

УДК 541.64:539.2

МЕХАНИЗМ ПОПЕРЕЧНОЙ ОРИЕНТАЦИИ АНИЗОТРОПНОЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОЙ ПЛЕНКИ

Власов С. В., Боков А. В., Кулезиев В. Н., Фомичев В. В.

Рассмотрен механизм ориентации анизотропной ПЭТФ-пленки в поперечном направлении. Доля сегментов, ориентируемых в поперечном направлении, равна сумме долей сегментов переориентируемых из нормального и продольного направлений, причем основной «вклад» вносят сегменты, расположенные перпендикулярно плоскости пленки. Установлены критические величины удлинения при поперечной вытяжке, выше которых начинается разрушение узлов флюктуационной сетки. Проведена оценка густоты флюктуационной сетки, существующей к моменту начала разрушения. Предельно возможные (расчетные) значения кратности вытяжки составляют в продольном направлении 8,0, в поперечном 7,5.

Одним из самых распространенных способов получения двухосноориентированных пленок, в частности из ПЭТФ, является двухстадийная последовательная ориентация изотропной пленки вначале в одном (например, продольном), а затем в поперечном направлении. Если процессы и механизм одноосной ориентации достаточно хорошо описаны в литературе [1–4], то процессы, происходящие на этапе поперечной ориентации, к настоящему времени изучены мало, а литературные источники весьма редки и малочисленны [5, 6]. Известно лишь, что чем больше степень продольной ориентации пленок, тем хуже они ориентируются в поперечном направлении. Максимальная скорость поперечной вытяжки таких пленок очень мала, поскольку при больших скоростях пленка разрушается. Существует предельная величина кратности продольной вытяжки, выше которой макромолекулы вообще не способны к поперечной ориентации. В работе [7] указывается, что если распрямлены >50% всех сегментов полимера в одном направлении, поперечная ориентация вообще невозможна даже при очень малых скоростях деформирования.

Задача настоящей работы — изучение механизма поперечной ориентации продольно вытянутых пленок ПЭТФ и количественная оценка глубины происходящих при этом молекулярных перестроек, а также установление предельных величин продольной и поперечной ориентации.

Объектом исследования служила аморфная, изотропная ПЭТФ-пленка толщиной 60 мкм, первоначально ориентированная в направлении экструзии до кратностей продольной вытяжки 1,0–5,25 при 85° и скорости растяжения 1000 %/мин. Пленку подвергали поперечной вытяжке до предельных (предразрывных) удлинений при 80–120° и скорости растяжения 300 %/мин. Поперечную ориентацию образцов проводили на лабораторной ориентационной установке в условиях, исключающих продольную усадку. В указанном температурном интервале пленки деформировались без образования шейки. Степень кристалличности пленок (по данным рентгеноструктурного анализа) составляла 5–15%.

Для исследования молекулярной ориентации в анизотропных ПЭТФ-пленках на различных этапах поперечной деформации применяли метод поляризационной ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 при нормальном и наклонном падении луча к поверхности образца. За молекулярной ориентацией следили по полосам 973 и 1042 см⁻¹, связанным с поглощением соответственно транс- и гош-изометров макромолекулы ПЭТФ [6], полосе 875 см⁻¹, чувствительной к ориентации бензольного кольца [8], а также полосе 795 см⁻¹, необходимой для расчета количества транс- и гош-изомеров [9]. В пространственной системе координат образец пленки рассматривался следующим образом: ось *y* — соответствовала направлению продольной ориентации, ось *x* — поперечной ориентации, ось *z* — ориентации по нормали к плоскости пленки.

Относительное количество условных сегментов, имеющих преимущественное направление вдоль осей x , y , z рассчитывали по методике [6] следующим образом:

$$m_x = \frac{R_{xy}}{R_{xy} + R_{zy} + 1}, \quad m_y = \frac{m_x}{R_{xy}}, \quad m_z = \frac{R_{zy}m_x}{R_{xy}},$$

где R – дихроичное отношение.

