжки. Так, через 1—2 сут (при 20°) после прокатки образцы с $K_п=1,4$ уже вытягиваются через шейку во всем интервале температур до T_c. Через 5—7 сут образцы с $K_п=1,6$ также начинают вытягиваться гетерогенно.

При нагревании прокатанных образцов в свободном состоянии при 150° в течение 3 мин они полностью восстанавливают свои геометрические размеры — происходит полная усадка.

Но наряду с обратимостью флуктуационной сетки можно говорить о том, что снятие внутренних напряжений, залечивание микродефектов является процессом необратимым. Во всех случаях прокатанные пленки с $K_п \geqslant 1{,}2$ при вытяжке при температурах ниже T_c даже через 1 год после прокатки не образовывали серебристости. Проведенные исследования влияния прокатки на структуру и свойства пленок ПЭТФ позволяют сделать еще один вывод. В области оптимальных значений $K_п = 1{,}2-1{,}4$, когда произошло значительное «разрыхление» структуры, пленка должна иметь повышенную способность к ориентационной вытяжке, т. е. образцы с $K_п = 1{,}2-1{,}4$ после вытяжки ниже T_c должны иметь максимальную степень ориентации цепей макромолекул. Действительно, пленки ориентированные вытяжкой, сразу после прокатки с $K_п = 1{,}2-1{,}4$ при 65° и скорости вытяжки 500 %/мин до суммарной степени вытяжки, равной пяти, имеют механические показатели в 1,5 раза выше, чем вытянутые в тех же условиях и до той же кратности, но без прокатки.

Таким образом, деформирование пленок ПЭТФ прокаткой при температурах ниже T_c приводит к значительной модификации их структуры. Модифицирующее действие прокатки существенно улучшает способность пленок к созданию высокоориентированной структуры при последующей ориентационной вытяжке.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Каган Д. Ф., Тюлина Р. М., Власов С. В.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 712.
2. *Rudin A., Ichreiber H. P.* Polymer Engng Sci., 1983, v. 23, № 8, p. 422.
3. *Кулезнев В. Н., Власов С. В., Павлов В. В.* Пласт. массы, 1984, № 1, с. 31.
4. Пат. 4120931 (США).— Опубл. в РЖХим, 1978.
5. *Kaito A., Nakagama K., Kanatsuma H.* J. Appl. Polymer Sci., 1984, v. 28, № 3, p. 1207.
6. *Власов С. В., Кулезнев В. Н.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2357.
7. *Андрианова Г. П., Каргин В. А.* Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 1, с. 3.
8. *Bryant J. M.* Text. Res. J., 1961, v. 31, p. 399.
9. *Litt W., Koch P.* J. Polymer Sci. B, 1967, v. 5, № 5, p. 251.
10. *Whitney W., Aucherus R. D.* J. Polymer Sci. C, 1967, v. 16, № 16, p. 2981.

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

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 16.XI.1984

STRUCTURAL CHANGES OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILMS UNDER THE ACTION OF ROLLING

Pavlov V. V., Vlasov S. V., Kuleznev V. N., Gerasimov V. I., Ivanov M. V.

Summary

The influence of small compression and shear deformations during rolling on properties and structural changes of PETP films has been studied. The modifying rolling effect is shown to result in the change of the character of subsequent deformation of films below T_g. In particular below 50° the rolled films are strained without formation of the neck and «silvery».