

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
НА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН
ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Д. Симоз, С. Факиров, Н. Михайлов,
П. Петренко

С помощью линейной дилатометрии и рентгенографии исследованы термомеханические свойства при разных напряжениях ориентированных и неориентированных волокон полизтилентерефталата, подвергнутых различной термической обработке. Показано, что линейная дилатометрия как статический термомеханический метод является не менее информативной, чем другие динамические термомеханические методы при исследовании природы температурных переходов в волокнах. Получены новые экспериментальные результаты, подтверждающие нелинейную зависимость температуры стеклования T_c (плавления) от приложенных напряжений. Показано, что максимумы кривых T_c (плавления) — напряжение наблюдаются при напряжениях, равных внутренним напряжениям, вызванным процессами кристаллизации и дезориентации в ориентированных волокнах.

Экспериментально обнаружено, что при больших напряжениях на кривой температура плавления — напряжение проявляется тенденция к образованию минимума.

В большинстве органических полимеров наблюдается сложный комплекс температурных переходов, наиболее известными из которых являются стеклование и кристаллизация. Каждому переходу соответствует свой вид движения в полимерных телах, и в настоящее время справедливо говорят о множественности переходов в полимерах [1].

Козлов и Кайминь с сотр. [2] провели исследование аморфных и кристаллических пленок триацетатцеллюлозы и полизтилентерефталата (ПЭТФ) методом линейной дилатометрии, а также термомеханическим, термolumинесцентным и радиотермolumинесцентным методами. Авторы обнаружили целый ряд температурных переходов в этих полимерах и разделили такие переходы на две большие группы. К первой группе относятся изофазовые переходы (в пределах аморфного или кристаллического состояний); они связаны с подвижностью радикалов, сегментов, макромолекул и надмолекулярных образований. Ко второй группе относятся фазовые переходы, связанные с явлениями кристаллизации, рекристаллизации и плавлением кристаллов.

Одним из наиболее удобных объектов исследования температурных переходов является ПЭТФ, из которого сравнительно легко можно изготовить образцы разной кристалличности и ориентации. В настоящее время многочисленными исследованиями [3—8] установлено, что для ПЭТФ характерны два перехода; вблизи 40° (β -переход) и вблизи 100° (α -переход). Последний соответствует T_c , связанной с появлением сегментальной подвижности.

В данной работе представлены результаты исследования термомеханического поведения волокон ПЭТФ сравнительно простым в отношении используемой аппаратуры методом линейной дилатометрии. Этот метод уже был успешно применен для исследования температурных переходов в пленках из триацетата целлюлозы и ПЭТФ [2, 9].

Объекты и методы исследования

Исследованы два вида волокон из ПЭТФ (типа «ямболен» производства комбината полиэфирных волокон, Болгария): ориентированные (вытяжка в 5,5 раза) толщиной 4 *денье* и неориентированные, полученные непосредственно после фильеры без дополнительной обработки толщиной 153 *денье*.

Из этих волокон были приготовлены образцы разной кристалличности в результате 6 час. нагревания в инертной среде в свободном состоянии. Соответствующую температуру в камере поддерживали при помощи ультратермостата. Согласно [6], указанного времени вполне достаточно для получения максимальной кристалличности при данной температуре.

Степень кристалличности α контролировали рентгеновским способом. Образцы готовили как по методу, использованному в работе [9] (параллельная намотка витков на металлическую рамку), так и прессованием таблетки из измельченного в жидким азоте до порошкообразного состояния волокна. Так как полученные одним и другим способом образцы отличались по α не более чем на 3—4%, мы предпочли первый из них как более удобный. Рентгеновские исследования проводили на установке УРС-50ИМ с использованием Си K_{α} -излучения при врачающемся образце. Режим работы трубки 35 *кв*, 13 *а* и 10 *имп/сек*. Скорость движения бумаги 2 *град/сек*. Полученные дифрактограммы планиметрировали и из соответствующих площадей вычисляли α [10].

