

УДК 678.674:539

**ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ В
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОГО
ДАВЛЕНИЯ, И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

Е. Б. Файнштейн, Л. Г. Казарян, Л. А. Игонин

В работах, посвященных изучению влияния давления на электрические релаксационные процессы в полимерах, применяется один из двух способов создания давления: гидростатическое давление, создаваемое жидкостями [1, 2], и давление, создаваемое пуансонами в ячейках, по конструкции сходных с пресс-формами [3—6]. Оба эти способа имеют недостатки: при первом способе имеется опасность изменений физических свойств полимера из-за проникновения в образец жидкости, передающей давление, при втором — давление не является всесторонним. Хотя существует распространенное мнение, что при температурах выше температуры стеклования полимера давление, испытываемое полимером в пресс-форме, можно считать гидростатическим, следует считаться с возможностью появления в образце ориентации, которая может существенно изменить изучаемые релаксационные явления.

Цель данной работы — изучение характера ориентации, возникающей в образцах полипропилентерефталата (ПЭТФ), подвергнутых давлению в цилиндрической пресс-форме, а также изучение влияния различных типов ориентации образцов на электрические релаксационные свойства.

Экспериментальная часть

В работе использованы полученные различными способами следующие образцы ПЭТФ. Аморфная неориентированная пленка 1 толщиной 0,3 мм, полученная экст-

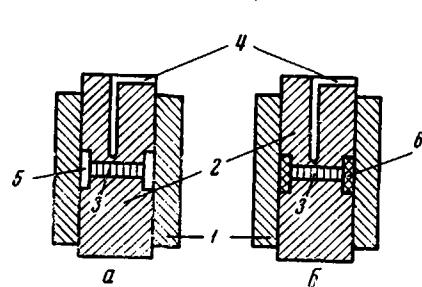


Рис. 1

Рис. 1. Пресс-форма для ориентации образцов давлением с растеканием (а) и без растекания (б) полимера:

1 — матрица, 2 — пуансоны, 3 — образец, 4 — термопара, 5 — зазор для вытекания полимера, 6 — уплотнитель из фторопласта

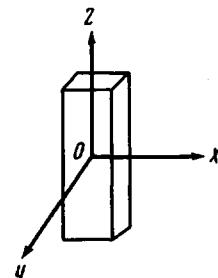


Рис. 2

Рис. 2. Схема направлений рентгеновской съемки образцов

руционным способом. Эта пленка использована в качестве исходной для получения всех остальных типов образцов. Кристаллическая неориентированная пленка 2, полученная из пленки 1 отжигом при 180° в течение 4 час. Аморфная одноосноориен-

