

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ
НА ДЕФОРМАЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО
ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Баранов А. О., Прут Э. В., Ениколопян Н. С.

Исследовано влияние режима двухстадийной ориентационной вытяжки (температуры и скорости) на деформируемость изотропных пленок изотактического ПП и деформационно-прочностные свойства высокоориентированных образцов, полученных из этих пленок. Для получения наибольших значений модуля упругости ПП требуется достижение предельных кратностей вытяжки, зависящее от оптимального выбора температурно-скоростных условий на обеих стадиях вытяжки. Зависимости предельной кратности вытяжки и модуля упругости предельно вытянутых образцов ПП от скорости вытяжки экстремальны, причем влияние последней наиболее существенно на второй стадии. Выбраны оптимальные температурно-скоростные условия проведения ориентационной вытяжки, позволяющие получать высокоориентированные пленки ПП с модулем упругости ~ 35 ГПа, что составляет 75–80% теоретического значения модуля упругости идеального кристалла ПП.

В настоящее время создание высокопрочных и высокомодульных материалов на основе гибкоцепных полимеров – интенсивно развивающееся направление физики и технологии полимеров [1]. Изучению процессов ориентации полиолефинов и их физико-механических свойств в высокоориентированном состоянии посвящено довольно большое количество работ [2–11], причем интерес к этим исследованиям продолжает расти.

Хорошо известно, что для получения высоких значений модуля упругости и прочности важное значение имеют такие факторы, как кратность ориентационной вытяжки [2–4], исходная морфология [3, 5, 6], ММ и ММР [3, 7]. Менее подробно исследованы условия процесса вытяжки, обеспечивающие достижение экстремально высоких степеней деформирования материала [8–10].

В настоящей работе исследовали влияние режима вытяжки (температуры и скорости вытяжки) на деформируемость исходных изотропных пленок изотактического ПП и деформационно-прочностные свойства высокоориентированных образцов, полученных из этих пленок.

В качестве исходного материала использовали рукавную пленку из промышленного изотактического ПП, характеристики которого приведены в работе [4].

Ориентацию пленок проводили методом двухстадийной изотермической ориентационной вытяжки [4, 11] на разрывной испытательной машине «Инстрон-1122» при 145° и 165° . Кратность вытяжки λ определяли по смещению меток, нанесенных предварительно на образец λ_1 , и по изменению площади поперечного сечения образца по мере вытяжки λ_2 . На первой стадии вытягивали на одинаковую длину (что соответствовало $\lambda_1 \approx 8,7$ при 145° и $\approx 9,5$ при 165°) лопатки с длиной рабочей части 35 и шириной 5 мм, на второй стадии – полоски длиной 50 мм, вырезаемые из средней части вытянутых лопаток. Для предотвращения плавления исходных изотропных пленок в зажимах испытательной машины первую стадию вытяжки проводили при 163 – 164° в теплоизолированных от образца зажимах. Поскольку с ростом λ температура плавления ПП возрастает [7, 12, 13], вытяжку ориентированных пленок на второй стадии можно было уже проводить при 165° и выше.

Были проведены эксперименты двух видов: изменяли скорость вытяжки на первой стадии при одной и той же скорости вытяжки на второй стадии (эксперимент I) и изменяли скорость вытяжки на второй стадии при одной и той же скорости вытяжки на первой (эксперимент II). Фактически это значит, что в эксперименте I исследовали влияние скорости вытяжки на начальных этапах деформирования исходной изотропной структуры, а в эксперименте II – при дальнейшем деформирова-

