

УДК 541.64.539.3

ОСОБЕННОСТИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ ПЛЕНОК ПОЛИКАРБОНАТА НА ОСНОВЕ ТЕТРАМЕТИЛБИСФЕНОЛА А

© 1995 г. С. В. Власов*, А. Л. Котюкова**, В. В. Киреев**, М. Ю. Чижова*, Т. П. Акулова**

* Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

** Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 28.10.94 г.

Проведено сравнительное изучение механических свойств тонких (10 мкм) и толстых (80 - 100 мкм) пленок поликарбоната на основе тетраметилбисфенола А. Показано, что наилучшая ориентация пленок независимо от толщины достигается в интервале температур вытяжки 160 - 180°C. Ориентация и свойства ориентированных пленок одной и той же толщины, но различной ММ не имеют отличий. Установлено, что одинаковые степени ориентации макромолекул достигаются в тонких пленках при меньшей степени вытяжки. Обсуждены возможные причины этого явления.

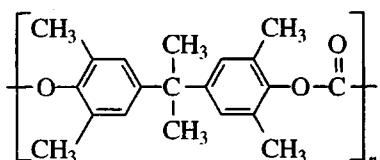
Поликарбонатные пленки нашли широкое применение и выпускаются промышленностью в значительных объемах. Для придания таким пленкам повышенной прочности их подвергают ориентационной термовытяжке. Известно [1, 2], что на протекание ориентационных процессов влияют температура вытяжки и скорость деформирования, при этом степень ориентации цепей полимера растет по мере увеличения степени (кратности) вытяжки λ_1 .

Весьма существенные корректиры в процессе ориентации должна вносить исходная структура пленок, особенно получаемых методом полива раствора. Как показано в работах [3, 4], пленки разной толщины имеют различные структурные особенности.

Цель настоящей работы – выяснение влияния толщины исходных поликарбонатных пленок на процессы, происходящие при их одноосной ориентации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили пленки поликарбоната (ПКТМ) на основе тетраметилбисфенола А



Исследовали образцы ПКТМ с $M = 8.2 \times 10^4$ и 16×10^4 . Пленки отливали из 5%-ного раствора ПКТМ в дихлорэтане.

Одноосную вытяжку пленок осуществляли на специальной установке при скорости деформирования 200%/мин и различных температурах. Исследования всех образцов проводили не ранее, чем через 24 ч после их ориентационной вытяжки.

Оптическую анизотропию образцов после вытяжки оценивали по величине двойного лучепреломления Δn , определяемого на поляризационном микроскопе с помощью поворотного компенсатора Берека. Степень ориентации цепей f определяли из соотношения $f = \Delta n / \Delta n_{\text{макс}}$, в котором $\Delta n_{\text{макс}}$ – оптическая анизотропия продольно-ориентированного полимера. Для поликарбонатов разного строения $\Delta n_{\text{макс}} = 0.106 - 0.108$ [5 - 7]. Механические характеристики определяли по соответствующим ГОСТам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выбора оптимального температурного интервала ориентации пленки толщиной 50 мкм вытягивали при температурах от 20°C и выше до температур текучести и при различных λ_1 . На рис. 1 в качестве примера представлена температурная зависимость прочности при разрыве σ_p и относительного удлинения при разрыве ϵ_p пленок с $\lambda_1 = 3.0$ в направлении ориентации.

Было замечено, что для большинства образцов, вытянутых от 20 до 140 - 150°C, характерно в разной степени помутнение пленок в процессе одноосной вытяжки. Структура таких пленок состояла из множества тяжей типа трещин серебра с полостями между высокодисперской полимерной структурой, т.е. наблюдалась картина, типичная для вытянутых ниже температур стеклования пленок. Такие ориентированные полимерные си-

стемы имеют повышенный свободный объем и приобретают дополнительную деформационную способность (ϵ_p увеличивается) при испытании их, например, на разрыв в направлении ориентации, по сравнению с образцами, подвергнутыми вытяжке при температурах выше 150°C (рис. 1, кривая 2). Следует отметить, что в процессе механических испытаний таких пленок мутные пленки (ориентированные при 20 - 140°C) не становились прозрачными после разрыва, а прозрачные (ориентированные при температуре выше 150°C) не мутнели.

