

ВЛИЯНИЕ РАСТЯЖКИ НА СТРУКТУРУ  
И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ  
ПЛОСКОСТНО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК

*Г. Л. Берестнева, Л. Л. Бурштейн, П. В. Козлов,  
Г. П. Михайлов, К. Е. Нордбек*

Изучение структуры однооснорастянутых пленок из полиэтилентерефталата при различных режимах вытяжки привели к заключению о возможности протекания в них при температурах выше точки стеклования полимера процессов кристаллизации в двух формах: кристаллизации в первичных структурных образованиях (пачках цепей), позволяющей получать прозрачные прочные пленки, и сферолитной кристаллизации, приводящей к помутнению пленок и резкому падению их прочности [4].

Процессы образования сферолитов могут быть обнаружены при исследовании рентгенографическим методом, который дает в этом случае характерную картину мелкокристаллического состояния вещества. Кристаллизация же в первичных структурных образованиях до сих пор была обнаружена лишь косвенными методами [1], так как в рентгенограммах однооснорастянутых пленок имеется типичная для растянутых образцов текстурная картина, которая не позволяет однозначно судить о процессе кристаллизации в этом случае. Для изучения процессов кристаллизации в первичных пачках цепей было проведено исследование плоскостно-ориентированных пленок полиэтилентерефталата [2].

В работе [2] было показано, что наложение такого механического поля приводит к изотропному расположению закристаллизованных пачек, и полученные рентгенограммы в этом случае однозначно характеризуют картину мелкокристаллического состояния вещества. С этой точки зрения представляет интерес изучить структуру плоскостноориентированных пленок полиэтилентерефталата другими методами, которые бы наряду с данными рентгеноструктурного анализа подтвердили наличие процессов кристаллизации в первичных структурных образованиях. Одним из таких методов исследования является метод, основанный на изучении диэлектрических потерь, который, как было показано в ряде работ [3, 4, 5], является достаточно чувствительным при анализе теплового движения в полимерах, находящихся в кристаллическом или аморфном состоянии.

В данной работе было проведено исследование диэлектрических потерь плоскостноориентированных образцов полиэтилентерефталата с целью выяснения влияния различных режимов ориентации на характер структуры полученных пленок.

Нам известно всего две работы по изучению влияния плоскостной ориентации на диэлектрические свойства полимеров. В первой из них [6] изучено влияние плоскостной ориентации при  $20^\circ$  на диэлектрические потери полиэтилентерефталатных пленок и других полимеров. Так

как в этой работе растяжка пленок осуществлялась ниже точки стеклования, то кристаллизация полимера в процессе растяжки не могла иметь места, и, следовательно, данная работа не отвечала решению поставленной перед нами задачи.

Вторая же работа [7] по исследованию влияния плоскостной ориентации на диэлектрические свойства полиэтилена относилась к другому полимеру и, к тому же, вообще является ошибочной, так как автор неправильно интерпретировал свои данные, приняв изменение емкости конденсатора с ориентированным образцом за изменение диэлектрической проницаемости.

### Образцы и методика измерения

Исследование влияния плоскостной ориентации на диэлектрические потери в полиэтилентерефталатных пленках было проведено на образцах, ориентированных в различных условиях: плоскостная ориентация при  $60^\circ$  и при  $80^\circ$  с последующим прогревом при  $170^\circ$  в течение 10 мин. Для сравнения была подвергнута этому же изучению исходная аморфная, неориентированная пленка. Методика приготовления таких пленок подробно описана в работе [2].

Для всех образцов изучалась температурная зависимость  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)$  на частоте  $f = 1000$  Гц в интервале температур от 20 до  $200^\circ$ . Температура измерялась с точностью  $\pm 0,5^\circ$  при помощи термопары медь-константан. Измерения были проведены на мосте переменного тока типа МЛЕ-1. На образцы были нанесены электроды при помощи распыления серебра в вакууме.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  для аморфной нерастянутой полиэтилентерефталатной пленки. Из кривой 1 на этом рисунке видно,

что при  $93^\circ$  наблюдается максимум  $\operatorname{tg} \delta$ . При дальнейшем повышении температуры выше  $100^\circ$  появляется второй максимум в температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)$ . Обратный ход  $\operatorname{tg} \delta = \varphi(t^\circ)$  после нагрева до  $220^\circ$  дает уже иные закономерности (кривая 2). Из приведенной зависимости видно, что положение  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  сдвигается при