Количество *транс*- и *гош*-изомеров, а также пространственное расположение бензольных колец оценивали согласно работе [9] по отношению оптических плотностей: A_0^{973}/A_0^{795} (доля *транс*-изомеров); A_0^{1042}/A_0^{795} (доля *гош*-изомеров); A_2^{875}/A_0^{875} (параметр плоскостной ориентации бензольных колец). Степень ориентации определяли как угол между средним направлением ориентированных сегментов и соответствующей осью $\sin^2 \varphi_x$, $\sin^2 \varphi_y$, $\sin^2 \varphi_z$ и рассчитывали по выведенным в работе [10] уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{k_x - (k_z + k_y)/2}{k_x + k_y + k_z} &= \left(1 - \frac{3}{2} \frac{\sin^2 \varphi_x}{\sin^2 \varphi_z}\right) \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \alpha\right) \\ \frac{k_y - (k_z + k_x)/2}{k_x + k_y + k_z} &= \left(1 - \frac{3}{2} \frac{\sin^2 \varphi_y}{\sin^2 \varphi_z}\right) \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \alpha\right) \\ \frac{k_z - (k_y + k_x)/2}{k_x + k_y + k_z} &= \left(1 - \frac{3}{2} \frac{\sin^2 \varphi_z}{\sin^2 \varphi_x}\right) \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \alpha\right), \end{aligned}$$

где k – экстинкция поглощающих осцилляторов; α – угол между осью сегмента макромолекулы и направлением изменения дипольного момента. Для полосы 875 см^{-1} $\alpha = 90^\circ$, для полос 973 и 1042 см^{-1} $\alpha \leq 45^\circ$ [9].

Напряжение вытяжки рассчитывали на истинное сечение пленок, деформирующихся гомогенно без образования шейки. На основании анализа данных по напряжениям с поперечной вытяжкой для различных температур были определены энергия активации ΔE и энтропия ΔS процесса. Методика определения этих величин для случая одноосной ориентации подробно рассмотрена в работе [11].

Плотность пленок оценивали методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69.

Наиболее типичное изменение относительного количества условных сегментов m в трех направлениях и степени ориентации $\sin^2 \varphi$ в зависимости от кратности поперечной вытяжки λ_x показано на рис. 1 и 2. Отметим, что для *гош*-изомеров (полоса 1042 см^{-1}) характер изменения m аналогичен представленному на рис. 1 (кривые 1–3) для *транс*-изомеров (973 см^{-1}), но не столь ярко выражен. Это, очевидно, связано с происходящим при увеличении λ_x переходом *гош*-формы молекул в *транс*-форму. Характер изменения кривых 4 и 5 (рис. 1) свидетельствует о том, что увеличение доли *транс*-изомеров приблизительно эквивалентно уменьшению доли *гош*-изомеров в образцах в процессе вытяжки. Из данных рис. 1 можно заключить, что по мере роста количества условных сегментов m_x одновременно снижается количество сегментов m_z и в меньшей степени сегментов m_y . Изменение степени ориентации $\sin^2 \varphi$ (рис. 2, кривые 1–3) соответствует изменению m : средние углы между направлением сегментов и осями z и y увеличиваются, а угол с осью x уменьшается. Таким образом, на второй стадии вытяжки происходит одновременно увеличение количества сегментов, ориентированных в направлении x , и степени их ориентации.

Проанализируем изменение m_x , m_y , m_z в зависимости от λ_x для пленок с различной исходной кратностью вытяжки λ_y . Для этого рассчитаем изменение относительного количества сегментов в направлениях x , y , z при увеличении λ_x как $\Delta m = m_i - m$ (m_i – количество сегментов в одноосно-ориентированном образце, т. е. при $\lambda_x = 1,0$; m – количество сегментов при различных значениях λ_x). Зависимости Δm от λ_x для пленок с различными λ_y представлены на рис. 3. Оказалось, что в пределах ошибки эксперимента эти зависимости являются прямолинейными. Если же суммировать Δm_y и Δm_z для одних и тех же значений λ_x , сумма $\Delta m_y + \Delta m_z$ практически совпадает с величиной Δm_x , т. е.