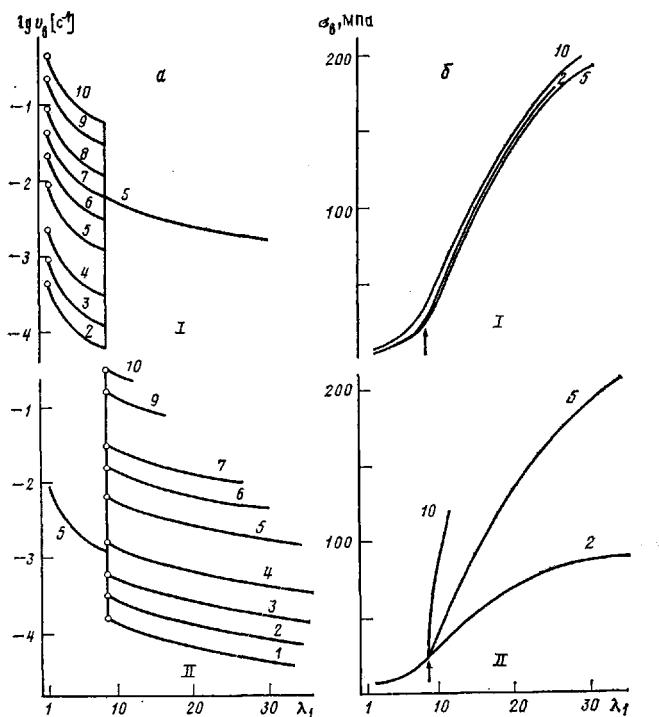


Рис. 1. Изменение v_2 (а) и σ_2 (б) с ростом λ_1 при $T_2=145^\circ$ в экспериментах I и II. $v_2=0,5$ (1), 1 (2), 2 (3), 5 (4), 20 (5), 50 (6), 100 (7), 200 (8), 500 (9) и 1000 мм/мин (10). Стрелками отмечены моменты перехода от первой ко второй стадии вытяжки

ния уже сформировавшейся фибрillярной структуры. Следует отметить, что эти эксперименты были проведены в режимах постоянной скорости перемещения зажимов v_3 , в то время как скорость вытяжки v_2 непрерывно уменьшалась с ростом кратности вытяжки согласно соотношению

$$v_2 = v_3 / (l_0 + \Delta l) = v_3 / (\lambda_1 l_0),$$

где l_0 — начальная база растяжения, Δl — текущее значение удлинения.

Изменения скорости вытяжки v_2 с ростом λ_1 показаны на рис. 1. Здесь же приведены характерные диаграммы растяжения, соответствующие минимальной, промежуточной и максимальной скорости вытяжки. Напряжения вытяжки σ_2 рассчитывали на конечные сечения вытянутых образцов. По окончании вытяжки образцы охлаждали в свободном состоянии.

Механические свойства высокоориентированных пленок ПП исследовали на разрывной испытательной машине «Инстрон-1122» при 20° по истечении 2–3 сут после вытяжки. Скорость перемещения зажимов 20 мм/мин, начальная база испытания 35 мм. Модуль упругости при растяжении E определяли из диаграмм «напряжение – деформация» по начальному наклону при деформации $<0,45\%$. Для предотвращения проскальзывания в зажимах при испытании образцы заклеивали в специальные рамки [4, 6].

Результаты измерений усредняли по $N=5$ –7 образцам для каждой скорости вытяжки, а для оптимальных скоростей вытяжки $N=10$ –15 образцам. Среднеквадратичные отклонения значений λ_1 и λ_2 не превышали 5,5%, E – 10,4%, σ_2 – 6,5%.

При построении скоростных зависимостей, приведенных на рис. 2–4, использовали начальные (для каждой из стадий вытяжки) значения скоростей вытяжки v_2 (на рис. 1, а отмечены точками).

Вначале рассмотрим влияние температуры и скорости вытяжки на деформационную способность ПП, характеризующуюся предельно достижимой кратностью вытяжки. Как известно, при заданной температуре существует предельная кратность вытяжки, превысить которую не удается — наступает разрыв. До сих пор вопрос о причинах прекращения ориентационной вытяжки остается открытым. Некоторые авторы объясняют разрушение образца при достижении очень больших ориентационных удлинений механическим стеклованием полимера под ориентирующей нагрузкой [14], другие — увеличением дисперсности длин аморфных прослоек и, как следствие, увеличением количества «опасных участков» [15],

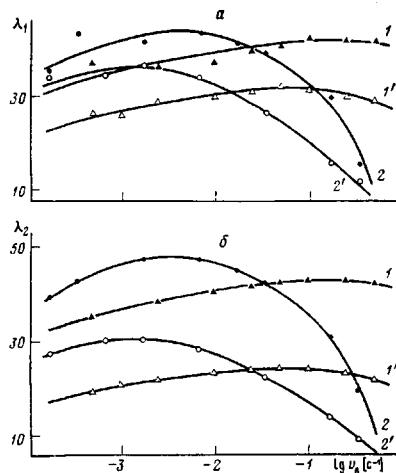


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости λ_1 (а) и λ_2 (б) от v_b при $T_b=145$ ($1', 2'$) и 165° ($1, 2$) для экспериментов I ($1, 1'$) и II ($2, 2'$)