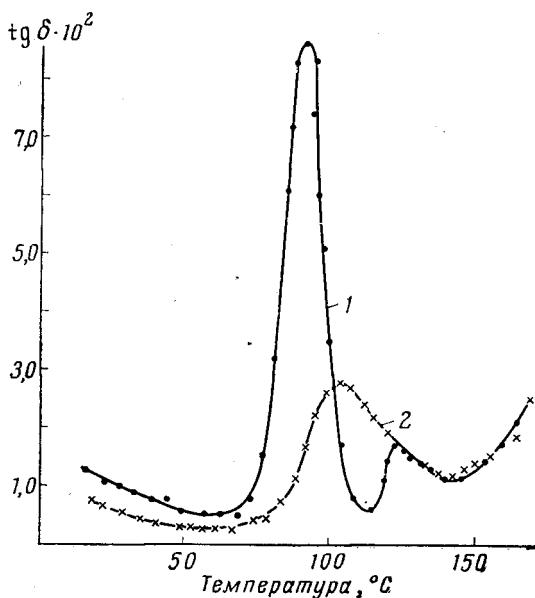


Рис. 1. Зависимость диэлектрических потерь от температуры в неориентированной аморфной полиэтилентерефталатной пленке ( $f = 1000$  Гц):

1 — прямой ход; 2 — обратный ход

обратном ходе в сторону более высоких температур, и величина  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  значительно уменьшается.

Данное явление связано со сферолитной кристаллизацией, которая происходит при нагревании образца в процессе измерения. Об этом также свидетельствует и вид образца, который после прогрева становится непрозрачным и хрупким.

Уменьшение  $\text{tg } \delta_{\max}$  и смещение  $\text{tg } \delta_{\max}$  в область более высоких температур для полиэтилентерефталата и ряда других полимеров при кристаллизации было обнаружено рядом авторов [3, 4, 6].

Как было показано Михайловым и Сажиним [4], это связано с переходом некоторого числа макромолекул в кристаллиты, что приводит к уменьшению  $\text{tg } \delta_{\max}$ .

Наличие кристаллических участков в полимере в то же время приводит к увеличению времени релаксации сегментов макромолекул, составляющих аморфную фазу, что в свою очередь находит свое отражение на положении  $\text{tg } \delta_{\max}$ .

Таким образом резкое уменьшение максимума диэлектрических потерь на кривой температурной зависимости  $\text{tg } \delta = \varphi(t^\circ)$ , и сдвиг этого максимума в сторону более высоких температур является следствием возникновения в полиэтилентерефталатной пленке кристаллических структур при ее нагревании в процессе измерения. Об этом убедительно говорит кривая 2 на рис. 1, которая характеризует температурную зависимость  $\text{tg } \delta = \varphi(t^\circ)$  для полиэтилентерефталатной пленки, постепенно прогретой до  $220^\circ$  и вследствие этого обладающей сферолитной кристаллической структурой. Кривые 1 и 2 (рис. 1) зависимости диэлектрических потерь от температуры определяют, следовательно, тип исходной структуры материала из полимера, способного кристаллизоваться. Если полимер находится в аморфном состоянии, то для кристаллизующегося полимера типична кривая 1. Если исходный полимерный материал содержит в себе кристаллическую часть, то характер зависимости  $\text{tg } \delta = \varphi(t^\circ)$  подобен кривой 2. Значит, для установления характера исходной структуры материала из кристаллизующегося полимера необходимо получение кривой зависимости диэлектрических потерь от температуры на материале из данного полимера, находящегося в явно аморфном состоянии, и получение кривой для образца материала из того же полимера, состояния структуры которого неизвестно.

Рассмотрим в свете изложенных рассуждений результаты температурной зависимости  $\text{tg } \delta = \varphi(t^\circ)$  для плоскостноориентированных пленок из полиэтилентерефталата, полученных в различных температурных условиях.