Термомеханические исследования проводили на предложенном Кайминем [11] линейном дилатометре. Температуру в дилатометре повышали со скоростью ~ 1 *град/мин*. Изменения линейных размеров образца измеряли с помощью предварительно прокалиброванного окуляр-микрометра при увеличении 10×10 с точностью до 5 *мкм*. Длина каждого волокна составляла около 200 *мм*, но в дилатометре следили за изменением участка длиной 35—40 *мм*. Для этого рабочего участка волокна определяли предварительно поперечное сечение как среднюю величину из 20 измерений окуляр-микрометром микроскопа МИН-8. Приложенное статическое внешнее напряжение рассчитывали по отношению к начальному поперечному сечению.

Температуры переходов, которые на кривых не выявляются ярко выраженным изломом, определяли на основании кривых абсолютная деформация — температура.

Результаты и их обсуждение

Влияние термообработки на кристалличность ориентированных и неориентированных волокон ПЭТФ. В таблице приведены результаты влияния термообработки на кристалличность ориентированных и неориентированных волокон.

Степень кристалличности, определенная рентгенографическим методом, показывает, что отжиг исходных ($\alpha = 39\%$) ориентированных аморфно-кристаллических волокон ПЭТФ при температуре, близкой к T_c (87°), понижает кристалличность волокон.

Влияние температуры отжига на α , полуширина пиков n и на произведение $\alpha \cdot n$ (число кристаллитов) для ориентированных и неориентированных волокон из ПЭТФ

Т. отжига, °C	α , %	n	$\alpha \cdot n$
Ориентированные			
87	23,5	34	799
125	39	33	1287
140	42	32	1344
200	52	23	1196
Неориентированные			
87	0	—	—
100	18	109	1962
101	23	46,5	1115
135	32	37	1184
140	31,5	36	1134
170	31,5	29,5	930
200	31	27	837

Дилатометрические кривые аморфно-кристаллических ориентированных волокон ПЭТФ. На рис. 1, а даны кривые, характеризующие температурную зависимость изменения линейных размеров при различных при-

отжигах аморфных неориентированных волокон при той же температуре не сопровождается кристаллизацией, выявляемой рентгеноструктурным анализом. При повышении температуры отжига существенно выше T_c α обоих типов волокон растет, как это видно из данных таблицы.

Приведенные наблюдения совпадают с результатами других авторов [6, 12], согласно которым кристаллизация ПЭТФ отсутствует при температурах отжига до 98° , хотя T_c аморфного ПЭТФ составляет 67° . Эти авторы предполагают, что в интервале 67 — 90° протекает только процесс ориентации бензольных колец без возникновения кристаллитов.

ложенных внешних напряжениях σ для аморфно-кристаллических исходных, ориентированных волокон. Так же выглядят и кривые волокон, подвергнутых предварительно термообработке при 87 и 140°. Ход кривых для этих температур отжига имеет много общего. Так, например, при самых низких напряжениях (150–400 g/mm^2) обнаруживаются хорошо выраженные максимумы и минимумы указанной зависимости. Видно, что максимумы связаны с температурами, при которых начинается интенсивная кристаллизация волокон. Эти максимумы лежат на температурной шкале между 130–150°, что согласуется с результатами, полученными другими методами исследования термомеханических свойств волокон ПЭТФ [13].