К статье Е. Б. Файнштейн и др., на стр. 2344

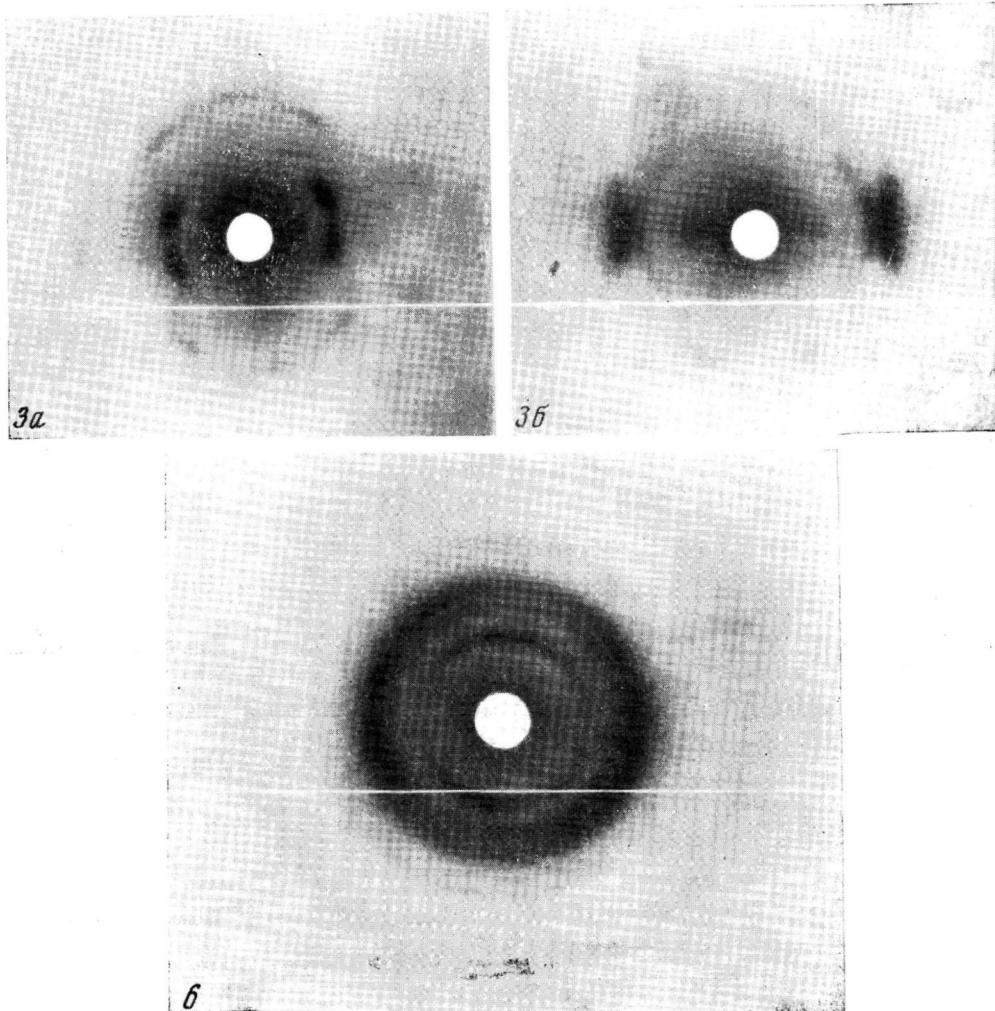


Рис. 3. Рентгенограммы пленки 5, снятые в «лоб» (а) и в «бок» (б)

Рис. 6. Рентгенограмма пленки 6

тированная пленка 3, полученная из пленки 1 вытяжкой на 300%. Двухосноориентированная, частично кристаллическая пленка 4, полученная из пленки 1 на промышленной установке. Пленка 5, полученная из пленки 1 наложением давления 7000 кГ/см² при 180° в течение 1 часа в пресс-форме, специальные зазоры пuhanсонов которой обеспечивают свободное растекание полимера к краям диска (рис. 1, а). Пленка 6, полученная наложением такого же давления в пресс-форме, конструкция которой исключает вытекание образца (рис. 1, б).

Изучение ориентации и степени упорядоченности производили рентгенографическим методом. Для изучения характера ориентации аморфных ориентированных пленок предварительно производили их отжиг при 180°. В случае пленок 5 и 6 отжиг производили как под давлением 7000 кГ/см² при 240°, так и без давления при 180°. В обоих случаях после отжига получали одну и ту же кристаллическую текстуру. Образцы для рентгеновских съемок вырезали из пленок 5 и 6 в виде узких полосок