Рис. 3. Зависимость σ_b от v_b при $T_b=145$ ($1', 2'$) и 165° ($1, 2$) для экспериментов I ($1, 1'$) и II ($2, 2'$)

Рис. 4. Зависимость E предельно вытянутых образцов от v_b при $T_b=145$ ($1', 2'$) и 165° ($1, 2$) для экспериментов I ($1, 1'$) и II ($2, 2'$)

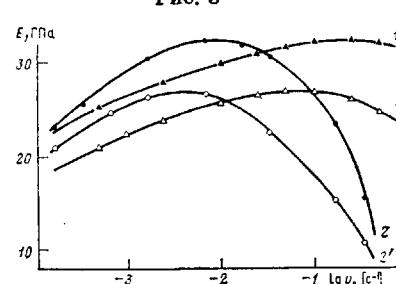


Рис. 3

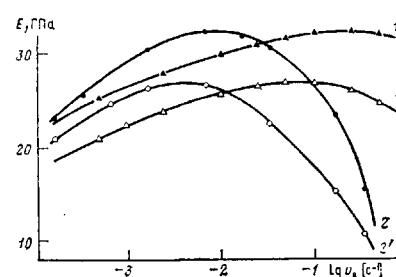


Рис. 4

трети — резким сокращением времени жизни материала под действием ориентирующих нагрузок на последних этапах вытяжки [16].

Из рис. 2 видно, что на предельную кратность вытяжки (как λ_1 , так и λ_2) существенно влияет не только температура, но и скорость вытяжки. С повышением температуры вытяжки деформационная способность ПП возрастает во всем исследованном интервале скоростей как при деформировании исходной сферолитной структуры (эксперимент I), так и при деформировании уже сформированной на первой стадии вытяжки фибрillярной структуры (эксперимент II), зависимости же предельных кратностей вытяжки от скорости имеют экстремальный характер, более отчетливо проявляющийся для эксперимента II. Кроме того, с ростом температуры максимум становится более ярко выраженным (по крайней мере при деформировании фибрillярной структуры) и несколько сдвигается в сторону более высоких скоростей вытяжки.

Приведенные на рис. 2 данные позволяют оценить изменения объема ПП, происходящие в процессе его ориентационной вытяжки. Об изменении объема при деформировании образца можно судить по отношению $\lambda_2/\lambda_1 = V_n/V_k$, где V_n и V_k — объемы образца до и после вытяжки. Ниже приведены средние для всех исследованных скоростей вытяжки значения отношения λ_2/λ_1 определенные из рис. 2 (в числителе для эксперимента I, в знаменателе — для эксперимента II).

$$\begin{array}{lll} T_b^\circ & 145 & 165 \\ \lambda_2/\lambda_1 & 0,76 \pm 2,6 / 0,83 \pm 5,6 & 1,04 \pm 2,5 / 1,10 \pm 7,9 \end{array}$$

Из этих данных видно, что изменение объема предельно вытянутых образцов ПП не зависит от скорости вытяжки, слабо зависит от вида эксперимента и определяется только температурой, причем вытяжка при 145° приводит к увеличению объема, а при 165° — к его уменьшению. Влияние температуры на изменение объема было обнаружено также при ориентационном формировании волокон [12] и твердофазной экструзии ПП [17]. Как было показано ранее [11, 18], значения степени кристалличности, определенные методом ДСК, практически совпадали для образцов, пре-

дельно вытянутых при 145° и 165° . Поэтому уменьшение объема в процессе вытяжки при 165° свидетельствует о меньшем, чем при 145° , содержании микропустот в образцах и меньшей степени дефектности структуры. По всей видимости, это можно объяснить рекристаллизацией, протекающей тем интенсивнее, чем выше температура.