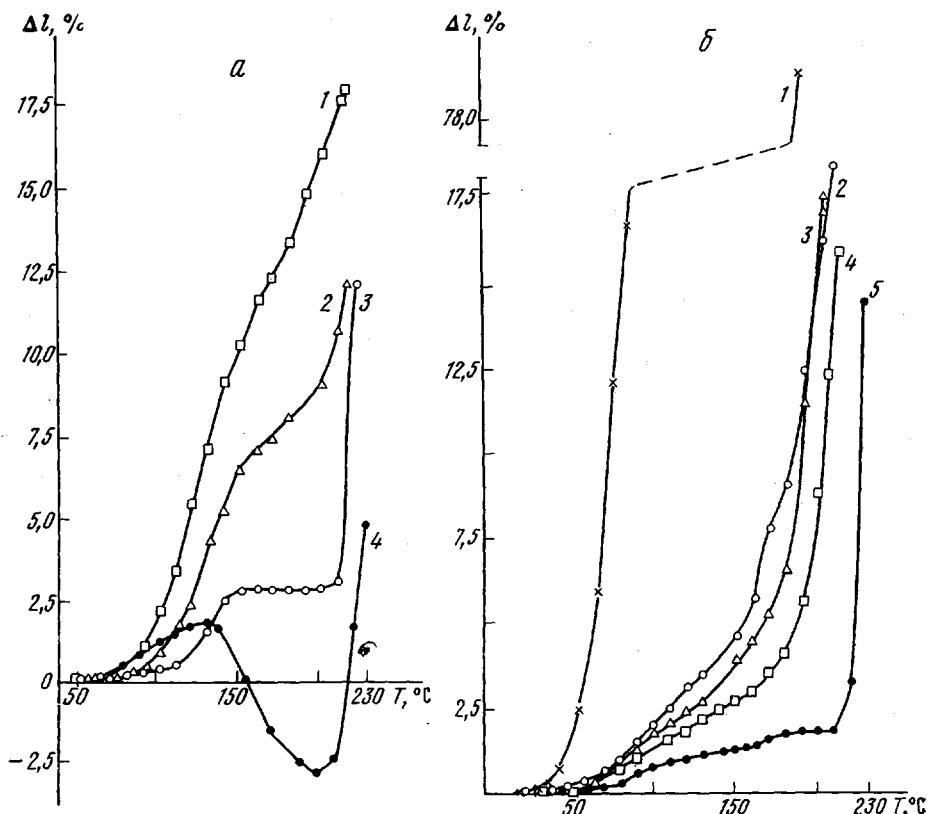
Нисходящая часть кривых для тех же напряжений при дальнейшем повышении температуры, по-видимому, связана с протеканием двух процессов – кристаллизации и дезориентации, в результате которых в волокнах возникают внутренние напряжения, противодействующие внешним напряжениям и превышающие их по величинам. Минимумы кривых, которые находятся между 190–200°, для указанных выше напряжений свидетельствуют о прекращении процессов кристаллизации. Таким образом, выявляется температурный интервал между 130 и 190°, в котором кристаллизация протекает самым интенсивным образом. Установленный наими температурный интервал интенсивной кристаллизации волокон ПЭТФ полностью совпадает с установленным другими авторами [13].

Наконец, круто восходящий участок кривых при повышении температуры выше 200° связан с увеличенной деформационной способностью исследованных волокон. Эта склонность к большим деформациям обусловлена, с одной стороны, процессом плавления кристаллических структур и, с другой – увеличившейся подвижностью макромолекул и агрегатов из них. В конечном итоге при достижении температуры порядка 225° прочность волокна становится меньше, чем приложенное внешнее напряжение, и волокно разрушается.

С нарастанием внешнего напряжения (рис. 1, а) наблюдается сильное изменение вида кривых, подобное обнаруженным при термомеханических исследованиях триацетатного волокна [14]. Следует отметить, что при применении определенных внешних напряжений, величина которых зависит от температуры отжига, получаются кривые, вид которых имеет много общего с таковыми же для некристаллизующихся полимеров. Однако это сходство формально. В нашем случае, когда речь идет о выравнивании внешнего напряжения с внутренним, форма кривых, как было показано выше, является следствием дезориентационных и кристаллизационных процессов в волокнах. Именно эти кривые иллюстрируют наилучшим образом ширину температурного интервала интенсивнейшей кристаллизации. При использовании более высоких напряжений наступает характерное изменение профиля кривых – увеличивается наклон и подчеркивается тенденция к исчезновению плато. Очевидно, сходство в характере дилатометрических кривых исходного образца и отожженных при 87 и 140° (рис. 1, а) связано с тем, что все они термически обрабатывались при температурах ниже интервала интенсивной кристаллизации. По этой причине во время дилатометрических измерений наступает интенсивная кристаллизация и перекристаллизация в соответствующем, благоприятном для этих процессов температурном интервале.

