

**ВЛИЯНИЕ РАСТЯЖКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК
ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

**V. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ
ПРОЦЕССОВ В ОДНООСНОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ**

Г. Л. Берестнева, Д. Я. Цванкин, П. В. Козлов

В работах [1, 2, 3] в общем виде (в соответствии с данными других авторов) было показано, что тепловая обработка пленок из полиэтилентерефталата при температурах выше точки размягчения (стеклования) полимера приводит к кристаллизации полиэтилентерефталата независимо от того, является ли пленка изотропной или она подвернута одноосной вытяжке. Более того, в одной из указанных работ [2] была дана качественная картина кристаллизации однооснорастянутых пленок в зависимости от скорости и температуры, при которых осуществляли вытяжку пленки. В этих работах, как и во всех других, относящихся к рентгеноструктурному исследованию изотропных и однооснорастянутых пленок из полиэтилентерефталата, делается вывод, что как только тепловая обработка изотропной пленки или температура, при которой осуществляют одноосную вытяжку, переходит температурный интервал размягчения полимера, то тотчас в меньшей или большей степени осуществляется кристаллизация продукта. Так, например, для волокон из полиэтилентерефталата Горбачевой и Михайловым [4] прямо указано, что вытяжка такого волокна в интервале температур размягчения полимера или несколько выше ($80-90^\circ$) приводит к кристаллизации продукта.

Некоторые наши предварительные наблюдения показали, что указанная интерпретация рентгеноструктурных данных по пленкам и, по-видимому, также по волокнам из полиэтилентерефталата не является справедливой в таком общем виде без учета скоростей вытяжки и условий прогрева изделий в процессе их формования.

Настоящая работа посвящена более детальному рентгеноструктурному исследованию процессов кристаллизации в пленках из полиэтилентерефталата, полученных в различных условиях их одноосной вытяжки.

Подготовка образцов и методика исследования

В данной работе были использованы аморфные, изотропные пленки из полиэтилентерефталата со средним молекулярным весом последнего в пределах 19000—22000. Пленки формировали из расплава полимера на экспериментальной машине научно-исследовательского института пластических масс (Москва) путем быстрого охлаждения слоя расплава, нанесенного на поверхность барабана машины. Указанные условия формования пленки исключали возможность кристаллизации полимера, что контролировалось рентгеноструктурным методом анализа. Пленки подвергали тепловой обработке и одноосной вытяжке на динамометре типа Шоппера, снабженном тепловой камерой в месте вытяжки и редуктором, позволяющим варьировать скорость вытяжки от 0,1 мм/сек до 5 мм/сек, т. е. так, как это осуществлялось в работе [3]. Тепловая камера могла быть заме-

чена холодильной камерой, при помощи которой представлялось возможным обеспечить быстрое охлаждение пленки тотчас же после вытяжки, осуществляющейся при повышенных температурах. Методика рентгеноструктурного анализа пленок описана в работе [3].

Рентгеноструктурному исследованию были подвергнуты три серии образцов пленок из полиэтилентерефталата, отличавшихся условиями их тепловой обработки.

Первая серия образцов состояла из изотропных, нерастянутых пленок, подвергнутых тепловой обработке от 20 до 170°. Все структурные изменения в таких образцах, как это легко себе представить, возникали в результате кристаллизации полимера при температурах выше температурного интервала размягчения продукта. Прогрев пленок осуществляли в течение трех минут в воздушном термостате с заданной температурой, которая поддерживалась с точностью $\pm 2^\circ$.

Вторая серия образцов состояла из однооснорастянутых пленок, процессы вытяжки которых осуществляли в различных тепловых режимах. Температуру в тепловой камере в процессе вытяжки выдерживали в пределах от 20 до 170°. Точность заданного теплового режима поддерживали в пределах $\pm 1^\circ$. Исходные образцы пленок закрепляли в клеммах динамометра и выдерживали несколько секунд в тепловой камере с заданной температурой для прогрева пленки до температуры камеры. Скорость вытяжки составляла 1 мм/сек, степень вытяжки — 400 %. Во всех случаях вытяжки при температурах ниже точки стеклования полимера деформация протекала с образованием шейки, механизм возникновения которой подробно освещен в работе [2]. Особенность этих образцов заключалась в том, что тотчас после вытяжки они немедленно охлаждались путем замены тепловой камеры на холодильную. Выдерживание пленок в холодильной камере осуществляли в течение 3 мин.