Таким образом, очевидно, что температурно-скоростные условия вытяжки существенно влияют на деформационную способность ПП. Аналогичное влияние эти условия оказывают как на напряжение вытяжки (рис. 1, б; 3), так и на механические свойства предельно вытянутых образцов, в частности на модуль упругости при растяжении E (рис. 4). Обращает на себя внимание тот факт, что изменение скорости вытяжки гораздо сильнее влияет на значения σ_b и E на конечных этапах вытяжки, т. е. при деформировании фибрillлярной структуры. Это подтверждается также видом диаграмм растяжения (рис. 1, б) — в эксперименте I вид этих диаграмм слабо зависит от скорости растяжения, а в эксперименте II наблюдается существенное изменение вида диаграмм растяжения при изменении скорости вытяжки. Следует также отметить, что, как и для предельной кратности вытяжки, значения модуля упругости выше в случае вытяжки при 165° , чем при 145° , для любого режима вытяжки (эксперимент I или II) в исследованном интервале скоростей вытяжки. Кроме того скорости вытяжки, при которых достигаются наиболее высокие значения E , оказались очень близкими к тем скоростям, при которых наблюдались максимальные значения λ_1 и λ_2 . Отсюда можно сделать вывод о том, что в достижении наибольших механических характеристик материала главную роль играет получение предельно возможных кратностей вытяжки, что в свою очередь определяется температурно-скоростными условиями проведения процесса вытяжки.

Полученные нами результаты позволяют дать следующее объяснение влиянию скорости вытяжки на деформируемость исходного ПП и модуль упругости предельно вытянутых образцов.

Как показали рентгенографические и ИК-спектроскопические исследования структуры вытянутых пленок ПП [11, 19], ориентация кристаллитов является совершенной уже на ранних этапах вытяжки, а ориентация макромолекулярных цепей в аморфных областях возрастает по мере вытяжки и достигает при предельных λ высоких значений. Аморфные области ориентированного ПП содержат как изогнутые, ненатянутые, так и выпрямленные, натянутые проходные цепи, а также петли и свободные концы макромолекул. По-видимому, ориентация такой системы под действием внешних сил может происходить по-разному в зависимости от скорости вытяжки. При низкой скорости вытяжки увеличение λ приводит к расправлению изогнутых вначале проходных цепей и проскальзыванию натянутых проходных цепей через кристаллиты, межмолекулярное взаимодействие в которых в значительной мере ослаблено под действием высокой температуры. Это должно вызывать увеличение количества держащих нагрузку цепей вследствие уменьшения различия длин проходных цепей в аморфных участках структуры. Однако из-за чрезмерно большой продолжительности вытягивания, когда время релаксации системы гораздо меньше времени вытяжки, слишком сильно могут развиться процессывязкого течения и термодеструкции макромолекулярных цепей, снижая тем самым эффективность ориентационной вытяжки. Вследствие этого в данной области скоростей в условиях повышенных температур эффект усиления термодеструкции, обусловленной возрастанием (в ~ 26 раз) времени нахождения образца под ориентирующей нагрузкой перекрывает эффект увеличения молекулярной подвижности, связанный со снижением σ_b (рис. 3), что и приводит к наблюдаемому уменьшению значений λ (рис. 2) и E (рис. 4).

С увеличением скорости вытяжки интенсивность образования держащих нагрузку натянутых проходных цепей в аморфных областях возрастает, но одновременно с этим из-за недостаточной продолжительности релаксационных процессов напряжения не успевают перераспределяться и наряду с проскальзыванием некоторых проходных цепей через кристалли-

ты все большее число натянутых проходных цепей начинает разрушаться. Напряжения продолжают возрастать, но начиная с определенной скорости вытяжки процессы разрушения натянутых проходных цепей становятся настолько интенсивными, что σ_b падает (рис. 1, б и 3) и одновременно снижается деформационная способность ПП (рис. 2). По-видимому, это связано с переходом от изотермических к адиабатическим условиям деформирования, т. е. к тепловому пластическому характеру разрушения [19]. Вследствие этого при наибольших для данного исследования скоростях вытяжки резко уменьшается модуль упругости ПП (рис. 4).