Если речь идет о волокнах, отожженных при 200°, можно отметить, что так как максимальная для этой температуры кристалличность достигнута во время отжига, в ходе дилатометрических измерений не протекают или почти не протекают процессы кристаллизации. Поэтому дилатометрические кривые на рис. 1, б значительно отличаются от серии кривых, рассмотренных выше (рис. 1, а).

Дилатометрические кривые аморфных и аморфно-кристаллических неориентированных волокон ПЭТФ. Дилатометрические кривые термообрабо-



таних неориентированных аморфных и аморфно-кристаллических волокон ПЭТФ, представленных на рис. 1, *в*, показывают большую деформируемость таких волокон даже при малых напряжениях, что нельзя сказать об ориентированных. Кроме того, неориентированные аморфные волокна проявляют многократно большие деформации (рис. 1, *в*) по сравнению с неориентированными аморфно-кристаллическими волокнами (рис. 1, *г*). По своей природе, они, по-видимому, являются вынужденными высокоэластическими деформациями, ибо обнаруживаются ниже T_c полимера.

Термомеханические кривые аморфных волокон имеют максимумы между 80 и 100°. Их можно рассматривать как проявление начавшейся интенсивной кристаллизации в значительной мере вытянутых при достижении этой температуры волокон. Основанием для подобного предположения служит рентгеновская установленная кристалличность отожженных при 100° неориентированных аморфных волокон (таблица). Температуры, при которых начинается заметная кристаллизация у отожженных при 100 и 101° неориентированных аморфно-кристаллических волокон, в ходе измерения находятся обычно выше 100° (рис. 1, *г*). Вообще характер дилатометрических кривых для аморфно-кристаллических неориентированных волокон имеет много общего с кривыми для ориентированных волокон (ср. рис. 1, *г* и *а, б*). Отличаются они от последних только отсутствием минимума при низких напряжениях. Это может быть связано с относительно высокой начальной кристалличностью (около 20%) по сравнению с конечной, максимально возможной для этого типа волокон (30%), а также с протеканием в меньшей мере процессов дезориентации по сравнению с ориентированными волокнами.

Зависимость T_c от температуры термообработки и связанный с ней α волокон ПЭТФ. Было установлено, что T_c очень чувствительна к изменениям кристалличности полимера. Так, например, у аморфно-кристалличес-

