

УДК 541.64:539.3:547 (313.2+39)

**ИЗУЧЕНИЕ ОДНООСНОЙ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ
СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ДЕФОРМАЦИИ**

**Якунин А. Н., Озерин А. Н., Иванчева Н. И., Смольянова О. В.,
Ребров А. В., Спевак Л. Л., Иванчев С. С., Щирец В. С.,
Бакеев Н. Ф.**

Предельная эффективная кратность одноосной ориентационной вытяжки сополимера этилена с акриловой кислотой достигается в том случае, когда деформация носит явно выраженный неоднородный характер и сопровождается изменениями как микрофибриллярной, так и микропористой структур. Зависимости предельной кратности вытяжки и продольного размера кристаллитов в предельно вытянутых образцах от температуры растяжения в области 20–125° носят экстремальный характер с максимумом при ~80°.

Одним из известных к настоящему времени способов получения высокомодульных и высокопрочных пленок и волокон из гибкоцепных кристаллизующихся полимеров является одноосная ориентационная вытяжка материала в твердом состоянии ниже его температуры плавления. Для ПЭ установлено [1, 2], что независимо от способа приготовления исходного для растяжения образца модуль упругости одноосно ориентированного материала является однозначной функцией кратности ориентационной вытяжки λ . Следовательно, достижение максимальной кратности вытяжки – необходимое условие получения высоких механических характеристик одноосно ориентированных образцов. Высокие значения λ реализуются в процессе ориентационной вытяжки не при всех температурах, а, как правило, в ограниченной области. Так, в работе [1] оптимальной для получения максимального значения λ температурой растяжения ПЭ со средней ММ являлась температура ~75°. Необходимо отметить, что даже для ПЭ процессы, обусловливающие максимальное деформирование материала, изучены недостаточно полно.

В данной работе исследовано влияние температуры растяжения T_p на деформацию и структурные параметры сополимера этилена с акриловой кислотой (ЭАК), содержащего небольшое количество (0,3 мол. %) второго сомономера.

Выбор ЭАК для исследования обусловлен следующими причинами. Небольшое содержание полярного сомономера не оказывает существенного влияния на основные физико-механические свойства базовой марки ПЭ, поэтому закономерности деформирования сополимера могут быть перенесены на гомополимер. Но такого содержания сомономера достаточно для значительного увеличения адгезионной способности сополимера по сравнению с ПЭ [3, 4], что делает его перспективным для использования в качестве армирующего материала в композициях. Поэтому изучение деформируемости сополимера представляет самостоятельный интерес.

Исследовали ЭАК, синтезированный на каталитической системе $Al(C_2H_5)_2Cl + VO(OEt_2)_3$ [5]. Содержание АК в сополимере оценивали методом ИК-спектроскопии по полосам поглощения карбонильных групп в области 1500–1750 cm^{-1} . Индекс текучести расплава сополимера составлял 0,21 г/10 мин. Изотропные пленки сополимера получали прессованием при 175° и давлении 15 МПа с последующим охлаждением в воде со льдом. Ориентированные образцы готовили одноосным растяжением на воздухе изотропных лопаточек с размерами рабочей части $10 \times 5 \times 1$ мм и $5 \times 2 \times 1$ мм при T_p в диапазоне 20–125°. Скорость движения зажима 13 мм/мин. Образцы характеризовали значениями λ , которые определяли по меткам, нанесенным на образец. Деформационные кривые регистрировали на динамометре «Инстрон 1122».

Рентгенодифрактометрические измерения в больших и малых углах дифракции

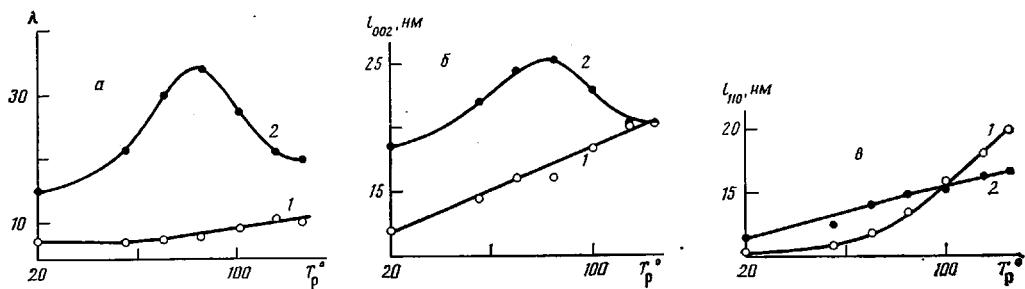


Рис. 1. Зависимости кратности ориентационной вытяжки λ (а), продольных размеров кристаллитов l_{002} (б) и поперечных размеров кристаллитов l_{110} (в) от температуры растяжения T_p для образцов СП1 (1) и СП2 (2)