Из рис. 2 и 4 видно, что значения скоростей, соответствующих максимальным значениям λ и E , существенно различаются для первой и второй стадии вытяжки, т. е. для деформации исходной сферолитной структуры ПП (эксперимент I) и сформированной фибрillлярной структуры (эксперимент II). По всей видимости, при заданной температуре вытяжки для достижения предельно высоких механических характеристик ПП первую стадию вытяжки следует проводить при высоких скоростях, а вторую — при значительно более низких. Данный вывод в основном согласуется с предположением, сделанным в работе [8]. Для подтверждения этого были проведены дополнительные эксперименты по двухстадийной вытяжке в условиях, близких к оптимальным, т. е. при таких скоростях вытяжки на первой и второй стадии, при которых достигались максимальные значения λ и E (табл. 1). Действительно, полученные в оптимальных условиях значения модуля упругости оказались выше максимально достигнутых как в эксперименте I, так и в эксперименте II. Наибольшее значение E предельно вытянутого ПП, полученное в настоящей работе (34,9 ГПа), близко к теоретическому значению модуля идеального кристалла ПП, которое по оценке разных авторов равно 40–48 ГПа.

До сих пор остается открытым вопрос о том, какой из методов ориентационной вытяжки (одностадийный или двухстадийный) является более эффективным для достижения высоких деформационно-прочностных свойств материала. Одни авторы [8, 20, 21] отдают предпочтение двухстадийному, другие [1, 3, 22] одностадийному процессу вытяжки, указывая на отрицательное влияние отжига, происходящего во время подъема температуры перед второй стадией вытяжки. Поэтому были проведены эксперименты по одностадийной и двухстадийной вытяжке пленок ПП при 145° и двух скоростях деформирования ($4,8 \cdot 10^{-2}$ и $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$), причем истинные скорости вытяжки для одностадийного и двухстадийного процесса были подобраны так, что практически совпадали в течение всего процесса вытяжки. Как видно из данных, представленных в табл. 2, несмотря на одинаковое изменение скорости с ростом λ при одностадийной и двухстадийной вытяжке, в последнем случае были получены более высокие значения E при соответственно более высоких кратностях вытяжки. Можно предположить, что релаксационные процессы, протекающие в период между стадиями вытяжки и во время отжига при подъеме температуры перед второй стадией вытяжки, благоприятно влияют на фибрillлярную структуру ПП, повышая ее деформационную способность. Дополнительным подтверждением большей эффективности метода двухстадийной

Таблица I

Параметры вытяжки и механические свойства ориентированных образцов, полученных в оптимальных условиях

Условия вытяжки		N	λ_1	λ_2	$\sigma_b, \text{ Мпа}$	$E, \text{ ГПа}$
$T_b, ^\circ$	$v_b^* \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$					
145	48(100)/1,7(5)	10	$34,5 \pm 4,8\%$	$27,2 \pm 5,3\%$	$128 \pm 5,5\%$	$28,6 \pm 12,4\%$
165	95(200)/3,3(10)	13	$44,4 \pm 5,8\%$	$47,1 \pm 5,5\%$	$176 \pm 7,6\%$	$34,9 \pm 10,7\%$

* В скобках указана скорость перемещения зажимов (в мм/мин); в числителе приведены условия, отвечающие первой стадии вытяжки, в знаменателе — второй.

Таблица 2

Сравнение параметров вытяжки и механических свойств ориентированных образцов при одностадийной и двухстадийной ориентационной вытяжке ($T_B = 145^\circ$)

Условия вытяжки		N	λ_1	λ_2	σ_B , МПа	E , ГПа
Количество стадий	$v_B \cdot 10^3$, с ⁻¹					
1	48/6,7	24	26,4±8,2%	22,2±11,3%	206±12,8%	20,6±8,9%
2	48/(6,7)	18	32,0±4,3%	24,4±6,1%	193±6,7%	26,9±5,6%
1	9,5/(1,7)	6	25,9±13,0%	20,0±6,7%	149±13,9%	19,3±9,9%
2	9,5/1,7	5	36,1±8,5%	30,3±5,5%	142±5,3%	26,3±10,0%

* В скобках указана v_B , рассчитанная для момента перехода от первой ко второй стадии при двухстадийной вытяжке; в числителе даны значения для первой стадии вытяжки, в знаменателе — для второй.