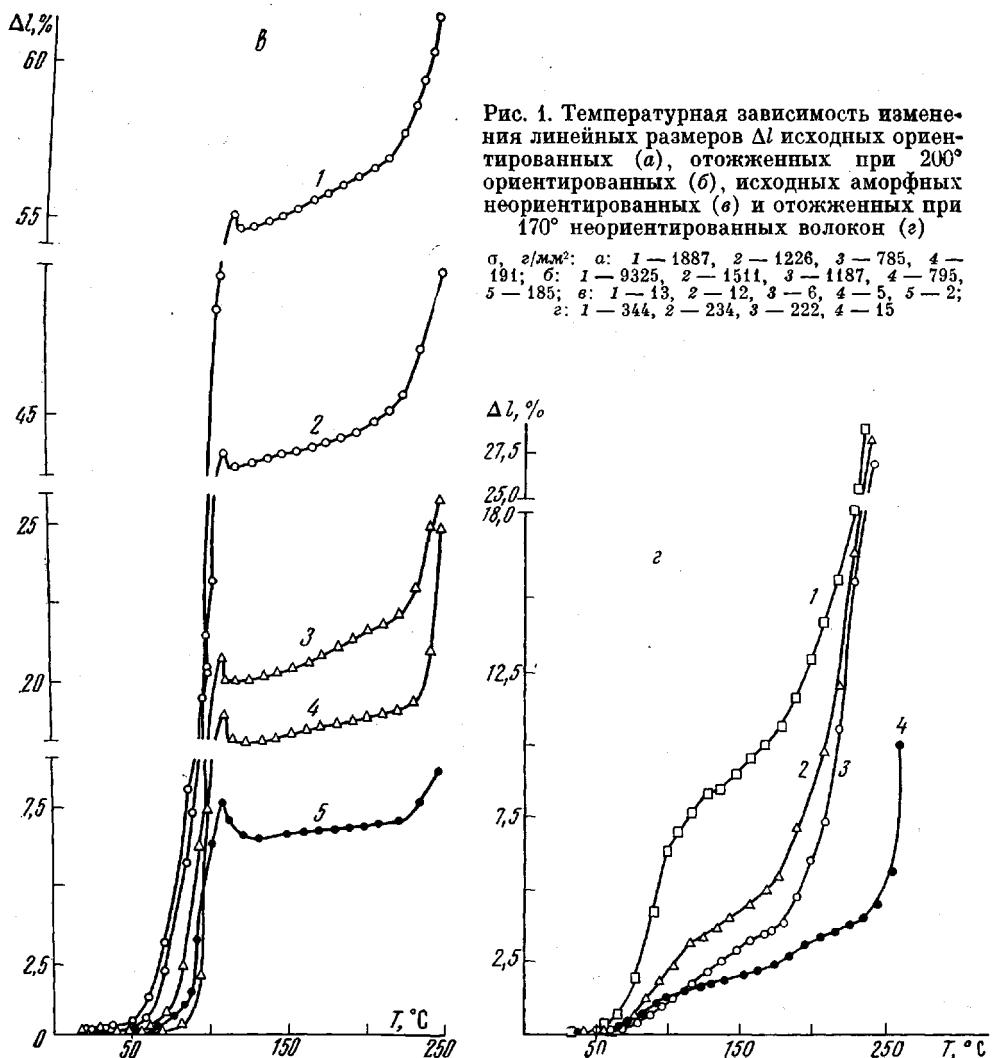


Рис. 1. Температурная зависимость изменения линейных размеров Δl исходных ориентированных (а), отожженных при 200° ориентированных (б), исходных аморфных неориентированных (в) и отожженных при 170° неориентированных волокон (г)

σ , dyn/cm^2 : а: 1 — 1887, 2 — 1226, 3 — 785, 4 — 191; б: 1 — 9325, 2 — 1511, 3 — 1187, 4 — 795, 5 — 185; в: 1 — 13, 2 — 12, 3 — 6, 4 — 5, 5 — 2; г: 1 — 344, 2 — 234, 3 — 222, 4 — 15

ских неориентированных и у кристаллических ориентированных образцов T_c нарастает от 80 до 125° по мере увеличения α [15]. Вскоре после этого было обнаружено, однако, что подобная тенденция характерна только до достижения определенной α , после которой T_c понижается [3].

Илерс и Бройер [5] при исследовании пленок разной α нашли, что понижение T_c наступает после достижения α порядка 30 %. Кроме того, они связывают это явление с величиной кристаллитов в образцах. При низких и средних α полимер характеризуется большим числом мелких кристаллитов, которые играют роль пространственной сетки и затрудняют движение сегментов в аморфных участках волокна. В то же время при более высоких α число кристаллитов меньше, но они крупнее и таким образом предоставляют большую свободу движению сегментов.

Дамблетон и Мурайами, комбинируя исследования динамических механических свойств ПЭТФ с рентгеноструктурными данными, показали на неориентированных [6] и ориентированных [7] волокнах разной α , что, действительно, увеличению α сопутствует нарастание размеров (соответственно объема) кристаллитов, а также изменение их числа.