$$\Delta m_x \approx \Delta m_z + \Delta m_y \quad (1)$$

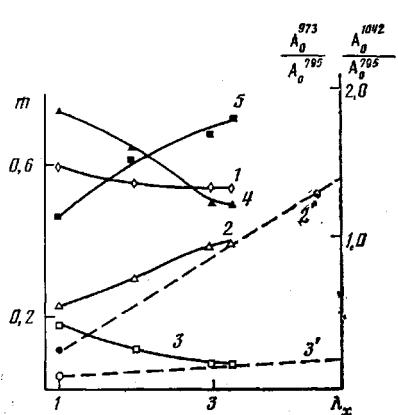


Рис. 1

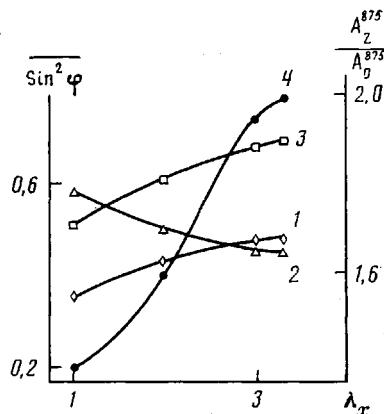


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительного количества сегментов в продольном (y), поперечном (x) и нормальной плоскости пленки (z), направлений транс-изомеров m_y (1), m_x (2), m_z (3) и общего содержания гош- (4) изомеров (A_0^{1042}/A_0^{795}) и транс- (5) изомеров (A_0^{973}/A_0^{795}) от кратности поперечной вытяжки λ_x . Пленка с исходной $\lambda_y=2,8$. $2'$ и $3'$ – предельные значения m_x и m_z соответственно для пленок с различной λ_y . Температура вытяжки 80°

Рис. 2. Зависимость $\overline{\sin^2 \varphi_y}$ (1), $\overline{\sin^2 \varphi_x}$ (2), $\overline{\sin^2 \varphi_z}$ (3) и параметра плоскостной ориентации A_z/A_0 (4) от λ_x . Пленки с исходной $\lambda_y=2,8$; температура вытяжки 80°

Из рис. 3 видно, что прямая 2 (Δm_x) проходит над прямой 3 (Δm_y). Это указывает на то, что основной «вклад» в увеличение количества сегментов m_x при поперечной вытяжке дают сегменты, первоначально ориентированные по нормали к поверхности пленки (сегменты m_z), и в меньшей степени сегменты m_y . За счет переориентации сегментов m_z и m_y в направление x увеличивается количество поперечно ориентированных сегментов m_x и возрастает степень их ориентации вдоль оси x (рис. 2, кривая 2). Установлено [12], что при этом прочность пленок растет в поперечном направлении и лишь незначительно снижается в направлении первоначальной ориентации. Параметр плоскостной ориентации A_z/A_0 (полоса 875 см^{-1}) резко увеличивается с ростом λ_x (рис. 2, кривая 4), что свидетельствует о преимущественном расположении бензольных колец в плоскости ориентации двухосновывянутой пленки.

На рис. 4 дано изменение логарифма напряжения поперечной вытяжки $\ln \sigma$ от обратной температуры $1/T$ при разных λ_x . Можно заметить, что большая часть прямых рис. 4 параллельна друг другу, а это дает возможность по методике [11, 13] оценить ряд термодинамических параметров высокоэластического деформирования, рассматривая анизотропный полимер как физическую флуктуационную сетку. Угол наклона зависимости $\ln \sigma - 1/T$ показывает величину кажущейся энергии активации ΔE процесса вытяжки. Установлено [13], что чем выше значения λ_y исходных пленок, тем меньше значение ΔE . Пленки в меньшей степени изменяют σ при тех же интервалах температур вытягивания; количество кинетических единиц, способных к ориентации в поперечном направлении, тем меньше, чем выше λ_y .