Третья серия образцов состояла также из однооснорастянутых пленок, процессы вытяжки которых осуществляли при различных режимах скорости вытяжки и температурах прогрева пленки. Одна часть образцов была получена в тех же условиях, как это осуществлялось для образцов второй серии. Другую же часть образцов, вытяжка которых осуществлялась при температурах от 20 до 80°, получали при скоростях 1 мм/сек, 3 мм/сек и 5 мм/сек. Деформация этих образцов также сопровождалась возникновением шейки, на которой в условиях высоких скоростных режимов наблюдались резкие светлые полосы, так называемый эффект «серебрения», вызванный возникновением макротрещин. Указанный эффект существенно ослаблялся и вовсе исчезал при вытяжке пленок при более высоких температурах.

Особенность всех образцов этой серии пленок заключалась в том, что тотчас после вытяжки их подвергали дополнительному прогреву при температуре вытяжки в течение 3 мин. Лишь один из образцов, а именно растянутый при 80°, был подвергнут трехминутному прогреву при 180°.

Характеристика образцов пленок, подвергнутых рентгеноструктурному анализу

Первая серия		Вторая серия			Третья серия							
№ № п/п	$t_h, ^\circ C$	№ № п/п	$v,$ мм/сек	$t_b, ^\circ C$	№ № п/п	$v,$ мм/сек	$t_b, ^\circ C$	$t_h, ^\circ C$	№ № п/п	$v,$ мм/сек	$t_b, ^\circ C$	$t_h, ^\circ C$
I	20	VIII	I	20	XV	I	20	20	XXIII	3	20	20
II	60	IX	I	60	XVI	I	60	60	XXIV	3	60	60
III	80	X	I	80	XVII	I	80	80	XXV	3	80	80
IV	95	XI	I	95	XVIII	I	80	180	XXVI	5	20	20
V	120	XII	I	120	XIX	I	95	95	XXVII	5	60	60
VI	150	XIII	I	150	X	I	120	120	XXVIII	5	80	80
VII	170	XIV	I	170	XXI	I	150	170				
					XXII	I	170	170				

Таким образом, в зависимости от температурных условий тепловой обработки нерастянутых и растянутых пленок были подготовлены для рентгеноструктурного анализа указанные три серии образцов, сводная характеристика которых приведена в таблице. В этой таблице t_h , °C означает температуру, при которой подвергали тепловой обработке нерастянутые (первая серия) и растянутые (третья серия) образцы пленок; t_v , °C означает температуру и v мм/сек — скорость, при которых осуществляли вытяжку пленки.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Влияние тепловой обработки изотропных, аморфных пленок на процессы кристаллизации полиэтилентерефталата. Рентгеноструктурному анализу были подвергнуты все пленки первой серии образцов (см. таблицу). Образцы, прогретые при 20, 60, 80, 95° (I, II, III, IV)¹, дают обычные рентгенограммы аморфного, изотропного полиэтилентерефталата, состоящие из двух диффузных гало (рис. 1), которые по мере повышения температуры прогрева пленок становятся несколько более резкими. Более того, специальным опытом по тепловой обработке аморфной, изотропной пленки при 95° в течение 10 час. вместо трехминутного прогрева, как это делалось для всех образцов этой серии, было показано отсутствие кристаллизации. Рентгенограмма такого образца давала типичную картину аморфного материала, аналогичную изображенной на рис. 1. Повышение температуры прогрева до 120° (V) приводит к началу кристаллизации: на широком аморфном гало выступают два, правда, очень слабых дебаевских колец. Дальнейшее повышение температуры прогрева до 150—170° (VI, VII) приводит к интенсивному протеканию кристаллизационных процессов. На рентгенограммах (рис. 2) отчетливо выделяется большое количество резких колец, и почти полностью исчезает аморфное гало.

Таким образом, еще раз показано [5], что начало трехмерного упорядочения в аморфном и изотропном полиэтилентерефталате имеет место лишь в области температур, существенно выше температуры стеклования полимера. Это объясняется тем, что для облегчения процессов кристаллизации необходима предварительная достаточная предкристаллическая упорядоченность в расположении молекулярных цепей полимера [6].