Рассмотрим результаты, полученные для плоскостноориентированного образца, растянутого при  $60^\circ$ . На рис. 2 представлена температурная зависимость  $\text{tg } \delta = \varphi(t^\circ)$ . Из кривой 1 (рис. 2) видно, что наблюдаются те же закономерности, что и для неориентированного аморфного полиэтилентерефталата. Температура максимума  $\text{tg } \delta$  та же, и, как в случае исходного образца, появляется второй максимум, связанный с кристаллизацией в процессе нагревания образца при измерении. При этом существенное значение имеет скорость нагревания. Кривая 3 (рис. 2) относится к измерениям, где скорость нагревания больше, чем для кривой 1. Обратный ход после прогревания характеризуется смещением положения  $\text{tg } \delta_{\max}$  и уменьшением величины  $\text{tg } \delta_{\max}$ .

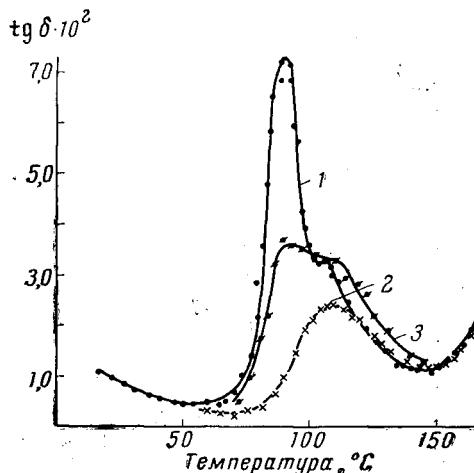


Рис. 2. Зависимость диэлектрических потерь от температуры в плоскостноориентированной при  $60^\circ$  полиэтилентерефталатной пленке ( $f = 1000$  Гц):  
1 — прямой ход; 2 — обратный ход; 3 — прямой ход с большой скоростью нагревания

Таким образом, сравнение характера температурной зависимости  $\operatorname{tg}\delta = \varphi(t^\circ)$  плоскостноориентированной пленки из полиэтилентерефталата, растяжка которой производилась из аморфной пленки ниже точки стеклования полимера ( $60^\circ$ ), не изменила аморфного состояния полимера. Кристаллизация наступила только в процессе измерения диэлектрических потерь при температурах выше точки стеклования полимера. Значит, указанные режимные условия плоскостной растяжки пленки не вызывают, что и следовало ожидать, ее кристаллизации. В то же время эта же пленка, прогретая в процессе измерения диэлектрических потерь до температур, значительно больших, чем температура стеклования полимера, хорошо кристаллизуется, свидетельством чего является кривая 2 (рис. 2). Значит, наложение механического поля в процессе плоскостной

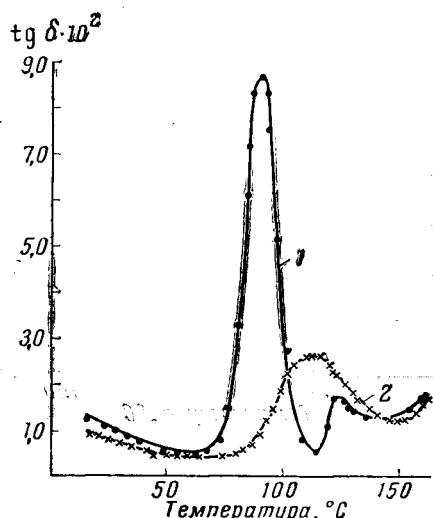


Рис. 3. Зависимость диэлектрических потерь от температуры в плоскостноориентированной при  $80^\circ$  полиэтилентерефталатной пленке, дополнительно прогретой при  $170^\circ$  ( $f = 1000 \text{ Гц}$ )

1 — неориентированный аморфный образец; 2 — плоскостноориентированный и прогретый образец

ориентации пленки не препятствует при соответствующем прогреве ее кристаллизации.

Несколько иные закономерности были получены для плоскостноориентированного образца пленки, подвергнутой растяжке при  $80^\circ$  и затем прогретой при  $170^\circ$  в течение 10 мин. На кривой 2 (рис. 3) приведена зависимость  $\operatorname{tg}\delta = \varphi(t^\circ)$  для этого образца. Здесь же для сравнения приведена кривая 1 указанной зависимости для исходного аморфного неориентированного образца. Из кривой 2 (рис. 3) видно, что плоскостная ориентация и последующий прогрев при  $170^\circ$  приводят к закономерностям, которые однозначно характеризуют закристаллизовавшийся материал.