ориентационной вытяжки служат высокие значения модуля упругости и прочности (соответственно 33 и 1,5 ГПа) для образцов, полученных твердофазной соконструзией сверхвысокомолекулярного ПП до $\lambda \approx 6$ при 130° с последующей ориентационной вытяжкой до общей $\lambda \approx 66$ при 150° [21].

Таким образом, наряду с такими факторами, как строение и свойства исходного материала, значительную роль в достижении высоких деформационно-прочностных свойств ориентированного ПП играет оптимальный выбор температурно-скоростных условий проведения процесса вытяжки, обеспечивающий достижение предельно высоких кратностей вытяжки.

ЛИТЕРАТУРА

- Сверхвысокомодульные полимеры/Под ред. Чиферри А., Уорда И. Л., 1983. 272 с.
- Meinel G., Peterlin A. // J. Polymer Sci. A-2. 1971. V. 9. № 1. P. 67.
- Cansfield D. L. M., Cappuccio G., Ward I. M. // Polymer Engng Sci. 1976. V. 16. № 11. P. 721.
- Баранов А. О., Ерина Н. А., Крючков А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Докл. АН ССРР. 1983. Т. 270. № 4. С. 900.
- Cappuccio G., Ward I. M. // Nature. Phys. Sci. 1973 V. 243. № 130. P. 143.
- Баранов А. О., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 94.
- Половихина Л. А., Чернова И. Д., Зверев М. П. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 2. С. 101.
- Taylor W. N., Clark E. S. // Polymer Preprints. 1977. V. 18. № 2. P. 332.
- Гинзбург Б. М., Туйчиев Ш., Монева И. Т., Хусаинов А. А., Межирова С. Я., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2218.
- Springer H., Schenk W., Hinrichsen G. // Colloid Polymer Sci. 1983. V. 261. № 1. P. 9.
- Турецкий А. А., Баранов А. О., Чвалун С. Н., Ерина Н. А., Зубов Ю. А., Прут Э. В., Бакеев Н. Ф., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2141.
- Перепелкин К. Е. Физико-химические основы формирования химических волокон. М., 1978. 320 с.
- Ерина Н. А., Кнуяняц М. И., Баранов А. О., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 507.
- Егоров Е. А., Жиженков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 67.
- Слуцкер Л. И., Савицкий А. В., Утевский Л. Е. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 12. С. 2785.
- Берестнев В. А., Торнер Р. В., Каргин В. А. // Механика полимеров. 1970. № 5. С. 848.
- Nakamura K., Imada K., Takayanagi M. // Reports on Progress Polymer Physics in Japan. 1973. V. 16. P. 291.
- Баранов А. О., Турецкий А. А., Ерина Н. А., Чвалун С. Н. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. молодых ученых по физической химии. М., 1986. С. 3.
- Ярышева Л. М., Пазухина Л. Ю., Сточес Р. Н., Заварова Т. Б., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2156.
- Tang M. R., Greco R., Ragostra G., Cimmino S. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 1031.
- Kanamoto T., Tsuruta A., Tanaka K., Takeda M. // Polymer J. 1984. V. 16. № 1. P. 75.
- Mirabella F. M. // Polymer Mater. Sci. and Engng Proc. ACS Div. Polymer Mater: Sci. and Engng. 1985. V. 53. P. 751.

**INFLUENCE OF REGIME OF ORIENTATIONAL STRETCHING
ON STRAIN CAPACITY OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE**

Baranov A. O., Prut E. V., Yenikolopyan N. S.

S u m m a r y

Influence of the regime of two-stage orientational stretching (temperature and rate) on the strain capacity of isotactic PP isotropic films and strain-strength properties of high-oriented samples obtained from them has been studied. The most values of the modulus of elasticity E of PP are attained for the limiting values of the degree of stretching λ , dependent on the optimal choice of the temperature-rate conditions on both stages of stretching. The dependences of λ and E of maximally elongated PP samples on the stretching rate have the extremal character with more pronounced rate effect on the second stage. The optimal temperature-rate conditions of orientational stretching are chosen permitting to obtain the high-oriented PP films having $E \sim 35$ GPa (75-80% of the theoretical E value of the ideal PP crystal).