Влияние предварительной упорядоченности, достигаемой одноосной вытяжкой пленок, на процессы кристаллизации полиэтилентерефталата. Рентгеноструктурному анализу были подвергнуты однооснорастянутые пленки при различных температурных условиях вытяжки, которые тотчас после вытяжки резко охлаждали. Поэтому для данной второй серии образцов процессы кристаллизации, если они протекали в пленках, были обязаны лишь тепловому воздействию в процессе самой вытяжки.

Рентгенограммы образцов, растянутых при 20° и 60° (VIII, IX), почти не отличаются друг от друга. Они представляют собой типичные рентгенограммы аморфной текстуры (рис. 3). На рентгенограммах отчетливо выделяются два широких аморфных пятна, возникающих в результате расположения центров цепей молекул лишь в ближнем аморфном порядке, и значительное количество четких меридиальных рефлексов, расположенных на многих слоевых линиях. Особенно отчетливо они наблюдались при съемке наклонных рентгенограмм на 1, 3, 5, 6, 7 и 9-й слоевых линиях (рис. 4); стрелка на рисунке указывает рефлекс на 9-й слоевой линии. Меридиальные рефлексы образца, полученного при 60° (IX), значительно четче. Рассчитанная величина периода по оси цепи составляла

¹ Римские цифры в скобках обозначают номера образцов, характеристика получения которых дана в таблице.

$\sim 10,17 \text{ \AA}$, что приблизительно соответствует длине звена плоской цепочки ($10,9 \text{ \AA}$). Это еще раз показывает, что при температурах, лежащих существенно ниже температуры стеклования, растянутые пленки из полиэтилентерефталата обладают очень высокой степенью ориентации и состоят в основном из плоских выпрямленных цепей.

Отличную и весьма своеобразную рентгенограмму дает образец (X), растянутый при 80° (рис. 5); он обладает структурой, как бы промежуточной между аморфной ориентированной и кристаллической. При этом наблюдается отделение ближайших к меридиану рефлексов (010, 011, 112, 103) сплошного аморфного пятна на нулевой, первой, второй и третьей слоевых линиях. Наличие рефлексов на нулевой слоевой линии (010) свидетельствует о возникновении высокой упорядоченности вдоль оси текстуры; аналогичные рефлексы возникают лишь от кристаллических плоскостей, расположенных параллельно оси «С» кристаллических образований полимера. С другой стороны, отсутствие рефлексов, более удаленных от меридиана, т. е. сохранение в значительной мере аморфного пятна, позволяет считать, что в плоскости перпендикулярной оси текстуры еще нет трехмерного порядка.

Дальнейшее повышение температуры ориентации до 95° (XI) и 120° (XII) вызывает значительные изменения в структуре, в первую очередь обусловленные интенсивным протеканием релаксационных процессов. Рентгенограммы этих образцов, в частности образца XI, показывают, что в процессе деформации лишь часть молекул образует высокоупорядоченные области, подобные кристаллическим. Наличие аморфного гало свидетельствует, что при этих температурах в результате увеличения скоростей релаксационных процессов другая часть полимерных цепей либо не успевает ориентироваться и остается в аморфном изотропном состоянии, либо полностью дезориентируется тепловым движением. Поэтому дальнейшее увеличение температуры деформации приводит к возникновению аморфной, изотропной структуры. Так, при температуре вытяжки 170° (XIV) были получены образцы, рентгенограммы которых совершенно идентичны представленным ранее на рис. 1.

Рентгеноструктурные исследования однооснорастянутых пленок для сравнительно малых скоростей (1 мм/сек) и заданной величины деформации (400%) в различных условиях теплового режима растяжки позволяют сделать следующие выводы. С одной стороны, предварительная упорядоченность в расположении цепных молекул полимера, достигаемая одноосной вытяжкой пленок, несомненно содействует протеканию кристаллизационных процессов в области температурного интервала стеклования полимера. Однако, с другой стороны, при этом повышается также интенсивность релаксационных процессов, что затрудняет кристаллизацию, а при повышенных температурах и вообще полностью противодействует установлению трехмерного порядка в пленках. Таким образом, чем выше температурные условия вытяжки пленок, тем слабее ориентационные эффекты, а так как последние предшествуют кристаллизации, то тем слабее и кристаллизационные процессы.