Из-за наличия большого количества полостей и дефектов, учитываемых при измерении толщины образца и расчете σ_p , последняя имеет небольшие значения.

По мере увеличения температуры до $T_c = 147 - 152^\circ\text{C}$ количество и размер микротрещин уменьшается, образцы становятся более плотными, прозрачными; соответственно увеличивается σ_p и уменьшается ϵ_p . Как следует из рис. 1, наилучшая ориентация пленок достигается в интервале температур вытяжки 160 - 180°C; это оказалось типичным для пленок всех исследованных в этой работе толщин.

Уменьшение σ_p (коррелирует с данными по Δn) начинает проявляться при температуре выше 190 - 200°C, что связано с процессами пластической деформации.

Как следует из рис. 2, характер изменения ϵ_p от λ_1 для пленок с различной исходной толщиной δ_0 один и тот же, но эти зависимости не совпадают: более тонкие пленки имеют меньшую деформационную способность. Установить подобную зависимость σ_p для пленок разной толщины (от 10 до 120 мкм) не удалось, так как колебания σ_p находились в пределах ошибки эксперимента. Было замечено, что более тонкие пленки способны вытягиваться до меньших величин λ_1 , чем более толстые.

На рис. 3 представлена зависимость предразрывной степени вытяжки $\lambda_{1\max}$ от толщины исходных и ориентированных до максимальной степени вытяжки пленок. Как видно, наиболее резкое увеличение $\lambda_{1\max}$ происходит у пленок с толщиной до $\delta_0 = 70 - 90$ мкм, а далее (100 - 120 мкм) она уже почти не меняется (т. е. не увеличивается). Отмечено, что после ориентационной вытяжки имеется возможность получать тонкие пленки (10 мкм и менее). Прочность тонких (10 мкм) и толстых (20 мкм и более) ориентированных пленок близка, хотя при этом их степень вытяжки может и различаться. Более тонкие пленки, вытянутые до меньших $\lambda_{1\max}$, могут иметь такую же прочность при разрыве. Основное влияние на формирование высокопрочных пленок оказывает степень ориентации цепей f .

Для анализа изменения f в зависимости от λ_1 рассмотрим структуру ПКТМ как сетчатую, состоящую из узлов, обусловленных временными

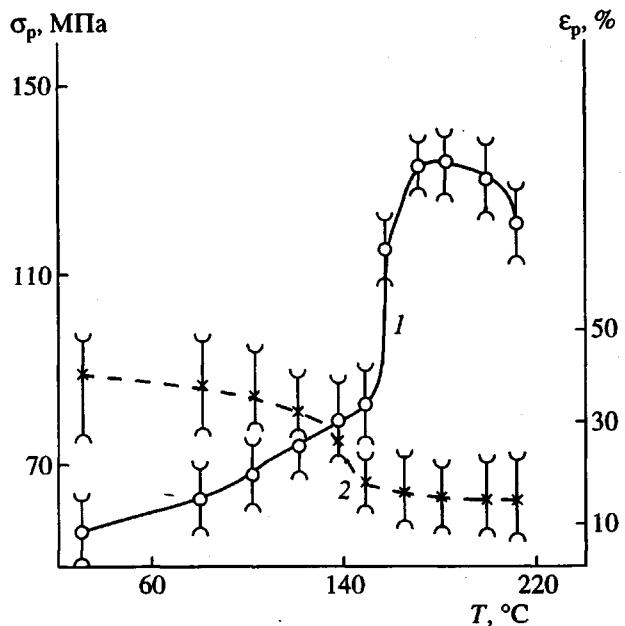


Рис. 1. Зависимость разрывной прочности (1) и относительного удлинения при разрыве (2) от температуры вытяжки пленок толщиной 50 мкм. Степень вытяжки 3.0.