Результаты наших линейно-дилатометрических измерений подтверждают наличие подобной зависимости. На рис. 2 представлена зависи-

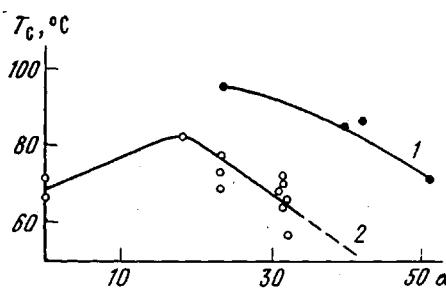


Рис. 2. Зависимость T_c от α ориентированных (1) и неориентированных волокон (2) при $\sigma = 1226$ (1) и $14 \text{ г}/\text{мм}^2$ (2)

мость T_c от α для ориентированных и неориентированных волокон ПЭТФ. Отсутствие ориентированных волокон низкой кристалличности не позволило нам исследовать эту зависимость в более широком интервале кристалличности, но тем не менее нисходящий ход кривой (рис. 2) подтверждает найденную другими методами [3–5] закономерность.

Неориентированные волокна позволяют препарировать образцы с более широким набором α (таблица), поэтому для таких волокон максимум на кривой ярко выражен (рис. 2). Существенно, что в наших исследованиях этот максимум проявляется не при $\alpha = 30$, а при 20%. Можно предположить, что это различие связано с неодинаковыми способами обработки дифракционных кривых для вычисления α .

Однако, учитывая хорошее совпадение между определенными нами значениями этой величины и определенными для аналогичных образцов другими авторами [7] (разница 1–2%), можно объяснить эти расхождения разными методами испытания и различием объектов исследования (пленки, волокна). Предложенное Илерсом и Брайером [5] объяснение нелинейной зависимости T_c от α , по-видимому, справедливо. Оно подтверждается и нашими результатами в отношении влияния температуры отжига на полуширину пиков. С повышением температуры отжига полуширина пиков, как и число кристаллитов, падает (таблица), что свидетельствует о нарастании размеров кристаллитов.

Зависимость температурных переходов от приложенного напряжения. Анализируя теоретические и экспериментальные исследования Флори, Джейла, Манделькерна и других авторов, Френкель разграничивает три типа зависимости температурных переходов от величины приложенного напряжения в ориентированных полимерных системах [16]. Когда молекулы ориентированы, но не максимально вытянуты, а напряжение приложено параллельно их осям, температура плавления нарастает симбатно с увеличением напряжения. Второй вид зависимости наблюдается, когда приложенная сила действует перпендикулярно оси ориентации макромолекул. Тогда температура перехода понижается с нарастанием внешнего напряжения. Такова же зависимость и T_c от величины действующего напряжения у аморфных неориентированных полимеров [17].

Самым интересным является, однако, третий случай, когда полимерные цепи образуют спирали или складки в кристаллических участках ориентированного полимера. Для таких полимеров наблюдается немонотонный ход температуры плавления с ростом приложенного напряжения, т. е. сначала имеет место подъем, а затем падение. Френкель предполагает [16], что по мере увеличения числа проходных молекул (или уменьшения «степени складчатости») максимум температуры плавления будет сдвигаться в сторону высоких температур. Следовательно, положение максимума явились бы «критерием степени складчатости».

Экспериментальные исследования, которые подтверждают существование подобной зависимости, как отмечает Френкель, пока весьма немногочисленны. Первые опыты, проведенные на волокнах поливинилового спирта разной термопластификационной вытяжки, нагреваемые в водной среде, свидетельствуют о наличии максимума на кривых T_c – напряжение [9, 18].

Используемая в этих опытах термостатирующая жидкость (вода) ограничивает исследователей в отношении температурного интервала. В то

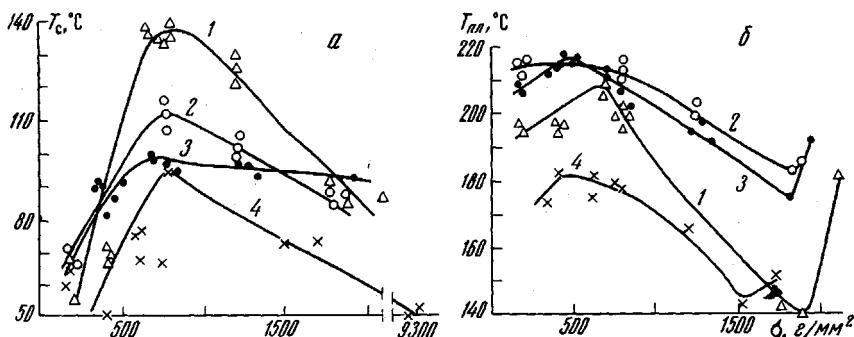


Рис. 3. Зависимость T_c (а) и $T_{пл}$ (б) от σ для ориентированных волокон при $\alpha = 42$ (1), 39 (2), 24 (3) и 52% (4)