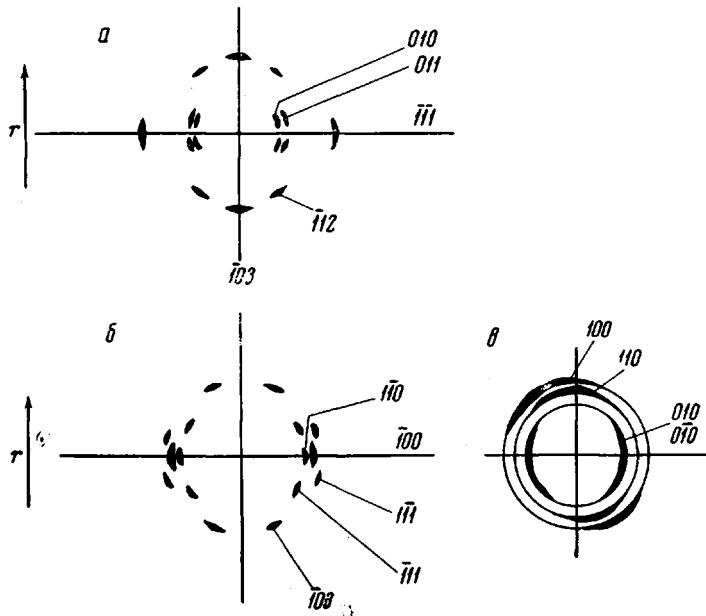


Рис. 4. Схема расположения рефлексов на рентгенограммах пленки 5, снятых в «лоб» (а), в «бок» (б) и в «торец» (в)

вдоль радиуса диска. Съемку производили в трех взаимно перпендикулярных направлениях — X , Y и Z (рис. 2): вдоль оси OX — так называемая съемка в «лоб», вдоль OY — съемка в «бок» и вдоль OZ — съемка в торец. Для съемки в торец образец вырезали перпендикулярно радиусу диска и снимали в «бок».

Измерение тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) производили с помощью моста диэлектрических потерь МЛЕ-1 на частоте 10³ Гц. Электроды наносили путем вакуумного напыления серебра. Образец вместе с электродной ячейкой помещали в термощафу и измерения производили при повышении температуры со скоростью 1 град/мин, через каждые 0,5°.

Результаты и их обсуждение

Ориентация кристаллитов в вытянутых пленках (пленки 3 и 4). Пленка 3, растянутая при 60°, имеет структуру типа аморфной текстуры, как это показано в работе [7]. При кристаллизации этой пленки возникает текстура, близкая к аксиальной. Осью текстуры является ось полимерной цепи (ось c) [8].

Ориентация кристаллитов в двухосноориентированной пленке подробно описана в работах [9,10]. В этой пленке, кристаллической по структуре, существует аксиально-плоскостная текстура. Плоскость 100 лежит, в основном, в плоскости пленки с очень небольшой степенью дисперсии. Оси полимерных цепей расположены также в плоскости пленки, но не изотропно, а существует их преимущественная ориентация вдоль направления намотки пленки.

Ориентация кристаллитов в пленке, полученной под давлением с растеканием (пленка 5). Рентгенограммы этой пленки, снятые в «лоб» и в «бок», приведены на рис. 3, а и б. Направление радиуса вертикальное. Поскольку на фотографиях не все рефлексы хорошо разрешены, на рис. 4 схематически изображено расположение рефлексов на трех рентгенограммах с указанием их индексов. Как видно на рис. 3, рентгенограммы в «лоб» и в «бок» резко отличаются друг от друга. Это свидетельствует о наличии аксиально-плоскостной ориентации кристаллитов, причем особой осью является направление радиуса диска, а особой плоскостью — плоскость диска.

На рентгенограмме в «лоб» наиболее близкими к экватору являются рефлексы 010 и 011. Это рефлексы от первого узла на оси b и от первого диагонального узла в плоскости $b'oc'$ (оси b' и c' — оси обратной решетки). Вектор обратной решетки H_{011} составляет угол 30° с плоскостью $b'oa'$.

На рентгенограмме (рис. 3, а) наблюдаются два рефлекса 010 — один над экваториальной пло-

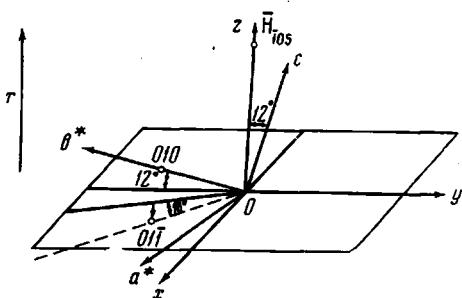


Рис. 5. Схема расположения векторов обратной решетки пленки 5

скостью, другой ниже ее, поэтому следует считать, что ось b' лежит в плоскости диска и составляет угол 15° с нормалью к радиусу диска, так как при этом, если повернуть ось b' вокруг оси OX на угол 15°, рефлекс 010 окажется на 15° выше экваториальной плоскости, а рефлекс 011 — на такой же угол ниже ее (рис. 5). Следовательно, ось c уже не будет направлением особой оси, как это бывает обычно в одноосно растянутых пленках ПЭТФ. Особой осью будет направление, составляющее угол 15° с c -осью и лежащее в плоскости cob' .