Рассматривая данные рис. 4 с позиций законов высокоэластической деформации сетчатых полимеров, можно рассчитать величину энтропийного фактора ΔS как $\Delta S/R = \ln \sigma$ при $1/T = 0$. Принимаем допущение, что $\Delta S \rightarrow 0$ для σ , равного пределу текучести, что соответствует $\lambda_x \approx 1,1$ (рис. 4 прямая 1). В этом случае можно оценить относительное изменение ΔS для других прямых рис. 4, соответствующих различным λ_x при условии их параллельности ($\Delta E = \text{const}$). Изменение ΔS от λ_x (в нормированной форме) представлено на рис. 5. Как видно, прямолинейная зависимость ΔS от нормированной λ_x сохраняется до $\lambda_x \leq 3,0$, а далее отклоняется. Этого отклонения не произойдет, если будет соблюдаться условие парал-

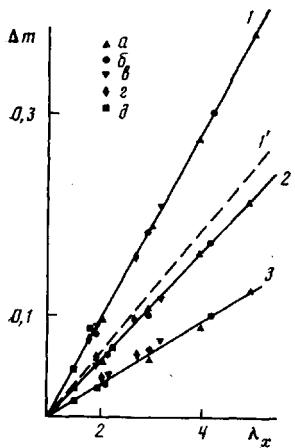


Рис. 3

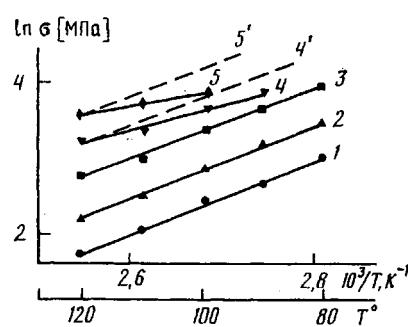


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость изменения относительного количества сегментов транс-изомеров Δm_x (1), Δm_z (2), Δm_y (3) и гош-изомеров Δm_x (1') от λ_x . λ_y 1,0 (а); 2,1 (б); 2,8 (с); 3,5 (д) и 4,1 (е)

Рис. 4. Зависимость напряжения σ поперечной вытяжки от температуры. Пленка с исходной $\lambda_y=2,8$. $\lambda_x=1,2$ (1); 2,0 (2); 3,0 (3); 3,5 (4); 4 (5). Штриховые линии 4' и 5' – пояснения в тексте

лельности ($\Delta E=\text{const}$) прямых, соответствующих $\lambda_x > 3,0$ (рис. 4, прямые 4', 5'). Тогда поперечная вытяжка ($T=80-100^\circ$) при $\lambda_x > 3$ должна проходить при больших напряжениях $\ln \sigma$. Если принять для расчетов ΔS завышенные величины σ , экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую (рис. 5). Одной из наиболее вероятных причин различия экспериментальных и расчетных значений $\ln \sigma$, укладывающихся на прямые 4', 5' (рис. 4), может быть постепенное разрушение физических узлов флюктуационной сетки в процессе деформирования, начиная с некой минимальной или критической λ_x^* .

Деформация флюктуационной сетки с постепенно разрушающимися узлами сопровождается уменьшением темпа нарастания напряжений. Последующая деформация ведет к разрушению все более прочных узлов; их общее количество непрерывно уменьшается, что и приводит в итоге к разрыву образца полимера. Чем ниже температура вытяжки, тем в большей степени идут процессы разрушения узлов и тем в большей мере действительные значения σ отличаются от ожидаемых, рассчитанных исходя из условия $\Delta E=\text{const}$ (рис. 4, прямые 4', 5').

