

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1974

УДК 541.64:532.78

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ХОЛОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

В. И. Бекичев

Методами дифференциального-термического анализа и диэлектрических потерь изучено явление кристаллизации при холодной вытяжке аморфного полиэтилентерефталата. Показано, что образцы, рентгенограммы которых принято трактовать как отражение типично аморфной текстуры, имеют высокую степень кристалличности. Полученные результаты обсуждаются, исходя из представлений о механизме вынужденно-эластической деформации, как об особом виде пластической деформации, осложненной влиянием проходных цепей, связывающих надмолекулярные домены.

В работе [1] на основании изучения внутренних напряжений и дипольно-сегментального движения в образцах поликарбоната, полученных вытяжкой в стеклообразном и высокоэластическом состояниях, было предположено, что вынужденно-эластическая и высокоэластическая деформация развиваются путем перемещения и ориентации в направлении деформирующей силы надмолекулярных доменов, соединенных относительно редкими проходными цепями. С этой точки зрения в деформированном полимере неравновесные (вытянутые) конформации возникают лишь у тех макромолекул, концы которых закреплены в объемах двух соседних доменов, поэтому обнаружить изменение кинетических характеристик этих напряженных макромолекул можно, лишь затормозив дипольно-сегментальное движение макромолекул, образующих домены, например, застыванием их.

Изучение процессов вытяжки, переупаковки и дипольно-сегментально-го движения в одноосно вытянутых в стеклообразном и высокоэластическом состояниях образцов полиэтилентерефталата (ПЭТФ) было предпринято с целью проверки высказанных предположений. При исследовании влияния вытяжки в этих состояниях на изменение кинетических характеристик проходных цепей (исключив кристаллизацией дипольно-сегментальное движение в доменах) оказалось, что сама вытяжка в стеклообразном состоянии приводит к кристаллизации вытянутого полимера. Это уже само по себе не может быть объяснено, исходя из существующих представлений о механизме вынужденно-эластической деформации.

Полученные по методике [2] пленки из аморфного изотропного ПЭТФ (температура стеклования $T_c=60^\circ$, текучести $T_t=95^\circ$, начала кристаллизации при нагревании $T_{kp}=115^\circ$ и начала плавления $T_{пл}=220^\circ$) разрезали на прямоугольные полоски шириной 10–55 мм и длиной 40–200 мм. В стеклообразном состоянии ($T=20^\circ$) полоски вытягивали на машинах с маятниковыми силоизмерителями при скоростях движения подвижного зажима 10–500 мм/мин. В высокоэластическом состоянии ($T=75^\circ$) вытяжку осуществляли под действием постоянного усилия. После достижения заданной деформации образцы резко охлаждали до комнатной температуры и нагрузку снимали. Шеечную часть вытянутых образцов исследовали описанными ранее методами: термомеханических кривых усадки (ТМКУ) [3, 4], динамического изометрического нагрева (ДИН) [2–5] и диэлектрических потерь [4]. Фоторентгенограммы на больших и малых углах снимали в рентгеноструктурной лаборатории Института элементоорганических соединений АН СССР по обычным методикам. Кривые дифференциального-термического анализа (ДТА) снимали на дериватографе системы Паулик — Паулик — Эрдеи при нагревании со скоростью 10 град/мин. Исследуемые пленки плотно наматывали в тигельке как в кассете.

Было установлено, что характер вытяжки зависит от скорости растяжения. При низких скоростях (меньше 20 мм/мин) вытяжка внешне происходила так же, как и вытяжка других линейных аморфных полимеров. Диаграммы растяжения имели вид обычных кривых с максимумом, соответствовавшим внезапному появлению одной или нескольких шеек, развивающихся одновременно. Вытяжку можно было приостановить на сколь угодно долгое время, а затем продолжить до полного перехода всех толстых участков образца в единую шейку. После этого шейка упруго растягивалась до момента обрыва, происходившего всегда непосредственно у одного из зажимов. Вытянутый полимер был прозрачен.