Влияние дополнительной тепловой обработки на процессы кристаллизации полиэтилентерефталата в однооснорастянутых пленках. Влияние дополнительной тепловой обработки на структуру однооснорастянутых пленок исследовали на примере третьей серии образцов. Дополнительная тепловая обработка проводилась, как отмечалось ранее, в течение 3 мин. при температуре вытяжки. Образцы, растянутые при температурах 20° , 60° , 80° (XV, XVI, XVII), давали рентгенограммы, аналогичные рентгенограммам образцов второй серии, растянутых при этих же температурах, поэтому их структурные особенности здесь рассматриваться не будут. Из сказанного выше следует, что при этих температурах дополнительная тепловая обработка в данных условиях вытяжки не вызывает никаких

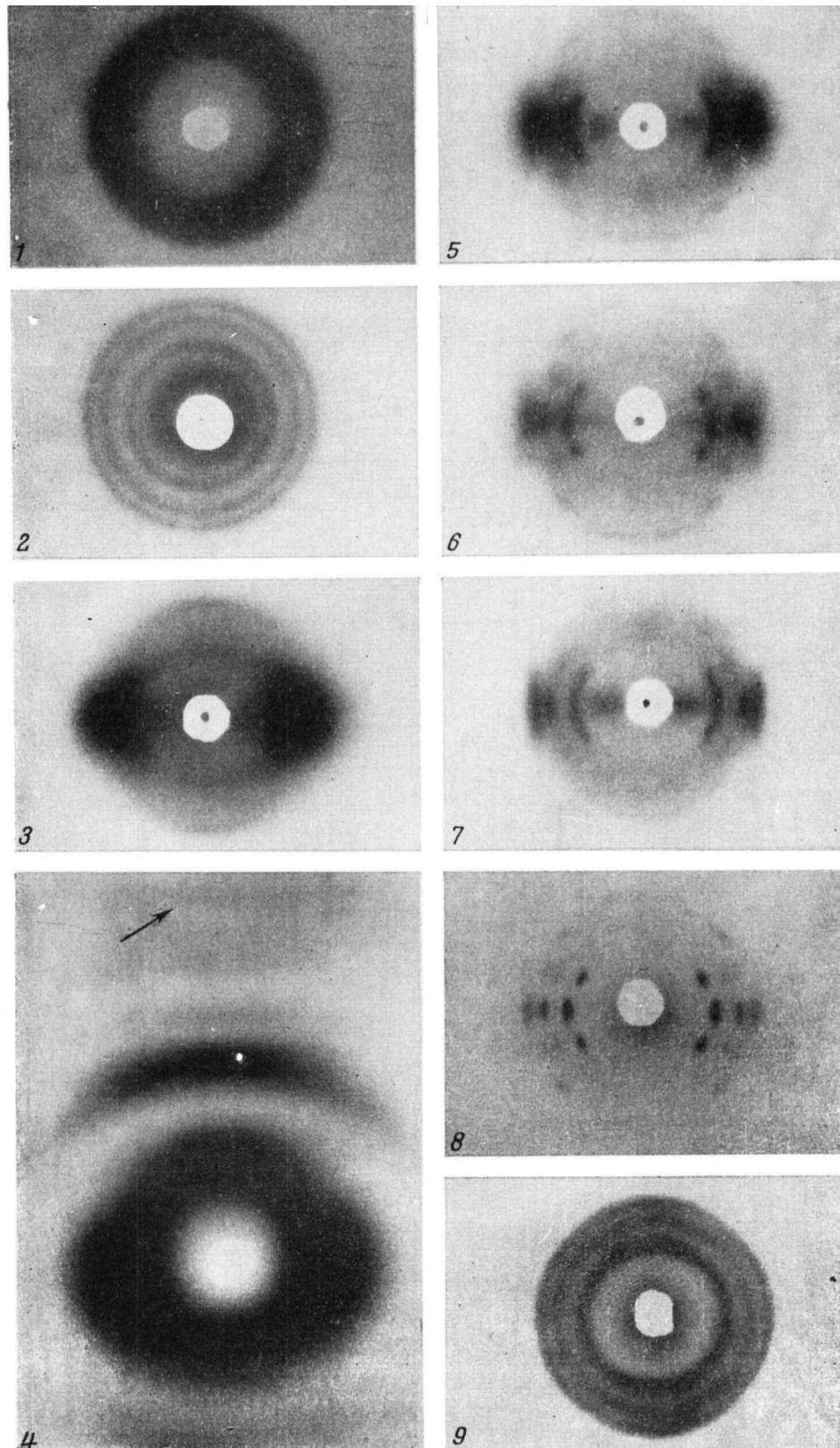


Рис. 1—9. Рентгеноструктурная картина пленок из полиэтилентерефталата:
1 — I; 2 — VII; 3 — VIII; 4 — IX; 5 — X, 6 — IX; 7 — XX; 8 — XVIII; 9 — XXI. Римские цифры
обозначают номера образцов по таблице в тексте

особых структурных изменений в пленках, а наличие и характер последних связаны лишь с условиями вытяжки.

Эффект дополнительной тепловой обработки проявляется лишь для пленок, растянутых выше температуры стеклования. Так, уже при температуре вытяжки 95° (XIX) возникает высокоориентированная кристаллическая структура (рис. 6). Возросшая кристалличность этого образца связана, следовательно, лишь с дополнительным прогревом под напряжением. При этом, по-видимому, образовавшиеся во время деформации высокоупорядоченные области играют роль центров кристаллизации, способствующих направленному росту кристаллических образований.

При температуре деформации 120° (XX) вследствие интенсификации релаксационных процессов ориентация цепей падает: отдельные рефлексы с нулевой и первой слоевой линий расплываются вдоль дебаевских колец, сливаются в дугу (рис. 7).

Однако кристалличность образца возросла (увеличение интенсивности рефлексов) вследствие увеличения температуры прогрева. Таким образом, возросшая кристалличность образца в данном случае связана в значительной мере уже не с направленным ростом кристаллических областей, а с возросшей скоростью кристаллизационных процессов, обусловленной возросшей температурой.