же время, полученные нами линейно-дилатометрические кривые позволяют проследить как зависимость T_c , так и температуры плавления от приложенных напряжений. На рис. 3, а дана зависимость T_c от действующего напряжения для ориентированных волокон разной кристалличности.

Кроме наличия четко выраженных максимумов, производит впечатление и то обстоятельство, что напряжения, которые отвечают этим максимумам, совпадают по величине с напряжениями, при которых дилатометрические кривые отличаются горизонтальным участком (рис. 1, а), т. е. когда внешнее напряжение равно возникающему с противоположным знаком внутреннему напряжению.

Подобные максимумы, хотя и не так сильно выраженные, наблюдаются и при исследовании зависимости температуры плавления от приложенного напряжения для тех же волокон (рис. 3, б). В качестве температуры плавления принята та температура на дилатометрических кривых (абсолютная деформация — температура), при которой начинается резкое увеличение деформируемости волокон, что сопровождается характерным изменением свечения волокон в скрещенных николях (белое свечение переходит в красное и затем в зеленое, причем в очень узком интервале температур $-2-3^\circ$).

Из рис. 3, б следует, что расположение максимумов на кривых для волокон с разной α подтверждает высказанное Френкелем предположение о взаимосвязи между положением максимума и степенью складчатости. Подобно предшествующему случаю (рис. 3, а), и здесь максимумы наблюдаются при напряжениях, которые равны по величине возникающим внутренним напряжениям. Кривые, отражающие зависимость температуры плавления от приложенного напряжения, отличаются и другой особенностью. Кроме отмеченного максимума, при достаточно высоких напряжениях заметна также тенденция к образованию минимума (рис. 3, б).

Софийский университет им. Кл. Охридского
Институт органической химии
Болгарской АН

Поступила в редакцию
1 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Ф. Бойер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 16.
2. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, З. З. Галейс, А. М. Курбанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 2047, 1967.
3. T. Kawaguchi, J. Polymer Sci., 32, 417, 1958.
4. M. Takayanagi, M. Yoshino, S. Minami, J. Polymer Sci., 61, 171, 1962.
5. K. H. Illers, H. Breuer, J. Colloid. Sci., 18, 1, 1963.
6. J. H. Dumbleton, T. Murayama, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 220, 41, 1967.
7. J. H. Dumbleton, T. Murayama, J. P. Bell, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 228, 54, 1968.

8. П. В. Козлов, И. Ф. Кайминь, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **167**, 1321, 1966; И. Ф. Кайминь, Диссертация, 1967.
9. Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Л. А. Лайус, Н. А. Адрова, Высокомолек. соед., **8**, 278, 1966.
10. Е. Калиновски, Г. В. Урбанчик, Химические волокна, «Легкая индустрия», 1966, стр. 66.
11. И. Ф. Кайминь, Пласт. массы, 1966, № 9, 62.
12. H. G. Kilian, H. Halboth, E. Jenkel, Kolloid-Z., **172**, 166, 1960.
13. W. H. Cobbs, Jr., R. L. Burton, J. Polymer Sci., **10**, 275, 1953.
14. Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Высокомолек. соед., **8**, 2082, 1966.
15. A. B. Thompson, D. W. Woods, Trans. Faraday Soc., **52**, 1383, 1956.
16. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, С. Я. Френкель, Дополнение III, «Химия», 1968, стр. 524, 540.
17. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1966, стр. 150.
18. Б. М. Гинзбург, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., **8**, 1234, 1966.