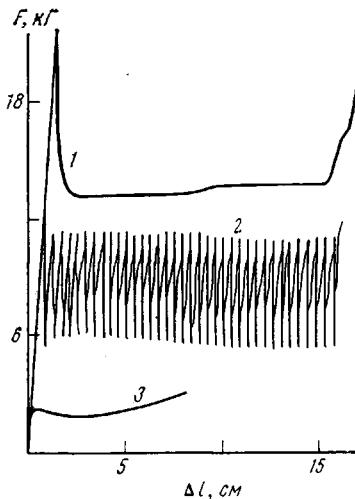


Рис. 1

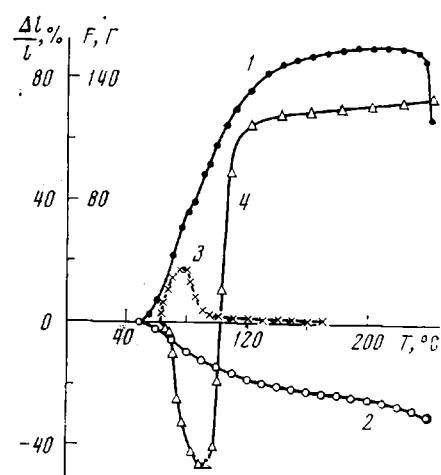


Рис. 2

Рис. 1. Диаграммы растяжения аморфной изотропной пленки при скоростях движения подвижного зажима 500 (1) и 100 мм/мин (2) и шеечной части предыдущего образца перпендикулярно направлению первоначальной вытяжки при скорости 100 мм/мин (3)

Рис. 2. ДИИН (1, 3) и термомеханические кривые усадки (2, 4) образцов ПЭТФ пленок, вытянутых из аморфной пленки в стеклообразном (1, 2) и высокоэластичном состояниях (3, 4)

При высоких скоростях растяжения (больше 20 мм/мин) характер вытяжки резко менялся. (Граница между высокими и низкими скоростями зависела от толщины образца, в данном случае — 100 мкм.) Если поверхность растягиваемого образца была ровной, гладкой, не имела следов перегибов, то, как правило, происходило хрупкое разрушение на первом участке диаграммы растяжения. В тех случаях, когда возникала шейка, напряжение резко падало, и дальнейшее растяжение происходило при меньших напряжениях. По-видимому, шейка в этих случаях возникала у какого-либо дефектного места. Это подтверждалось тем, что вытяжку можно было стимулировать, создав дефектное место искусственно, например, перегибом пленки на 360°, или прикосновением к поверхности образца тонкой металлической спицы, нагретой до температуры, несколько большей T_c . Даже если дефектных мест было создано несколько, шейка образовывалась всегда у одного из них и развивалась, как правило, в сторону подвижного зажима за счет невытянутой части образца со стороны противоположного зажима. Вытяжка всегда заканчивалась обрывом по границе шейки у этого зажима. Другая часть образца оставалась невытянутой. Возобновление вытяжки даже после кратковременной остановки немедленно приводило к обрыву образца по одной из границ шейки. Свойства вытянутой пленки не зависели от того, как было создано дефектное сечение.

Степень вытяжки при низких скоростях несколько больше, чем при высоких. В первом случае сужение по ширине 25%, уменьшение в толщине — 400%, относительное удлинение — 630%. Во втором случае эти величины составляли 10, 400, 400% соответственно, т. е. в обоих случаях происходило некоторое уплотнение полимера. Однако самым примечательным отличием явилась нестабильность вытяжки при высоких скоростях растяжения, выражавшаяся в появлении особого явления, названного в литературе автоколебательным растяжением [6] (рис. 1, кривая 2). Вместо пологого участка на диаграмме растяжения обнаружилось множество пиков, чередующихся при неизменных условиях вытяжки в строго определенной последовательности. Каждому спаду напряжения на диаграмме соответствовало появление на шейке серебристо-белой полоски, каждому подъему напряжения — прозрачной полоски. Ширина полосок зависела от скорости растяжения. Если скорости были достаточно низки в пределах указанного интервала, то широкие прозрачные полоски чередовались с узкими серебристо-белыми. С повышением скорости ширина прозрачных полосок уменьшалась, а серебристо-белых увеличивалась. Начиная с некоторой достаточно высокой скорости, колебания исчезали (рис. 1, кривая 1), а шейка окрашивалась в сплошной серебристо-белый цвет. При внимательном рассмотрении можно заметить, что структура окраски неоднородна. Она слагается из множества полос с максимумом окраски в их середине. Переходя непрерывно друг в друга, они образуют серебристо-белую окраску шейки.