проводили с помощью автоматизированной системы сбора и обработки рентгенографических данных [6]. Эффективные размеры кристаллитов l_{002} в продольном (в направлении вытяжки) и поперечном (l_{110}) направлениях рассчитывали из интегральной полуширины соответствующих кристаллографических рефлексов с учетом их инструментального уширения. Фоторентгенограммы в больших углах дифракции регистрировали в плоскокассетной камере на $\text{Cu} K\alpha$ -излучении с Ni-фильтром. Малоугловые фоторентгенограммы получали в камере с точечной коллимацией и разрешением 100 нм, используя генератор GX-13 с вращающимся медным аподом. Все фоторентгенограммы снимали при комнатной температуре.

Исследовали ориентированные образцы двух типов: сополимеры, ориентированные «в шейке» (СП1) и предельно вытянутые (СП2) при различных T_p (СП1- T_p и СП2- T_p соответственно). Для получения образцов типа СП2 в зажимы для растяжения вставляли одновременно три лопаточки. Растяжение прекращали после разрыва двух из них, а оставшийся образец считали вытянутым предельно.

На рис. 1, а показана зависимость кратности ориентационной вытяжки λ от T_p для образцов типа СП1 и СП2. Видно, что кратность вытяжки «в шейке» слабо зависит от T_p , в то время как зависимость предельно достижимых значений λ имеет хорошо выраженный максимум в области $T_p=80^\circ$. Для того чтобы объяснить экстремальный характер зависимости λ от T_p для СП2, были проанализированы малоугловые фоторентгенограммы ориентированных образцов.

На рис. 2, в представлена малоугловая фоторентгенограмма образца СП1-85, на рис. 2, г — СП2-85. Фоторентгенограмма СП1-85 показывает наличие в образце рассеивающих структурных элементов двух типов. Элементами первого типа являются некогерентно рассеивающие вытянутые в направлении растяжения микропоры, рассеяние от которых формирует центральное диффузное рассеяние асимметричной эллипсоидальной формы. Оценки размеров пор по фоторентгенограмме дают значения 40 нм в продольном и 20 нм в поперечном направлениях. Второй тип структурных элементов отвечает микрофибрillлярной структуре с большим периодом 23 нм и диаметром фибрилл 20 нм, рассеяние от которой имеет вид меридионального штрихового рефлекса. Появление микропор в ориентированном образце свидетельствует о неоднородном характере деформации материала в процессе ориентационной вытяжки, а микрофибрillлы являются основной морфологической формой организации материала в одноосно ориентированных образцах.

На фоторентгенограмме предельно вытянутого образца СП2-85 рассеяние от микрофибрillлярной структуры исчезает практически полностью, а центральное диффузное рассеяние указывает на сохранение некоторого количества пор с размерами, характерными для СП1-85, и трансформацию остальных пор (или возникновение новых) в более вытянутые образования с размерами 120 нм в продольном и 8 нм в поперечном направлениях. Отметим, что относительное увеличение продольных размеров пор в ~ 3 раза при переходе от СП1-85 к СП2-85 хорошо согласуется с относительным увеличением кратности вытяжки λ для тех же образцов (рис. 1, а).

Фоторентгенограммы образцов СП1-20 (рис. 2, а) и СП2-20 (рис. 2, б), полученных на холода, как и образцов СП1-115 (рис. 2, д) и СП2-115 (рис. 2, е), полученных горячей вытяжкой, качественно похожи на фото-