Отношение $R\left(\lambda_x^2 + \frac{1}{\lambda_x^2} - 2\right) / (-2\Delta S)$ позволяет оценить условную

густоту (или частоту узлов) флюктуационной сетки, измеряемую числом N свободносочлененных звеньев между узлами [11]. В таблице пред-

Величины частоты флюктуационной сетки N ПЭТФ-пленки ($\lambda_y=2,8$), вытянутой в поперечном направлении при разных температурах и в различных интервалах λ_x

Кратность поперечной вытяжки λ_x	Температура поперечной вытяжки, °C	Густота флюктуационной сетки N	Кратность поперечной вытяжки λ_x	Температура поперечной вытяжки, °C	Густота флюктуационной сетки N
1-2,5 *	80	3,5	3,0-3,5	90	5,5
1-2,8 *	90	3,5	3,0-4,0	100	5,0
1-3,0 *	100	3,5	3,2-4,0	110	4,7
1-3,2 *	110	3,5	3,5-4,0	120	3,8
1-3,5 *	120	3,5			

* Критическая величина λ_x .

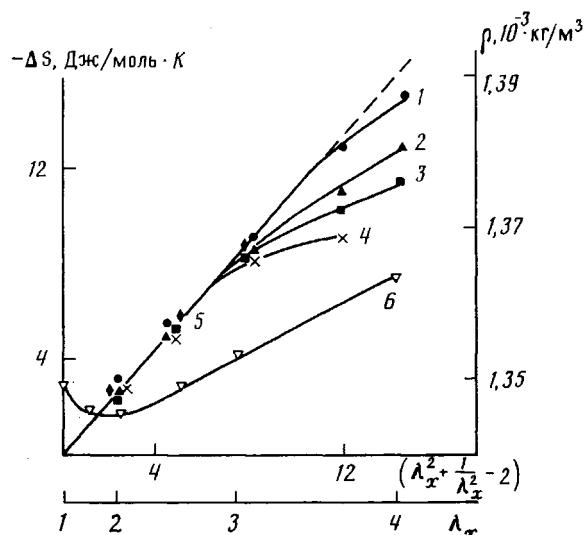


Рис. 5. Зависимость изменения энтропии $-\Delta S$ (1–5) и плотности пленок ρ (6) от кратности поперечной вытяжки $(\lambda_x^2 + 1/\lambda_x^2 - 2)$ для пленки с $\lambda_y = 2,8$, ориентированной в поперечном направлении при 120° (1), 110° (2), 100° (3, 6), 90° (4) и 80° (5)

ставлены величины N для различных λ_x и температур вытяжки при поперечной ориентации пленки с $\lambda_y = 2,8$. Как следует из таблицы, N возрастает тем существеннее, чем ниже температура вытяжки при $\lambda_x \geq \lambda_x^*$. При высоких температурах λ_x^* значительно больше, чем при низких, что связано с подвижностью сегментов: при нагревании пленок до 110 – 120° до вытяжки происходит разрушение слабых узлов под действием тепловой энергии. Общее количество узлов уменьшается, а оставшиеся имеют более прочные связи. Если такие узлы и разрушаются при дальнейшей вытяжке, то при довольно больших λ_x^* , либо одновременно разрушается весь образец.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что при поперечной ориентации анизотропных ПЭТФ-пленок вначале происходит высокоэластическая деформация исходной сетки полимера. По достижении некоторого критического значения λ_x^* (для пленок с $\lambda_y = 2,8 \lambda_x^*$ зависит от температуры, как это представлено в таблице) начинают развиваться процессы постепенного и все возрастающего разрушения временных физических узлов пленок одноосноориентированной структуры, что приводит к увеличению длины условного сегмента в направлении поперечной вытяжки.

Сложные молекулярные перестройки, происходящие при двухосной последовательной ориентации пленок, сопровождаются значительным изменением их плотности, которая имеет сложную зависимость от λ_x (рис. 5, кривая 6). В литературе [14, 15] отмечался факт уменьшения плотности полимера на начальных этапах деформирования, особенно при температурах вытяжки ниже температуры структурного стеклования. Как оказалось, то же происходит и при поперечной ориентации анизотропных ПЭТФ-пленок. Отметим, что минимум плотности соответствует степени вытяжки $\lambda_x \approx 1,2$ – $1,4$, после чего плотность резко возрастает. Как видно из рис. 5 (кривая 1), пониженное значение плотности сохраняется вплоть до $\lambda_x \approx 2,5$, и лишь после этого она начинает расти.