Происходит смещение положения  $\operatorname{tg}\delta_{\max}$  в сторону более высоких температур, а сама величина  $\operatorname{tg}\delta_{\max}$  резко уменьшается. Кроме того, следует отметить, что пленка при этом сохраняет свою прозрачность.

Таким образом, приведенные данные по изучению температурной зависимости  $\operatorname{tg}\delta = \varphi(t^\circ)$  плоскостноориентированной полиэтилентерефталатной пленки, полученной при температурах растяжки выше точки стеклования полимера и дополнительно прогретой при температуре оптимума кристаллизации полиэтилентерефталата ( $170^\circ$ ) [8], подтверждают полученный другими методами вывод о том, что в таких пленках протекают процессы кристаллизации полимера с сохранением прозрачности пленок и их высоких механических характеристик [2]. Отсутствие мутности пленок, всегда сопровождающей возникновению сферолитов, доказывает тот факт, что процессы кристаллизации в подобных случаях осуществляются в первичных структурных образованиях, т. е. в пачках цепей.

### Выводы

1. Изучена температурная зависимость  $\operatorname{tg}\delta = \varphi(t^\circ)$  на частоте  $f = 1000 \text{ Гц}$  в интервале температур от 20 до 220° для пленок из полиэтилентерефталата: исходной аморфной нерастянутой и подвергнутой плоскостной растяжки при 60°, а также при 80°. Последняя, кроме того, дополнительно прогревалась при 170°.

2. Исходная аморфная пленка и пленка, плоскостноориентированная при температуре (60°) ниже точки стеклования полиэтилентерефталата, показали типичную картину зависимости диэлектрических потерь от температуры для аморфной структуры полимера, переходящей в процессе измерения при температурах выше точки стеклования в кристаллическую структуру.

3. Пленка, плоскостноориентированная при температуре (80°) выше точки стеклования полиэтилентерефталата и дополнительно прогретая при температуре оптимума кристаллизации этого полимера (170°), показала типичную картину зависимости диэлектрических потерь от температуры для кристаллической структуры полимера.

4. Отсутствие помутнения пленки и хрупкости ее, типичных при возникновении сферолитной структуры в полимере, доказывает тот факт, что в указанных условиях процесс кристаллизации осуществляется в первичных структурных образованиях, т. е. в пачках цепей.

5. Проведенное исследование расширяет найденные Михайловым и Сажиным закономерности температурной зависимости  $\operatorname{tg}\delta = \varphi(t^\circ)$ , устанавливающие характер структуры полимеров, и на полимерные материалы, подвергнутые механическим воздействиям. Это особенно важно для однородно растянутых материалов, для которых интерпретация рентгеноструктурных данных несколько затруднена наложением текстурной картины, характерной для таких материалов.

Всесоюзный научно-исследовательский  
кино-фотоинститут

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
1 VII 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Г. Л. Берестнева, Высокомолек. соед., **2**, 590, 1960.
2. Г. Л. Берестнева, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., **2**, 601, 1960.
3. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., **1**, 11, 1959.
4. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин. Высокомолек. соед., **1**, 29, 1959.
5. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, В. С. Преснякова, Колloidн. ж., **20**, 461, 1958.
6. K. Huff, F. H. Muller, Kolloid.-Z., **153**, 5, 1957.
7. А. М. Арьев, Высокомолек. соед., **1**, 1279, 1959.
8. W. H. Cobbs, R. L. Burton, J. Polymer Sci., **10**, 275, 1953.

### EFFECT OF STRETCHING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE FILMS. III. DIELECTRIC LOSSES OF PLANE ORIENTED FILMS

*G. L. Berestneva, L. L. Burshtein, P. V. Kozlov,  
G. P. Mikhailov, K. E. Nordbek*

S u m m a r y

The function  $\operatorname{tg}\delta = \varphi(t^\circ)$  for initially unstretched amorphous polyethyleneterephthalate films and for plane oriented films obtained under various conditions of stretching has been determined at the frequency  $f = 1000 \text{ Hz}$  and temperatures ranging from 20 to 220°.

Based on the properties of this function established by Mikhailov and Sazhin for the amorphous and crystalline states of polymers it has been shown that the plane oriented film stretched at temperatures above the glass transition point (80° C) and subsequently heat treated under stress at the temperature optimum of crystallization of polyethyleneterephthalate (170° C) leads to crystallization of the polymer in primary structures without the formation of spherulites.