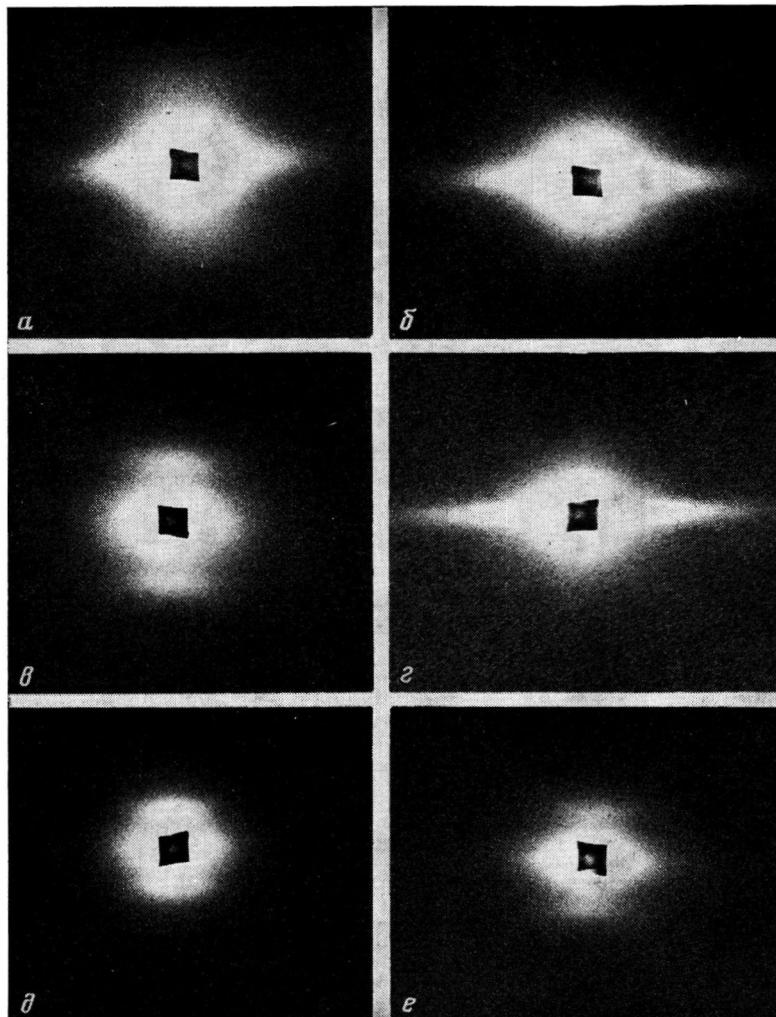


Рис. 2. Малоугловые фоторентгенограммы образцов СП1 (a, c, e) и СП2 (b, d, e), полученных при $T_p=20$ (a, b), 85 (c, d) и 115° (e). Здесь и на рис. 3 ось растяжения расположена вертикально

рентгенограммы СП1-85 и СП2-85. Различие заключается в том, что в растянутых при 20° образцах СП1-20 и СП2-20 рассеяние от микрофибриллярной структуры имеет очень малую интенсивность, а относительное изменение продольных и поперечных размеров микропор при переходе от СП1 к СП2 значительно меньше по сравнению с растяжением при 85° и составляет 30–40 %. В ориентированных при 115° образцах наблюдается только уменьшение первоначально сильного рассеяния от микрофибриллярной структуры при переходе от СП1 к СП2 при практически неизменных размерах микропор. Некоторое количество микрофибрилл сохраняется и в предельно вытянутом образце СП2-115.

Из анализа малоугловых фоторентгенограмм следует, что макродеформация образца СП в процессе одноосной ориентационной вытяжки сопровождается на микроуровне деформацией в общем случае структурных элементов двух типов: микропор и микрофибрилл. При этом в случае максимальной деформации микропористой структуры (при 85°) достигается максимальное значение эффективной кратности ориентационной вытяжки λ . Однако деформация при 85° не является просто пластическим течением материала.

Из зависимостей продольных l_{002} (рис. 1, б) и поперечных l_{110} (рис. 1, в) размеров кристаллитов от T_p для образцов типа СП1 и СП2

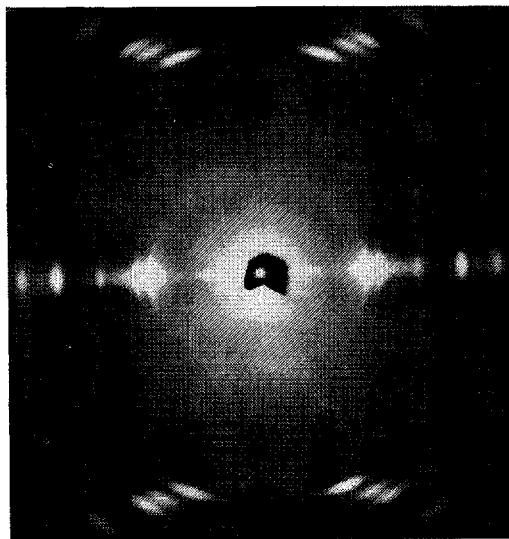


Рис. 3. Фоторентгенограмма образца СП2-85 в больших углах дифракции

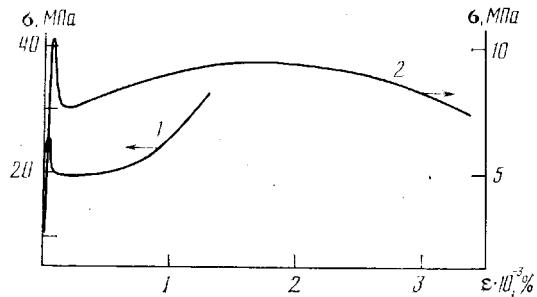


Рис. 4. Деформационные кривые образцов СП-20 (1) и СП-85 (2)