Эксперименты с образцами разного размера показали, что в возникновении автоколебаний размеры образцов и длина образовавшейся шейки не играют той роли, которая приписывалась им в работе [6]. Строгая периодичность чередования полос наблюдалась нами на шейках длиной 160–800 м.м. Замечено, однако, что при данной скорости растяжения строгая периодичность легко нарушается даже незначительным изменением условий теплообмена между границей шейки и окружающим пространством. Достаточно незначительного охлаждения, чтобы частота появления пиков на диаграмме растяжения повысилась, но интенсивный теплоотвод, создаваемый мощной струей воздушного вентилятора, немедленно приводил к обрыву образца по границе шейка — нерастянутый полимер. Незначительный нагрев границы вытяжки, т. е. создание своего рода теплоизоляции, приводил к увеличению ширины серебристо-белых и уменьшению ширины прозрачных полос.

Независимо от скорости вытяжки полученные пленки легко вытягиваются в направлении, перпендикулярном направлению первоначальной вытяжки. Вытяжка происходит одновременно по всей длине образца (рис. 1, кривая 3). Если пленка имеет полосатую окраску, то полосы при этом сужаются, но не исчезают. Процедуру перевытяжки можно производить неоднократно, но пленка всегда «помнит», в каком направлении она была вытянута первоначально и обнаруживает в этом направлении упругость и высокую механическую прочность (до 70 кГ/м²). В перпендикулярном направлении прочность на порядок ниже, а характер разрыва близок к пластическому.

В высокоэластическом состоянии аморфный изотропный ПЭТФ обладает резиноподобными свойствами. При вытяжке образцы деформировались одновременно по всей длине, а при снятии растягивающей нагрузки быстро восстанавливали свою первоначальную форму.

На рис. 2 приведены ТМКУ и ДИН образцов, вытянутых в стеклообразном (образцы I) и высокоэластическом состояниях (образцы II). Закономерности отжига образцов II ничем не отличаются от закономерностей, характерных для других ориентированных в высокоэластическом состоянии линейных аморфных полимеров [4]. «Размораживание» деформаций и напряжений происходит при T_c аморфного полимера. Деформации (кривая 4) полностью обратимы, а внутренние напряжения

(кривая 3), достигнув максимума, успевают отрелаксировать до достижения T_{kp} . Совершенно иначе происходит отжиг образцов I. «Размораживание» деформаций (кривая 2) и напряжений (кривая 1), как и у других вытянутых в стеклообразном состоянии полимеров [1, 7], начинается задолго до T_c аморфного полимера. Однако, в отличие от последних, деформации оказываются лишь частично обратимыми, а напряжения, достигнув максимума, не спадают вплоть до T_{pl} . Только при этой температуре образцы разрушаются как при свободном отжиге, так и при отжиге с фиксированными концами вытянутых образцов. Картина отжига не зависит от того, при какой скорости были вытянуты образцы II.

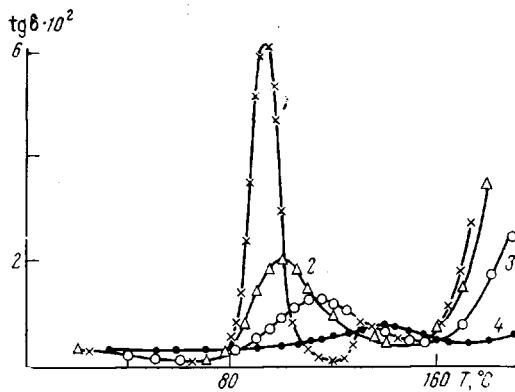


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ образцов ПЭТФ пленок при частоте 400 Гц:

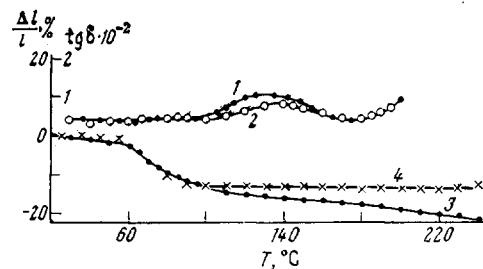
1 — аморфной изотропной, 2 — закристаллизованной свободным нагреванием в течение 4 час. при 170°, 3 — вытянутой двухосно из аморфной при 85° и выдержанной 1 мин. при 170° [2], 4 — вытянутой из аморфной при 20° со скоростью 500 $\text{мм}/\text{мин}$

Уже из этих данных следует, что при холодной вытяжке аморфного ПЭТФ в образующейся шейке происходят структурные изменения, тормозящие проявление сегментальной подвижности макромолекул. На величину тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ в максимуме и положение максимума $\text{tg } \delta_{\max}$ на температурной оси эти изменения сказываются так же, как и кристаллизация [2, 8]. Действительно, как и у всех других линейных аморфных полимеров, при размягчении исходного аморфного изотропного образца ПЭТФ $\text{tg } \delta$ проходит через релаксационный максимум (рис. 3, кривая 1), характеризующий дипольно-сегментальные потери [3]. После кристаллизации свободным нагреванием $\text{tg } \delta_{\max}$ смещается в сторону высоких температур, а сама область максимума расширяется (рис. 3, кривая 2). Аналогичный характер изменений наблюдается и после холодной вытяжки аморфного ПЭТФ (рис. 3, кривая 4). Разница лишь в том, что в последнем случае эти изменения проходят глубже (и тем глубже, чем больше скорость вытяжки) (рис. 4). Добиться таких же изменений нагреванием аморфных изотропных образцов (рис. 3, кривая 2) или образцов, ориентированных двуосно в высокоэластическом состоянии (рис. 3, кривая 3), невозможно, какое бы длительное время ни выдерживались эти образцы при оптимальной температуре кристаллизации.

Рентгенограммы в больших углах идентичны рентгенограммам, неоднократно приводившимся в литературе [9—13]. На рентгенограмме исходного аморфного изотропного образца наблюдается широкое диффузное гало. На рентгенограммах образцов, вытянутых при низких скоростях растяжения, из диффузного гало выделяются два широких диффузных пятна, расположенных на экваторе, и несколько четких дугообразных рефлексов, расположенных на меридиане. Такие рентгенограммы в литера-

туре считают отражением типично аморфной текстуры [14]. На рентгенограммах образцов, вытянутых при больших скоростях вытяжки, из диффузных пятен выделяются по три рефлекса, симметрично расположенных относительно первичного пучка. Чем выше скорость вытяжки, тем ниже интенсивность диффузных пятен и выше интенсивность выделяющихся рефлексов. На рентгенограммах образцов, окрашенных сплошным серебристо-белым цветом, диффузное рассеяние едва заметно, а интенсивность упомянутых рефлексов максимальна. Появление этих рефлексов связывают с началом кристаллизации [9], приводящей к невысоким степеням кристалличности даже в случае образцов, вытянутых с высокими скоростями.

Рис. 4. Температурные зависимости $\frac{\Delta l}{l} \%$ и $\text{tg } \delta \cdot 10^{-2}$ (1, 2) образцов ПЭТФ пленок, вытянутых при 20° и скоростях подвижного зажима 10 (1) и 500 $\text{мм}/\text{мин}$ (2); термомеханические кривые усадки образцов ПЭТФ пленок (3, 4), вытянутых из аморфных при 20° вдоль (3) и поперек направления вытяжки (4)



На малоугловых рентгенограммах образцов, вытянутых при невысоких скоростях растяжения, имеется изотропное диффузное рассеяние, которое объясняют присутствием в образце изотропно расположенных пор [15]. По грубой оценке размер этих пор $\sim 100 \text{ \AA}$ и выше. На рентгенограмме образца, полученного при максимальной скорости вытяжки, кроме изотропного рассеяния наблюдается диффузное рассеяние на экваторе, которое можно приписать наличию пор, вытянутых вдоль направления растяжения и имеющих несколько меньший размер, чем изотропно расположенные поры.

