

ВЫЯСНЕНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И ОРИЕНТАЦИЕЙ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

*Н. В. Михайлов, О. А. Клюева, В. О. Горбачева,  
Э. З. Файнберг*

Среди всех известных нам кристаллических полимеров полиэтилентерефталат занимает особое место. Это обусловлено его повышенной склонностью к переохлаждению. В аморфном переохлажденном состоянии можно получить исходную смолу, а также волокна и пленки [1].

На основании изучения процесса кристаллизации установлено, что аналогично другим кристаллическим полимерам при нагревании полиэтилентерефталата заметно повышается его кристалличность [2]. Это было доказано различными методами. Одновременно установлено, что повышение кристалличности волокон из полиэтилентерефталата при их нагревании сопровождается изменением физико-механических свойств: заметно понижается начальный модуль растяжения и резко возрастают разрывные удлинения и эластические свойства волокна<sup>1</sup>.

Из этих работ видно, что физико-химические и физико-механические характеристики волокна при прогреве не совпадают так, как следовало ожидать, что при повышении кристаллизации эластические свойства должны падать, и, наоборот, резкое возрастание эластических свойств обычно считалось характерным признаком аморфных полимеров при переходе их от стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Действительно, на первый взгляд трудно согласовать эти два параллельно протекающих процесса. В данной работе сделана попытка более подробно рассмотреть влияние нагревания на кристаллическую структуру полиэтилентерефталата и его эластические свойства.

При постановке экспериментальной части работы мы исходили из необходимости привлечения различных методов, обычно применяемых для оценки не только фазового состояния исследуемого полимера, но также степени ориентации и гибкости молекулярных цепей полиэтилентерефталата.

В работе были использованы рентгеноструктурный, спектральный и термохимический методы.

Объектами исследования являлись невытянутые аморфные волокна и пленки полиэтилентерефталата, а также вытянутые при 85—90° кристаллические волокна и пленки. Образцы полимера прогревали в обычном сушильном шкафу в свободном и натянутом состоянии при 100, 180, 200° и затем для них были получены рентгенограммы. В отдельных случаях экспонирование проводили при этих же температурах.

Спектры пленок полиэтилентерефталата толщиной ~20 μ (невытянутые) и ~10μ (вытянутые) были получены на приборах ИКС-11 с призмой NaCl и двулучевом спектрометре Н800 фирмы «Хильгер» с той же призмой и селеновым поляризатором.

Измерение теплоемкостей производилось на трех образцах вытянутых волокон, подвергнутых предварительному прогреванию при 150 и

<sup>1</sup> Данный факт нами также неоднократно наблюдался.

170°. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что при нагревании образцов полиэтилентерефталата при экспонировании характер изменения текстуры независимо от температуры (100, 150, 200, 180°) одинаков: общий фон на рентгенограммах уменьшается, интерференции становятся более четкими и узкими. Наиболее заметно эти изменения проявляются при прогревании волокна вблизи температуры оптимума кристаллизации полимера, т. е. при 180—190° (рис. 1).

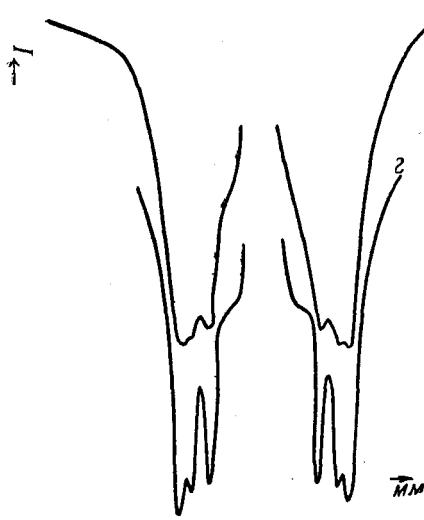


Рис. 1. Микрофотометрические криевые экваториального участка рентгенограмм

1 — моноволокно лавсан, вытянутое; 2 — то же, прогретое в свободном состоянии при 180°

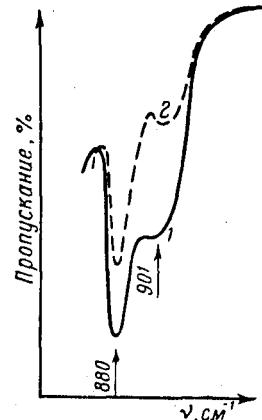


Рис. 2. Изменение интегральной интенсивности полос поглощения 880 и 901 см<sup>-1</sup>

1 — исходная вытянутая пленка лавсана; 2 — та же пленка, прогретая при 180° в свободном состоянии

Спектральные данные находятся в хорошем соответствии с рентгеноструктурными данными и результатами по определению плотности исходного и прогретого волокна. Исследование пленок полимера методом ИК-спектров поглощения, как видно на рис. 2, показало, что независимо от заданной ориентации прогревание пленок приводит к уменьшению интегральной интенсивности полос 880 и 901 см<sup>-1</sup> [3].