видно, что переход от образцов, вытянутых «в шейку», к предельно вытянутым образцам сопровождается протеканием рекристаллизационных процессов, вследствие чего происходит увеличение размеров кристаллитов при увеличении λ для фиксированной температуры деформации T_p . Далее фоторентгенограмма в больших углах дифракции образца СП2-85 (рис. 3) показывает, что в этом образце существуют две системы ориентированных кристаллитов с c -осевой ориентацией: одна образована кристаллитами с высокой степенью ориентации, рассеяние от которых имеет вид четких рефлексов с малой азимутальной полушириной, другая отвечает менее ориентированным кристаллитам, рассеяние от которых проявляется на фоторентгенограмме в виде размытых в азимутальном направлении дуг, наложенных на четкие рефлексы. Ранее рентгенограммы такого типа были получены для ориентированных образцов ПЭ, прошедших отжиг в изометрических условиях вблизи температуры плавления и охлажденных до комнатной температуры [7]. Появление размытых в азимутальном направлении рефлексов, наложенных на четкие рефлексы, в таких образцах объясняли в работе [7] эпитаксиальной кристаллизацией частичного расплава в процессе охлаждения на сохранившихся нерасплавленных высокоориентированных микрофибриллах.

По аналогии с результатом, полученным для ПЭ [7], можно интерпретировать рентгенограмму ЭАК (рис. 3) и предположить, что одноосная деформация исследованных образцов сопровождается протеканием рекристаллизационных процессов, включающих образование частичного расплава и его эпитаксиальную кристаллизацию при температуре T_p , что мо-

жет объяснить также наблюдаемое увеличение поперечных размеров кристаллитов l_{110} по мере роста λ для $T_p < 100^\circ$ (рис. 1, в).

Помимо роста l_{110} рекристаллизация в процессе деформации образцов ЭАК при фиксированном значении T_p проявляется в увеличении продольных размеров кристаллитов l_{002} (рис. 1, б). Максимальный размер l_{002} достигается при $T_p = 85^\circ$, т. е. в том случае, когда реализуется максимальная кратность вытяжки λ и осуществляется максимальная деформация микропор.

Таким образом, в данной работе на примере ЭАК с небольшим содержанием второго сомономера показано, что предельная эффективная кратность ориентационной вытяжки λ достигается в том случае, когда деформация носит явно выраженный неоднородный характер (образцы СП-85). В случае более однородного деформирования (образцы СП-20 и СП-115) высокие значения λ не реализуются. О неоднородности деформации образцов при 85° свидетельствует также специфический вид их деформационной кривой (рис. 4). Причины, по которым в исследуемых образцах в области температур 80° деформация становится крайне неоднородной, остаются пока неясными и должны быть предметом самостоятельного изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barham P. J., Keller A. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. № 1. P. 27.
2. Capaccio G., Grompton T. A., Ward I. M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 11. P. 1641.
3. Иванчева Н. И., Спевак Л. Л., Хайкин С. Я., Григорьев В. А. // Пласт. массы. 1978. № 7. С. 23.
4. Spevak L. L., Ivantschev S. S., Ivantscheva N. I., Chajkin S. J., Grigorev W. A. // Plaste und Kautschuk. 1982. № 1. S. 12.
5. Спевак Л. Л., Иванчева Н. И., Хайкин С. Я., Иванчев С. С. А. С. 1165687 СССР. // РЖХим. 1985. № 22. 22C53ОП.
6. Макавеев П. Ю., Озерин А. Н., Ветров В. В. // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 6. С. 203.
7. Герасимов В. И., Смирнов В. Д., Шитов Н. А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 6. С. 452.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластополимер»

Поступила в редакцию
5.XI 1986

UNIAXIAL ORIENTATIONAL STRETCHING OF COPOLYMER OF ETHYLENE WITH ACRYLIC ACID FOR VARIOUS TEMPERATURES OF DEFORMATION

Yakunin A. N., Ozerin A. N., Ivancheva N. I., Smol'yanova O. V.,
Rebrov A. V., Spevak L. L., Ivanchev S. S., Shchirets V. S.,
Bakeev N. F.

Summary

The maximal effective uniaxial orientational stretch ratio of copolymer of ethylene with acrylic acid is attained for evidently heterogeneous strain accompanied by changes both of microfibrillar and microporous structures. The dependences of the maximal stretch ratio and of the longitudinal size of crystallites in maximally elongated samples on stretching temperature in the $20-125^\circ$ range have the extremal character with a maximum at $\sim 80^\circ$.