Данные рентгеноструктурного анализа не указывают на то, что возрастание ρ связано только с ориентационной кристаллизацией: степень кристалличности пленок с $\lambda_x \approx 4$ увеличивается весьма незначительно по сравнению с исходными (с $\lambda_x = 1$).

По-видимому, макродефекты и разрыхление структуры, образующиеся на первых этапах вытяжки (до $\lambda_x \approx 2$ – $2,5$), в дальнейшем начинают «зачечиваться», происходит механическое «схлопывание» створок микротре-

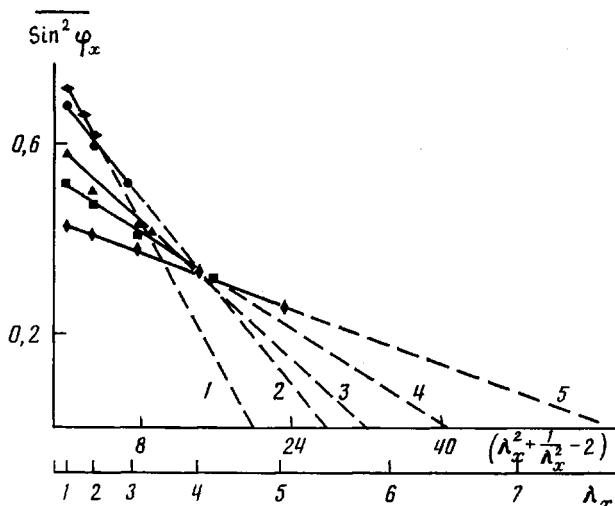


Рис. 6. Зависимость $\sin^2 \varphi_x$ от $(\lambda_x^2 + 1/\lambda_x^2 - 2)$ для пленок с $\lambda_y = 4,1$ (1);
3,5 (2); 2,8 (3); 2,1 (4); 1 (5). Температура поперечной вытяжки 80°

щин, и структура уплотняется даже при отсутствии дополнительной кристаллизации.

Завершая анализ процесса поперечной ориентации анизотропных ПЭТФ-пленок, необходимо остановиться на потенциальных возможностях их вытяжки и достижения оптимального уровня механических свойств. В процессе проведения экспериментов были получены данные, аналогичные рис. 1, для пленок с λ_y от 1 до 4,5. Поперечная вытяжка сначала велась до разрыва пленки, и при этом фиксировалась λ_x . Далее все последующие пленки вытягивались до величин λ_x , несколько меньших, чем разрывные. После этого в пленках определяли величины m_x и m_z .

На рис. 1 они изображены штриховыми линиями 2' и 3' (точки на график не перенесены). Экстраполяция прямых 2' и 3' к оси m позволила определить $m_x = 0,1$ и $m_z = 0,05$ для $\lambda_x = 1$, т. е. пленка (одноосноориентированная) с таким потенциальным запасом «свободных сегментов» направлений z и x не должна вытягиваться в поперечном направлении — она будет разрываться при любых условиях вытяжки. Экспериментально установлено, что подобным запасом сегментов m_x и m_z обладает пленка ПЭТФ с $\lambda_y = 7-8$ и ни при каких условиях она не вытягивается в поперечном направлении (даже при очень малых скоростях вытяжки $\leq 1\%/\text{мин}$). Такая пленка склонна к самопроизвольной фибрillизации на продольные волокна.