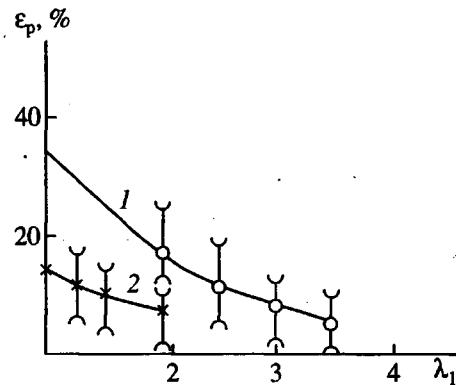


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при разрыве ϵ_p от степени одноосной вытяжки λ_1 ориентированных пленок исходной толщины 80 (1) и 10 мкм (2). Условия вытяжки одинаковы.

(флуктуационными) физическими связями "зажатленных" цепей, соединенных между собой свободносочлененными звеньями. При деформировании полимера ориентация будет осуществляться за счет свободносочлененных звеньев, а количество физических узлов не должно меняться. Исходя из этого можно применять концепцию и уравнение Роя-Крикбаума [8], разработанные применительно к термопластам аморфного строения:

$$\delta = \frac{1}{S} \frac{1}{N} (\lambda_1^2 - 1/\lambda_1) + \frac{36}{875} \frac{1}{N^2} (\lambda_1^2 - 1/\lambda_1)^2 + \dots \quad (1)$$

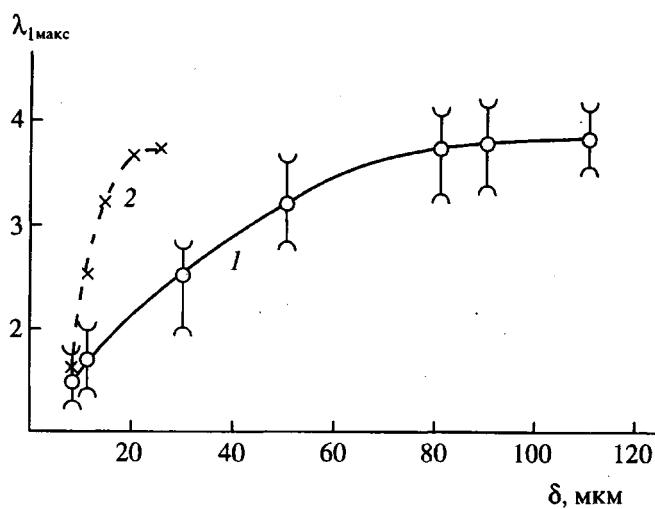


Рис. 3. Зависимость максимальной (предразрывной) степени вытяжки (λ_{\max}) от толщины пленок: 1 – исходные, неориентированные, 2 – ориентированные пленки.

где N – количество свободноочлененных звеньев цепи, соединяющих физические узлы зацеплений. Цифровые значения N показывают количество повторяющихся мономерных единиц, соединяющих узлы зацеплений (чем меньше N , тем гуще сетка). Отметим, что измеренные при комнатной температуре экспериментальные значения $\Delta\mu$ не менялись у всех ориентированных пленок, извлеченных из зажимов установки после 24 ч их хранения при нормальных условиях. Это означает, что рассчитанные на их основании величины f , а следовательно, N являются стабильными при данных условиях испытаний пленок. Установлено также, что охлажденные ориентированные пленки и извлеченные из зажимов при дальнейшем пребывании в условиях лаборатории не меняют значений λ (не усаживаются) и $\Delta\mu$ во всем наблюдаемом интервале проведения работы (более 6 месяцев). Это естественно, так как температура стеклования полимера ПТКМ выше температурных условий испытания пленок.

С учетом погрешности измерений и разброса показаний мы использовали лишь первый член уравнения (1). Прямолинейная зависимость f от $(\lambda_1^2 - 1/\lambda_1)$, представленная на рис. 4, показывает справедливость выбранной модели полимера при его деформировании. Это позволило вычислить значения N для пленок разной толщины:

δ_0 , мкм	10	50	80
N	2.5 - 3.0	4.0 - 4.5	6.0

Расположение прямых 1 - 3 на рис. 4 и их различный наклон указывают, что при вытяжке тонких пленок ориентация участков коротких цепей между узлами достигается при меньших λ_1 , чем для толстых пленок с более длинными (по край-