Таким образом, видно явное несоответствие между данными термомеханических и диэлектрических измерений, которые обнаруживают высокую степень торможения сегментального движения в деформированных ниже T_c образцах ПЭТФ и данными рентгеноструктурного анализа под большими углами, согласно существующей трактовке которых образцы либо не закристаллизованы вовсе, либо имеют невысокие степени кристалличности.

Для непосредственной проверки выводов относительно высоких степеней кристалличности, тормозящей проявление сегментальной подвижности, следующих из термомеханических и диэлектрических измерений, был проведен ДТА. Соответственно описанным рентгенограммам под большими углами были выбраны три образца: аморфный изотропный и вытянутые из него при скоростях 10 и 500 $\text{мм}/\text{мин}$. Из сравнения кривых ДТА (рис. 5) видно, что в отличие от исходного образца (кривая 1) в образцах, полученных при низких (кривая 2) и при высоких (кривая 3) скоростях вытяжки, процесс кристаллизации, характеризуемый экзотермическим пиком при 170° , отсутствует. Наличие на кривых 2 и 3, как и на кривой 1, эндотермических пиков при 295° свидетельствует о том, что оба образца были закристаллизованы в процессе «холодной» вытяжки. Первый экзотермический пик, который, согласно [15], должен присутствовать на кривой ДТА образца I при 120° , на кривой 1 выявляется слабо, очевидно, из-за небольшого веса образца. Кривые, аналогичные кривым 2 и 3, наблюдаются и для образцов, закристаллизованных длительным нагреванием при 170° .

Полученные результаты опровергают существующие представления о невозможности фазовых превращений при холодной вытяжке аморфных полимеров [14, 16–18] и могут быть объяснены только, исходя из пред-

ставлений, выдвинутых в [1], о вынужденно-эластической и высокоэластической деформациях, как об особых видах пластической деформации, осложненной по сравнению с пластической деформацией мелкокристаллических твердых тел действием относительно редких проходных цепей, связывающих надмолекулярные домены. Согласно выдвинутым в [1] представлениям, в пределах доменов независимо от того, «аморфные» они или закристаллизованные, развернутые макромолекулы упакованы в определенном порядке, обеспечивающем их большую плотность и меньшую податливость, чем плотность и податливость междоменных прослоек, заключающих в себе относительно малое число свернутых проходных цепей. Вследствие неравенства поперечных и продольных размеров доменов,

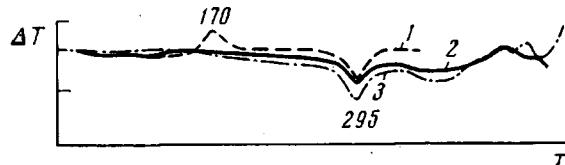


Рис. 5. Кривые ДТА ПЭТФ аморфной изотропной пленки (1) и пленки, вытянутой при 20° и скоростях движения подвижного зажима 10 (2) и 500 мм/мин (3).
Скорость нагревания 10 град/мин

плотность проходных цепей в торцевых прослойках несколько выше, чем в боковых. Поэтому со стороны боковых поверхностей домены связаны друг с другом преимущественно молекулярными силами. Ниже температуры хрупкости сумма этих сил сравнима, а выше – она становится несколько меньше, чем сумма сил, удерживающих развернутые полимерные цепи в объеме доменов. Это предопределяет возможность перемещения доменов относительно друг друга. Микроперемещения доменов, возникающие в наиболее ослабленном месте образца, ограничиваются длиной наиболее коротких проходных цепей, часть из которых может при этом обрываться. Возникает шейка, в которой домены своей длиной осью стремятся ориентироваться преимущественно в направлении растягивающей силы.