Таким образом, подбором оптимума температуры вытяжки и условий кристаллизации в результате дополнительной тепловой обработки возможно получать высокоориентированные и высококристаллические образцы. Это хорошо иллюстрируется рис. 8, на котором изображена рентгенограмма образца пленки, растянутой при 80° и подвергнутой дополнительной тепловой обработке в течение 3 мин. при 180° (XVIII).

Наконец, рассмотрим образцы, деформируемые при 150° и 170° . Первый образец (XXI) — слегка мутноватый — сохраняет остаточную ориентацию, проявляющуюся на рентгенограмме (рис. 9) в виде слабонамечающихся дуг, расположенных в районе экватора по дебаевским кольцам. Второй образец (XXII) — мутный и хрупкий — обладает структурой высококристаллического изотропного материала. Это связано с полной дезориентацией цепей в пленке, возникшей при высокой температуре вытяжки и последующей сферолитной кристаллизацией этого образца, в результате дополнительной тепловой обработки при той же температуре. Рентгенограмма такого образца соответствует картине структуры, приведенной на рис. 2.

Влияние скорости деформации на процессы кристаллизации однооснорастянутых пленок при их дополнительной тепловой обработке. Для выяснения влияния скорости вытяжки на формирование структур пленок были получены рентгенограммы образцов, ориентированных со скоростями 1; 3 и 5 $\text{мм}/\text{сек}$ при различных температурах ниже точки стеклования полимера или в этой области ($20, 40, 60, 80^\circ$). При этом выяснилось, что с повышением скорости вытяжки понижается температура, при которой возникает начало трехмерной упорядоченности. Так, при скорости, равной 1 $\text{мм}/\text{сек}$, начало такой упорядоченности возникает примерно при 80° ; при скорости вытяжки, равной 3 $\text{мм}/\text{сек}$, — приблизительно при 60° и при скорости вытяжки, равной 5 $\text{мм}/\text{сек}$, — уже при комнатной температуре ($20-25^\circ$). Указанные наблюдения, по-видимому, связаны с тем, что при приложении больших скоростей деформации происходит своеобразное явление «механического расстекловывания» полимера, приводящее к началу формирования трехмерно-упорядоченной, т. е. кристаллической структуры. Так, например, при наивысшей использованной нами скорости деформации уже при температуре 60° были получены образцы (XXVII), рентгеноструктурная характеристика которых показала высокую степень ориентации и кристаллизации. Рентгенограммы таких образцов аналогичны рентгенограммам, изображенным на рис. 7 (XX).