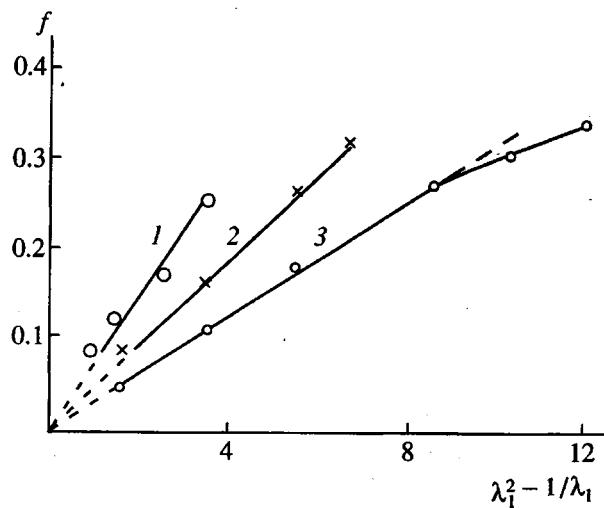


Рис. 4. Зависимость относительной степени ориентации f от $(\lambda_1^2 - 1/\lambda_1)$ пленок исходной толщины 10 (1), 50 (2) и 80 мкм (3).

ней мере в 2 - 3 раза) участками межузловых фрагментов. Следовательно, для достижения одной и той же степени ориентации, а значит, и одинаковой прочности, для тонких пленок требуются меньшие значения λ_1 , чем для толстых.

Из рис. 4 следует, что предельно достижимый в наших условиях уровень f (крайние правые точки на прямых 1 - 3) для тонких пленок меньше, чем для толстых. Дальнейшая вытяжка пленок приводит к их разрыву, хотя значения f при этом оказываются менее 0.5. По-видимому, разрушение происходит из-за наличия дефектов структуры пленок, которые формируются в процессе их получения из раствора.

При высоких значениях λ_1 для толстых пленок наблюдается отклонение от прямолинейности на зависимости f от степени вытяжки (рис. 4, кривая 3). Это означает, что при высоких λ_1 возрастает значение N . Отсюда можно предполагать, что начиная с неких значений λ_1 в структуре пленок происходит разрушение наиболее слабых физических узлов сетки, в ориентации начинают принимать участие более длинные отрезки цепей и темп роста f уменьшается.

В связи с изложенным выше не является неожиданным тот факт, что ориентация и свойства ориентированных пленок одной и той же толщины, но разных молекулярных масс (например, 8.2×10^4 и 16×10^4), не имеют различий.

Таким образом, те структурные неоднородности, которые наблюдали многие авторы для толстых пленок, получаемых методом полива из раствора, в полной мере проявляются и на отдельных дискретных образцах более тонких пленок, что и отражается в специфике ориентационной вытяжки и на механических свойствах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Власов С.В., Кулезнев В.Н. Ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1987. С. 48.
2. Власов С.В., Кулезнев В.Н., Марков А.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2143.
3. Козлов П.В., Брагинский Г.И. Химия и технология полимерных пленок. М.: Искусство, 1965. С. 624.
4. Брагинский Г.И., Тимофеев Е.Н. Технология магнитных лент. М.: Химия, 1974. С. 98.
5. O'Gara J.F., Jones A.A., Hung C.-C. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 1117.
6. Wu Man-Shiis // J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. № 1. P. 3263.
7. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М.: Химия, 1984.
8. Nobbs J.H., Bower D.M. // Polymer. 1976. V. 17. № 1. P. 25.

**Specific Features of Orientational Drawing of Polymer Films Based
on Tetramethylbisphenol-A Polycarbonate**

S. V. Vlasov*, A. L. Kotyukova, V. V. Kireev**, M. Yu. Chizhova*, and T. P. Akulova****

* Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

** Mendeleev University of Chemical Engineering
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

Abstract – A comparative study of mechanical properties of thin (10 µm) and thick films (80 - 100 µm) based on tetramethylbisphenol-A polycarbonate was carried out. Independently of film thickness, the best orientation was provided at drawing temperatures ranging from 160 to 180°C. The degree of orientation and the properties of oriented samples with the same thicknesses but different molecular masses were shown to be identical. In the case of thin films, similar orientation of macromolecules was achieved at lower draw ratios. The possible reasons accounting for this behavior were discussed.