Расчет показывает, что этим направлением может быть направление перпендикуляра к плоскости 105, поскольку узел обратной решетки 105 лежит в плоскости cob' , и вектор обратной решетки H_{105} составляет с c -осью угол 12°. При этом, если внимательно посмотреть на рентгенограмму (рис. 3, а), то азимутальный угол рефлекса 010 кажется меньше азимутального угла рефлекса 011, что соответствует расчету, ибо азимутальный угол рефлекса 010 должен быть 12°, а азимутальный угол рефлекса 011 — 18°.

Рефлекс от оси a' очень интенсивен на рентгенограмме в «бок» (рис. 3, б). Следовательно, ось a' направлена почти перпендикулярно плоскости пленки.

Поскольку угол между осями a' и b' составляет около 60°, то, если оси b' лежат в плоскости пленки, оси a' будут отклонены от нормали к пленке на $\pm 30^\circ$. Однако рентгенограмма в «торец» показывает, что угол между двумя рефлексами 100 равен 40°, а это означает, что a' -ось отклонена от оси OX на 20°, и, следовательно, плоскость 100 (плоскость бензольных колец) отклонена от плоскости пленки на 20°.

Отсюда также следует, что оси b' не лежат в плоскости пленки, а также отклонены на угол $\pm 10^\circ$. Но поскольку дисперсия в азимутальной ориентации кристаллитов велика, рефлексы 010 на рентгенограмме в «торце» не расщепляются, а сливаются в одну дугу (рис. 4, в).

Тот факт, что ось b' выведена из экваториальной плоскости на 15°, свидетельствует о том, что ось a' тоже должна быть выведена из экваториальной плоскости на угол 7,5°. Но и в этом случае, вследствие дисперсии ориентации, происходит угловое уширение этого рефлекса, которое приводит к слиянию двух рефлексов в один. На рентгенограмме видно, что

угловая расходимость рефлекса 100 намного больше угловой расходимости других рефлексов (010, 011, 110, 103). Индексы остальных рефлексов приведены на рис. 4.

Следует указать, что такая ориентация наблюдается на периферии диска. В центре диска, несмотря на то, что произошло значительное уменьшение толщины диска, никаких следов ориентации не обнаруживается. Это доказывает, что пленка в центре испытывает давление, близкое к всестороннему, что было обнаружено для металлов еще Бриджменом [11].

Таким образом, при растекании пленки ПЭТФ под давлением возникает своеобразная аксиально-плоскостная текстура. Особой осью является направление (H_{100}), параллельное радиусу диска, особой плоскостью — плоскость, параллельная плоскости диска. Ось полимерной цепи (ось c) направлена под углом 15° к радиусу растекания пленки, плоскость бензольных колец (плоскость 100) лежит под углом 20° к плоскости пленки. Дисперсия в ориентации осей и плоскостей небольшая. (Она > 7 и $< 15^\circ$).

Ориентация кристаллитов в пленке, полученной под давлением без растекания (пленка 6). Характерной особенностью этой пленки является наличие ориентации как на периферии пленки, так и в центре.

Рентгенограмма образца, вырезанного вдоль радиуса диска, приведена на рис. 6. Направление радиуса вертикальное. Степень ориентации кристаллитов невелика. Текстура не аксиально-плоскостная, а аксиальная, вероятно, из-за очень большой дисперсии в ориентации. Ось текстуры направлена перпендикулярно радиусу диска. Интересно отметить, что ориентация кристаллитов в такой пленке подобна ориентации кристаллитов в отрицательных сферолитах ПЭТФ [12] с той лишь разницей, что в пленке, ориентированной под давлением, ось текстуры направлена перпендикулярно радиусу диска, а в сферолитах — параллельно радиусу сферолита.