Выводы

В работе проведено рентгеноструктурное исследование процессов кристаллизации полиэтилентерефталата в нерастянутых и однооскоростянутых пленках.

В нерастянутых аморфных пленках процессы кристаллизации осуществляются при тепловой обработке в температурных интервалах, существенно выше температурного интервала размягчения (стеклования) полиэтилентерефталата. Это объясняется тем, что в аморфных, изотропных пленках отсутствует достаточная предварительная упорядоченность в расположении макромолекул полимера, облегчающая начало кристаллизации в температурной области размягчения полимера.

Предварительная вытяжка пленок при небольших скоростях растяжения способствует кристаллизации при более низких температурах, чем это имеет место в изотропных пленках, однако в интервалах выше температуры размягчения полимера. В таких случаях эффект ориентации (упорядочения) предшествует кристаллизации, которая тем полнее, чем выше эффект ориентации. Однако вытяжка пленки при более высоких температурах приводит к возникновению эффекта дезориентации цепей полимера в связи с резким повышением интенсивности релаксационных процессов, протекающих в пленках; при этом кристаллизация полимера уже невозможна.

Дополнительная тепловая обработка однооскоростянутых пленок выше точки стеклования полимера или в области этого температурного интервала при условии сохранения растягивающих усилий на пленку при температурах, при которых осуществлялась вытяжка или выше, приводит к получению пленок с высокими степенями кристаллизации. Это объясняется благоприятными условиями, при которых релаксационным явлениям противодействует механическое поле, действующее на пленку, а отсюда даже при повышенных температурах сохраняется ориентационный эффект, способствующий протеканию кристаллизационных процессов.

Весьма интересным оказалось влияние скорости вытяжки пленок на характер протекания кристаллизационных процессов. Повышение скорости вытяжки существенно снижает температурный интервал начала возникновения в пленках трехмерной упорядоченности, который становится значительно ниже точки размягчения полимера. Возникает своеобразное явление «механического расстекловывания» полимера, механизм которого требует своего подробного изучения.

Всесоюзный научно-исследовательский
киноФотоИнститут

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Докл. АН СССР 125, 118, 1959.
2. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Высокомолек. соед., 1, 324, 1959.
3. П. В. Козлов, Г. Л. Берестнева. Высокомолек. соед., 2, 590, 1960.
4. В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Коллоидн. ж., 20, 38, 1958.
5. Н. J. Kolb, E. F. Izard, J. Appl. Phys., 20, 571, 1949.
6. Г. Л. Берестнева, В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 3, 801, 1961.

EFFECT OF STRETCHING OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES
OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE FILMS. V. X-RAY STUDIES
OF CRYSTALLIZATION PROCESSES IN UNIAXIALLY ORIENTED SPECIMENS

G. L. Berestneva, D. Ya. Tsvankin, P. V. Kozlov

S u m m a r y

Crystallization processes in amorphous, isotropic polyethyleneterephthalate films occur at temperatures considerably above the glass temperature. The explanation for this is the absence in such films of precrystalline ordering. Preliminary stretching of the films at low rates facilitates crystallization at lower temperatures than those at which the process occurs in the case of isotropic films, but still above the glass temperature of the polymer. In such cases an orientation effect precedes the crystallization, the latter being the more complete the larger the former. Stretching of the film at higher temperatures leads to disorientation of the polymer chains, owing to the occurrence of relaxation processes. Crystallization is then impossible. Additional heat treatment of uniaxially stretched films in the glass transition range or at higher temperatures leads to films of higher degrees of crystallinity, provided the stretching forces are maintained. In this case the orientation effect is preserved, favoring the intensive course of the crystallization processes. Elevation of the stretching rate considerably lowers the temperature region of the beginning crystallization which now becomes lower than the glass temperature of the polymer. A peculiar «mechanical devitrification» of the polymer takes place.