В свою очередь величина предельной поперечной вытяжки тоже зависит от λ_y . Чем больше исходная анизотропия (или λ_y), тем до меньших предельных величин λ_x удается растянуть пленку. В работе сделана попытка найти взаимосвязь предельных λ_y с λ_x . Зависимость $\sin^2 \varphi_x$ от координаты $(\lambda_x^2 + 1/\lambda_x^2 - 2)$ для образцов с различной λ_y оказалась очень

близкой к прямой (рис. 6), что дало возможность ее экстраполировать к значению $\sin^2 \varphi_x = 0$, т. е. к предельной степени ориентации в x -направлении. Исходя из данных рис. 6, можно определить предельные значения λ_x для пленок с различными λ_y . Зависимость λ_x от λ_y (здесь не показана) представляет собой прямую линию обратной пропорциональности с координатами $\lambda_y = 1$, $\lambda_x = 7,5$ и $\lambda_y = 1$, $\lambda_x = 1$, $\lambda_y = 8,0$ соответственно. Экспериментальные значения λ_x и λ_y , полученные в настоящей работе, а также взятые из литературных источников и относящиеся к работе на промышленных агрегатах, располагаются внутри данной области и значительно ниже соответствующих расчетных величин λ_x и λ_y . Это означает, что потенциальные возможности двухосной постадийной ориентации ПЭТФ-пленок традици-

онными способами реализуются далеко не в полной мере. Если учесть, что образцы пленок, ориентируемые в нашем случае, имели прочность в обоих направлениях в среднем в пределах 170–200 МПа, то приближение к предельным величинам λ_x и λ_y (далеко не полное!) дает почти двукратное увеличение прочности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов Ю. Н., Мурзинов А. В., Орлов А. В., Сталевич А. М. // Пласт. массы. 1976. № 4. С. 38.
2. Власов С. В., Сагалаев Г. В., Самарина Л. Д. // Механизация и автоматизация производства. 1972. № 10. С. 5.
3. Padibjo S. R., Ward I. M. // Polymer. 1983. V. 24. № 9. P. 1103.
4. Brown D. J. // Polymer Communns. 1985. V. 26. № 10. P. 42.
5. Лернер А. Б., Власов С. В., Гдалин С. И., Сагалаев Г. В., Семенов В. Г. // Пласт. массы. 1979. № 6. С. 35.
6. Савицкая А. Н., Клименко И. Б., Сталевич А. М., Мурзинов А. В. // Пласт. массы. 1979. № 1. С. 22.
7. Захариадес А. Е., Мид В. Т., Портгер Р. С. // Сверхвысокомодульные полимеры/ Под ред. Чиферри А., Уорда И. Л., 1983. С. 68.
8. Jarvist D. A., Hutchinson I. J., Bower D. I., Ward I. M. // Polymer. 1980. V. 21. № 1. P. 41.
9. Schmidt P. G. // J. Polymer Sci. A. 1963. V. 1. № 3. P. 1271.
10. Новак И. И., Веттегренъ В. И. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 4. С. 706.
11. Власов С. В., Кулезнэв В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2357.
12. Сагалаев Г. В., Власов С. В., Андрианова Н. В. // Пласт. массы, 1968. № 3. С. 47.
13. Власов С. В., Кулезнэв В. Н., Марков А. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2143.
14. Каган Д. Ф., Тюлина Р. М., Власов С. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19, № 4. С. 712.
15. Павлов В. В., Власов С. В., Кулезнэв В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1609.

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

Поступила в редакцию
7.V.1987

MECHANISM OF THE LATERAL ORIENTATION OF THE ANISOTROPIC POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILM

Vlasov S. V., Bokov A. V., Kuleznev V. N., Fomichev V. V.

Summary

The mechanism of orientation of the anisotropic PETP film in the lateral direction is discussed. The fraction of segments oriented in the lateral direction is equal to the sum of fractions of segments reoriented from normal and longitudinal directions with main contribution of segments disposed perpendicularly to the film plane. The critical values of elongation in the lateral stretching are determined above which the fracture of the fluctuation network point begins. The density of the fluctuation network existing before the fracture beginning has been evaluated. The limit possible (calculated) values of stretching degree are equal to 8.0 in the longitudinal and to 7.5 in the lateral directions.