Рассмотрим расположение осей обратного пространства вокруг оси текстуры (рис. 7). Для этого схематически расположим ось текстуры вертикально; тогда максимум рефлекса 010 будет на экваторе, а рефлексы 110 и 100 — на меридиане. Осью аксиальной текстуры будет направление обратного вектора H_{210} . Вектора H_{100} и H_{110} составляют угол 22° с этой осью и при пересечении узлов обратной решетки со сферой Эвальда максимум интенсивности рефлексов 100 и 110 окажется на меридиане. Вектор H_{010} , будучи под углом 60° к вектору H_{100} , составляет с осью текстуры угол 82° и при большой дисперсии в ориентации узел 100 обратной решетки пересечется со сферой Эвальда на экваторе. c -Ось, будучи перпендикулярной a^* - и b^* -оси, расположится в плоскости, перпендикулярной плоскости диска и проходящей через радиус диска.

Таким образом, в пленке, полученной под давлением без растекания, хотя и не происходит уменьшения толщины, происходит ориентация кристаллитов, возникает аксиальная текстура. Осью текстуры оказывается направление, перпендикулярное к плоскостям 210. При этом b^* -ось обратной решетки и c -ось прямой решетки оказываются расположенными изотропно в плоскости, перпендикулярной плоскости диска и параллельной радиусу диска.

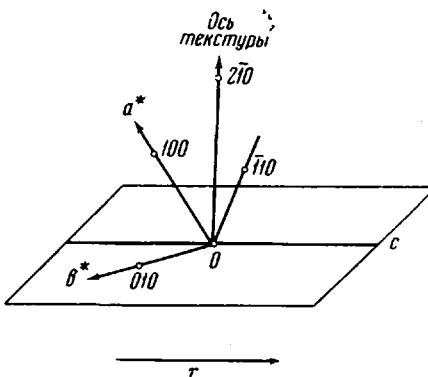


Рис. 7. Схема расположения векторов обратной решетки пленки 6

Влияние ориентации на некоторые электрические релаксационные свойства пленки ПЭТФ. На рис. 8 представлены зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры на частоте 10^3 Гц для пленок ПЭТФ, имеющих различную предысторию (пленки 1—5). Кривая 1, полученная для аморфной пленки 1, согласуется с литературными данными [13—16]. В рассматриваемой температурной области наблюдается пик дипольно-сегментальных потерь. Наличие этого пика обычно связывают с релаксацией сегментов основной цепи полимера, за которую ответственны, главным образом, сложно-эфирные группы [13—15]. При кристаллизации полимера происходит упорядочение цепей, при котором, по-видимому, цепи переходят в *транс*-положение. Это может явиться одной из причин уменьшения дипольного момента и подвижности сегментов, приводящего к сдви-