При этом следует отметить, что прогревание пленок в натянутом состоянии приводит к еще большему уменьшению интегральной интенсивности полос поглощения, относящихся к этим же частотам колебаний.

Поставленная в работе задача сводилась не только к оценке фазового состояния, но и к выяснению вопроса — связано ли это дальнейшее развитие кристаллизации полимера при нагревании с повышением разрывных удлинений и эластических свойств волокна?

В связи с этим необходимо было оценить, как изменяется ориентация молекулярных цепей полимера.

Если все молекулы в полимере параллельны друг другу и используется поляризованное ИК-излучение, то суммарное поглощение для некоторых полос меняется с изменением направления поляризации. Явление изменения поглощения с изменением направления поляризации называется дихроизмом.

Для колебаний точно параллельных или точно перпендикулярных осям молекул дихроизм для идеально ориентированных образцов должен быть полным, т. е. для одного из направлений не должно быть поглощения.

Изменение дихроизма рассчитывали по формуле

$$\epsilon = \ln I_0 / I$$

(где  $\epsilon$  — оптическая плотность;  $I_0$  — интенсивность падающего светового потока;  $I$  — интенсивность прошедшего через толщу образца светового потока для двух взаимно перпендикулярных направлений электрического вектора).

Для оценки ориентации молекулярных цепей полимера использовался дихроизм полосы  $1021 \text{ см}^{-1}$  [3]. Это объясняется тем, что величина дихроизма указанной полосы не зависит от фазового состояния полимера. Действительно, величины дихроизма для аморфной неориентированной ( $\epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp} = 0,8$ ) и кристаллической неориентированной ( $\epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp} = 0,8$ ) пленок полиэтилентерефталата тождественны. Значения дихроизма полосы  $1021 \text{ см}^{-1}$  для различных объектов приведены в таблице.

Значения дихроизма полосы  $1021 \text{ см}^{-1}$

Лавсан	Исходный	Значения $\epsilon_{\parallel}/\epsilon_{\perp}$			
		прогрет в свободном состоянии		прогрет в натянутом состоянии	
		180°	200°	180°	200°
Вытянутый в 1,5 %-ном водном растворе диметилформамида в 5,5 раза <sup>1</sup>	2,36	1,91	2,00	2,2	—
Вытянутый в производственных условиях (на нагретой поверхности при 85—90°) в 5,5 раза	1,35	1,95	2,12	1,95	1,95

<sup>1</sup> Было установлено, что за время действия пластификатора на полимер при вытяжке (3—5 мин.) полиэтилентерефталат не кристаллизовался.

Наряду с этим заслуживают внимания данные измерения теплоемкости. С точки зрения изменения фазового состояния в процессе нагревания полиэтилентерефталат ничем не отличается от других кристаллизующихся полимеров. Как видно из рентгенограмм и значений интегральных интенсивностей полос  $880$  и  $901 \text{ см}^{-1}$ , в процессе нагревания кристалличность полимера монотонно возрастает.

Больший интерес представляет рассмотрение особенностей процесса ориентации полиэтилентерефталата в зависимости от температуры. Максимальные различия в значениях дихроизма должны наблюдаться на образцах исходных аморфных пленок, вытянутых на холода и при нагревании.

Это может иметь место только на тех полимерах, у которых температура стеклования значительно выше комнатной, т. е. условий, при которых идет вытяжка.

Известно, что процессы вытяжки обычных кристаллических полимеров (полиамиды) проходят через стадию плавления исходных кристаллов с последующей кристаллизацией и ориентацией вновь образованных [4, 5]. Для полиамидов это возможно потому, что процесс вытяжки проходит при температурах намного выше температуры стеклования, т. е. процесс кристаллизации не заторможен. С другой стороны, теплового движения недостаточно ( $t = 20^\circ$ ), чтобы нарушить ориентацию между пачками, образующими вторичную структуру.

Очевидно, если проводить вытяжку полиамидов при температуре  $\sim 100^\circ$ , то мы имели бы то же явление, что и на полиэтилентерефталате, т. е. большую разницу в значениях дихроизма у образцов пленок, вытянутых на холода и при нагревании.