Известно, что начало развития вынужденно-эластической деформации сопровождается выделением тепла за счет процессов внутреннего трения [15]. Вследствие этого температура в микрообъемах на границе нерастворимого полимер – шейка может повыситься до 115–125°, т. е. до температур, при которых имеет место первый процесс кристаллизации [15]. Выделяющееся при этой кристаллизации тепло, в свою очередь, может способствовать разогреву указанных микрообъемов до 170–220°, когда имеет место второй процесс кристаллизации, сопровождающийся интенсивным выделением тепла [15]. Согласно данным работы [12] можно предположить, что в первом случае происходит кристаллизация в пачках, во втором – в фибриллах, по размерам сравнимых с длиной волны видимого света. В изотропном недеформированном полимере фибриллы могут агрегироваться в сферолитные образования, способствующие помутнению полимера. Рассеяние света на закристаллизованных и ориентированных фибриллах, по-видимому, и является причиной появления серебристо-белой окраски. В начальный момент разогрева полимер переходит в высокоэластическое состояние, его податливость увеличивается и скорость вытяжки резко возрастает. Это способствует отводу тепла от границы нерастворимый полимер – шейка. Податливость полимера снова уменьшается, и процесс повторяется. На диаграмме растяжения появляется следующий пик. При низких скоростях растяжения тепловой баланс на границе шейки такой, что температура не поднимается выше необходимой для кристаллизации пачек. Шейка остается прозрачной. При доста-

точно высоких скоростях температура границы постоянно поддерживается на уровне, необходимом для кристаллизации фибрилл. Автоколебания процесса растяжения прекращаются, а шейка оказывается окрашенной сплошным серебристо-белым цветом.

В пользу описанного механизма «холодной» вытяжки аморфного ПЭТФ служат данные работы [6], в которой приведены результаты прямого измерения температуры на поверхности вытягиваемой пленки. В зависимости от скорости растяжения температура поднималась до 90–140°. Описанный механизм подтверждается также тем, что в отличие от некристаллизующихся линейных аморфных полимеров одноосно вытянутые образцы ПЭТФ оказываются ориентированными двусосно, о чем свидетельствует усадка в направлении, поперечном направлению вытяжки (рис. 4, кривая 3), которая по величине оказывается сравнимой с усадкой в направлении вытяжки (рис. 4, кривая 4). Кристаллизация способствует «замораживанию» деформаций в шейке вытягиваемого ПЭТФ, соответствующих картине распределения напряжений вблизи границы шейки [18]. Вследствие этого дополнительной вытяжки в зоне самой шейки ПЭТФ, как это имеет место у некристаллизующихся полимеров, не происходит.

Автор благодарит В. И. Герасимова за проведение рентгеноструктурного анализа и Г. М. Бартенева за ценные советы и указания.

Поступила в редакцию
15 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Бекичев, Высокомолек. соед. A16, № 8, 1974.
2. В. И. Бекичев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., A12, 1240, 1970.
3. В. И. Бекичев, Заводск. лаб., 35, 1748, 1969.
4. В. И. Бекичев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., A14, 545, 1972.
5. В. И. Бекичев, Заводск. лаб., 37, 1145, 1971.
6. А. С. Кечекьян, Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 2424, 1970.
7. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., B13, 318, 1971.
8. В. И. Бекичев, Высокомолек. соед., B15, 58, 1973.
9. Г. Л. Берестнева, Д. Я. Цванкин, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 3, 1787, 1961.
10. П. В. Козлов, Г. Л. Берестнева, Высокомолек. соед., 2, 590, 1960.
11. Г. Л. Берестнева, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 2, 601, 1960.
12. Г. Л. Берестнева, Л. Л. Бурштейн, П. В. Козлов, Г. П. Михайлов, К. Е. Нордбек, Высокомолек. соед., 2, 1739, 1960.
13. Г. Л. Берестнева, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 2, 1854, 1960.
14. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 241.
15. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966.
16. Б. В. Петухов, Полиэфирное волокно, Госхимиздат, 1960, стр. 31.
17. Структура волокон, под ред. Д. В. С. Хёrla и Р. Х. Петерса, «Химия», 1969, стр. 353.
18. В. Е. Гуль, Структура и прочность полимеров, «Химия», 1971, стр. 97.