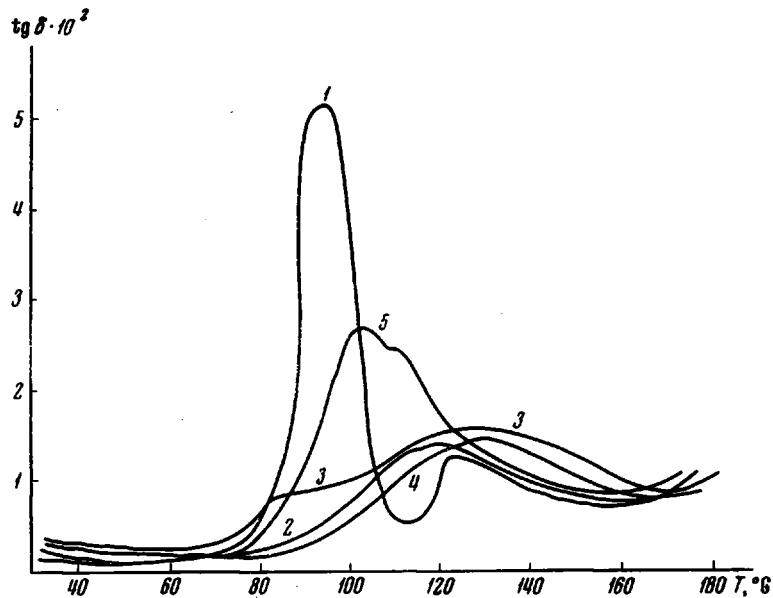


Рис. 8. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ пленок ПЭТФ, ориентированных различными способами, от температуры на частоте 10^3 Гц. (Нумерация кривых соответствует нумерации пленок в тексте)

гу пика дипольно-сегментальных потерь в область высоких температур и к резкому уменьшению величины диэлектрических потерь [13] (кривая 2 на рис. 8). На кривой 1 можно видеть небольшой пик при температуре $120\text{--}130^\circ$. Наличие этого пика свидетельствует о происходящей в процессе нагревания при измерении $\operatorname{tg} \delta$ кристаллизации. Эта же причина вызывает слияние кривых 1 и 2 в высокотемпературной области.

Кривая 3 для одноосноориентированной аморфной пленки имеет форму, свидетельствующую о значительной кристаллизации, происходящей при нагревании образца в процессе измерения $\operatorname{tg} \delta$. Поскольку при ориентации происходит переход цепей ПЭТФ в *транс*-положение [7, 17—18], кристаллизация ориентированной пленки начинается при более низких температурах. В связи с этим нам представляется, что ход кривой 3 можно объяснить следующим образом. При нагревании пленки 3 до 80° релаксационные процессы развиваются так же, как в аморфной неориентированной пленке 1 (кривая 3 в этой области совпадает с кривой 1). После 80° наблюдается резкое различие в ходе кривых, которое, по-видимому, вызвано кристаллизацией ориентированного полимера при более низкой температуре вследствие перехода цепей при ориентации в *транс*-положение. Таким образом, при температурах, соответствующих области максимума дипольно-сегментальных потерь на кривой 1, где неориентированный образец был

еще аморфным, в ориентированном имеется уже значительная кристалличность. Это приводит к резкому уменьшению диэлектрических потерь пленки 3 по сравнению с пленкой 1 в области температур 80–110°. Максимум на кривой 3, наблюдающийся при температуре около 135°, относится уже к закристаллизованной в процессе измерения пленке. Подтверждением этому может служить совпадение кривых 3 и 4 в области этого максимума (кривая 4 относится к кристаллической ориентированной пленке 4). На кривой 4 отсутствует первоначальный резкий подъем при 70–80° и переход на плато, характерный для пленки 3.

Кривая 5 представляет зависимость $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ для аморфной пленки, подвергнутой предварительно давлению 7000 кГ/см² при 180° (пленка 5). Ход кривой 5 во многом сведен с ходом кривой 3; наблюдается также появление плато и перегиб кривой; величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ уменьшается по сравнению с пленкой 1, область максимума сдвигается к более высоким температурам (110–115°). Можно предположить, что при сжатии полимера *транс*-положение цепей становится энергетически более выгодным, подобно тому, как это происходит при ориентации вытяжкой. Это приводит к кристаллизации полимера, испытавшего предварительно давление, при более низких температурах. Однако степень ориентации в этом случае невелика, поэтому сдвиг области потерь к высоким температурам и уменьшение величины $\operatorname{tg} \delta$ в максимуме менее значительно, чем при одноосной вытяжке на 300 %.

Выводы

1. При наложении высокого внешнего давления на полиэтилентерефталат (ПЭТФ) в устройстве типа пресс-формы происходит ориентация образца и, следовательно, нельзя считать давление всесторонним.