Полиэтилентерефталат интересен тем, что его температура стеклования намного выше комнатной, и поэтому при этой температуре полимер является аморфным.

Исходя из этого, появилась возможность выяснить влияние процесса ориентации на значение дихроизма. Если следовать тому, что процесс перекристаллизации с одновременной ориентацией при температурах выше температуры стеклования идет через аморфизацию [6], то вследствие интенсивного теплового движения молекул должно наблюдаться, с одной стороны, повышение кристалличности полимера внутри пачек (нагрев); с другой стороны, дезориентация между пачками — в случае, если пленка была предварительно закристаллизована.

Вытяжка при температурах ниже температуры стеклования должна приводить к повышению ориентации между пачками как для аморфных, так и для закристаллизованных образцов.

Следовательно, наиболее высокое значение дихроизма должно наблюдаться у пленок, вытянутых на холода, и минимальное — у пленок, вытянутых при температурах выше температуры стеклования.

В последнем случае должна наблюдаться интересная зависимость между температурой вытяжки и значениями дихроизма. Очевидно, чем выше температура вытяжки, тем ниже значение дихроизма. Как видно из таблицы, экспериментально это подтверждается.

В соответствии с предположением, высказанным в цитированной статье [6], следует полагать, что во избежание дезориентации вторичных структур необходимо предварительно вытягивать волокно из полиэтилентерефталата на холода, а затем кристаллизовать в натянутом состоянии. При этом значение дихроизма, казалось бы, не должно меняться, ибо исходная структура зафиксирована.

Однако оказалось, что и в этом случае имеет место небольшое изменение ориентации (таблица). Естественно, что прогрев волокон и пленок в свободном состоянии приводит к большему изменению ориентации, что соответствует полученным данным по дихроизму. Увеличение дихроизма при  $\sim 200^\circ$  объясняется возрастанием кристалличности полимера, следовательно, улучшением ориентации молекул внутри пачек.

Данные теплоемкости также подтверждают дезориентацию между пачками. Несмотря на наблюдаемое повышение кристалличности внутри пачек, что должно при прочих равных условиях приводить к понижению теплоемкости, все-таки наблюдается некоторое повышение теплоемкости, что указывает на дезориентацию пачек.

Приводим значения теплоемкости для волокна лавсан ( $c_p$ , кал/г·град):

Исходное вытянутое в 5,5 раз	
при нагревании . . . . .	0,2936
Прогретое 30 мин. при $150^\circ$ . . . . .	0,2884
То же при $170^\circ$ . . . . .	0,2983

Таким образом, явление повышения кристалличности полиэтилентерефталата при прогреве, показанное структурными методами, не является противоречием резкому повышению разрывных удлинений и эластичности волокна, связанных с изменением в ориентации вторичных структурных образований, происходящих, по-видимому, в процессе прогрева.

### Выводы

1. Рассмотрено влияние температуры вытяжки на эластические свойства пленок и волокон из полиэтилентерефталата.

2. Показано, что в процессе нагревания предварительно растянутого полимера, наряду с возрастанием кристалличности, наблюдается дезориентация вторичных структурных образований. Это позволяет согласовать причины одновременного протекания двух противоположных яв-

лений: кристаллизации внутри пачек и их дезориентации, сопровождающейся резким изменением механических свойств волокон, характерным для аморфных полимеров.

3. Высказано предположение, что повышение эластических свойств (разрывного удлинения) вытянутых волокон при их прогревании в свободном состоянии связано с уменьшением ориентации между пачками молекул полимера<sup>1</sup>.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
1 III 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Коллоидн. ж., 20, 38, 1958.
2. N. Agnold, Kolloid.-Z., 157, 111, 1958.
3. R. G. Quynn, Nature, 173, 1240, 1954; I. M. Ward, Chem. and Ind., 34, 905, 1956.
4. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 88, 867, 1953.
5. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 28, 1099, 1208, 1213, 1325, 1953.
6. П. В. Коэлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Докл. АН СССР, 125, 418, 1959.

#### ELUCIDATION OF THE RELATION BETWEEN STRUCTURE AND ORIENTATION OF MOLECULAR CHAINS OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE

N. V. Mikhailov, O. A. Klueva, V. O. Gorbacheva, E. Z. Fainberg

#### Summary

The effect of the drawing temperature on the elastic properties and structure of films and fibers of polyethyleneterephthalate has been examined.

It has been shown that in the process of heating the stretched fibers and films, alongside a decrease in the degree of crystallinity desorientation of the secondary structural formations may be observed.

<sup>1</sup> В работе принимали участие П. М. Ларионов, З. Н. Заспинок, Е. Е. Силичева.