2. В том случае, когда под давлением происходит частичное вытекание материала из пресс-формы, в образце возникает своеобразная аксиально-плоскостная текстура. Особой осью является направление, параллельное радиусу диска, особой плоскостью — плоскость, параллельная плоскости диска. Ось полимерной цепи направлена под углом 15° к радиусу растекания пленки, плоскость бензольных колец лежит под углом 20° к плоскости пленки. Дисперсия в ориентации осей и плоскостей > 7 и < 15 .

3. Когда вытекание полимера из пресс-формы не имеет места, под давлением происходит образование аксиальной текстуры. Ось текстуры оказывается направление, перпендикулярное к плоскостям 210. При этом *b**-ось обратной решетки и *c*-ось прямой решетки оказываются расположеными изотропно в плоскости, перпендикулярной плоскости диска и параллельной радиусу диска.

4. При ориентации, вызванной наложением высокого давления в пресс-форме, происходят изменения характера зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(T)$, аналогичные тем, которые наблюдаются при ориентации вытяжкой. Область максимума дипольно-сегментальных потерь сдвигается в сторону высоких температур, величина $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ уменьшается, изменяется форма кривой. Повидимому, при наложении давления цепи ПЭТФ, как и при растяжении, переходят в *транс*-положение, что облегчает последующую кристаллизацию полимера в отсутствие давления.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
31 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Williams, Trans. Faraday Soc., 60, 1548, 1964.
2. S. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima, K. Jada, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1297, 1968.
3. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 128, 127, 1959.
4. J. Koppelman, J. Gießen, Kolloid-Z., 175, 97, 1961.
5. O'Reilly, J. Polymer Sci., 57, 429, 1962.

6. Е. Б. Файнштейн, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., А11, 1150, 1969.
 7. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
 8. R. P. Daubeny, C. W. Bunn, C. J. Brown, Proc. Roy. Soc., 226, 531, 1954.
 9. W. J. Dulmage, A. L. Geddes, J. Polymer Sci., 31, 499, 1958.
 10. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 5, 129, 1963.
 11. П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 144.
 12. A. Keller, J. Polymer Sci., 18, 351, 1953.
 13. W. Reddish, Trans. Faraday Soc., 46, 459, 1950.
 14. Г. П. Михайлов, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., 1, 9, 29, 1959.
 15. J. Ichida, K. Yamafuji, H. Ito, M. Takayanagi, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 184, 97, 1962.
 16. Г. Л. Берестнева, Л. Л. Бурштейн, П. В. Коэлов, Г. П. Михайлов, К. Е. Нордбек, Высокомолек. соед., 2, 1739, 1960.
 17. P. G. Schmidt, J. Polymer Sci., A1, 1271, 1963.
 18. C. J. Heffelfinger, P. G. Schmidt, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2661, 1965.
-

**ORIENTATIONAL EFFECTS IN POLYETHYLENETEREPHTALATE
CAUSED BY HIGH PRESSURE AND THEIR INFLUENCE ON DIELECTRIC
AND RELAXATION BEHAVIOR**

E. B. Fainshtain, L. G. Kazaryan, L. A. Igonin

Summary

By means of X-ray technique it has been studied orientation in PETP rising under high pressure in special pressing-cell. When pressure causes partial outflow of the polymer, axially-flat texture appears. Particular axis is directed parallel to the disk radius, particular plane is parallel to the disk planes. Axis of the polymer chain is directed with the angle of 15° to the outflow radius, the plane of the benzene rings 20° to the film plane. Dispersion in orientation of axis and planes is small (7–15°). Under the conditions excluding outflow of the polymer, axial texture is risen. The texture axis is perpendicular to the plane 210, b^* -axis of the inverse lattice and c -axis of the direct lattice are isotropically set in the plane perpendicular to the disk plane and parallel to the disk radius. Orientation causes changes in the curve $\operatorname{tg} \delta = f(t)$ similar to ones at orientational drawing (maximum of dipole-segmental losses is shifted to the higher temperatures, $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ is decreased, the curve shape is changed). Axial pressure as well as drawing probably causes transition of PETP chains into *trans*-conformation.