

УДК 541.64:539.2

**О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕХОДА АМОРФНОГО  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ОРИЕНТИРОВАННОЕ  
СОСТОЯНИЕ**

***C. A. Грибанов, Ю. И. Митченко, А. Н. Дьячков,  
Э. М. Айзенштейн***

Методами калориметрии, дилатометрии, ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопии, оптической поляризационной микроскопии исследовали механизм перехода аморфного ПЭТФ в ориентированное состояние при одноосном растяжении. Показано, что уже при малых степенях воздействия нагрузки деформация протекает неоднородно. Исходя из модели доменного строения аморфного ПЭТФ, заключено, что деформация включает относительное перемещение доменов или их частей, сохраняющихся без существенного изменения структуры при деформациях образца до 150–200%, и неоднородное – в различных точках образца расправление макропептий, создающее на предельной стадии (при достижении *транс*-конформации) устойчивые ориентированные участки, определяющие особенности кристаллизации деформированного ПЭТФ.

Изучение структуры и свойств аморфных полимеров привело к созданию моделей их упорядоченного строения [1–3]. Естественным продолжением таких исследований является изучение процесса перестройки аморфной микроупорядоченной и микронеоднородной структуры при деформировании, в частности, при переходе в ориентированное состояние. Отчасти эти вопросы обсуждены в работах [2–5]. В данной работе предпринята попытка проследить закономерности деформирования при одноосном растяжении аморфного ПЭТФ, основываясь на представлениях о доменной структуре, изложенных ранее [6].

Исходными образцами служили аморфные нити диаметром 50 мкм и с незначительной, неизбежной при получении нити ориентацией (коэффициент двойного лучепреломления  $\Delta n \approx 0,003$ ). Средневязкостная молекулярная масса полимера  $\sim 2,5 \cdot 10^4$ . Различные степени деформаций задавали растяжением в воде при 70 и 90° с быстрым охлаждением до комнатной температуры в растянутом состоянии.

Исследования вели с помощью калориметра теплового потока при скорости нагревания 2 град/мин, ртутной дилатометрии, ИК- и радиоспектроскопии (ЯМР и парамагнитный радикал-зонд), поляризационной оптической микроскопии по описаным ранее [6] или общезвестным методикам.

Результаты калориметрических исследований представлены на рис. 1. По мере увеличения деформации пик кристаллизации смещается к низким температурам, размывается, и площадь под пиком постепенно уменьшается. При деформации  $\sim 200\%$  заметная кристаллизация начинается вблизи 70–80°, а скачок теплоемкости при температуре стеклования  $T_c$  уже не проявляется. Сравнение с кривой для образца, полученного плавлением исходной нити между листами фольги и закалкой в воду (т. е. без деформирования охлаждающегося расплава), показывает, что пик кристаллизации исходной нити находится при заметно более низкой температуре. Исходя из общей полученной закономерности, следует, что исходная нить также до некоторой степени деформирована.

Как было показано [7], эндотермический пик при  $T_c$  для аморфных образцов ПЭТФ является результатом нарушения взаимной упорядоченности доменов, возникающей во время отжига при  $T < T_c$ . Такой пик наблюдается и после отжига предварительно ориентированных нитей, если деформация недостаточно велика, чтобы исчез скачок теплоемкости при  $T_c$ . Междоменный порядок может быть уничтожен не только прогревом выше  $T_c$ , но и деформацией, оставляющей образец в аморфном состоянии: эндотермический пик отсутствует, если отожженный образец деформирован при  $T < T_c$ , например изгибом или сжатием.

Если предварительная деформация  $\varepsilon > 200\%$ , то при отжиге ниже  $T_c$  наблюдается необратимое выделение тепла и уплотнение образцов, связанное с межмолекулярным упорядочением. Зависимость удельного объема  $v_{уд}$  деформированных образцов от температуры имеет отличия от обычной для аморфного полимера зависимости (рис. 2). Вместо излома при  $T_c$  наблюдается некоторое падение и тем большее, чем больше деформация. Для образца, растянутого на 100% при 70°, была проведена количественная оценка изменений удельного объема. Измеряя уровень ртути в капилляре дилатометра, помещенного в тающий лед, получили, что после прогревания до 90°  $v_{уд}$  уменьшился на 0,004 см<sup>3</sup>/г, а после погревания до 135° еще на 0,026 см<sup>3</sup>/г. Для исходной нити прогревание до 90° не дало заметного эффекта, до 135° — уменьшение также на 0,026 см<sup>3</sup>/г. Флотационная плотность того же деформированного образца составляла 1,349 г/см<sup>3</sup>, после прогревания до 90 и 135° — 1,338 и 1,379 г/см<sup>3</sup> соответственно. Исходная нить имела плотность 1,338 г/см<sup>3</sup>, после прогревания до 135° — 1,379 г/см<sup>3</sup>. Различия эффектов дилатометрического и флотационного измерений в результате прогревания до 90° могут быть связаны с тем, что деформация создала в образце полости, в которые проникает флотационная жидкость (смесь CCl<sub>4</sub> и ксиола) и не проникает ртуть. Если отжиг уменьшает эти полости и жидкость в них не проникает, то в результатерастет дилатометрическая плотность, а флотационная падает.

Высокая подвижность радикал-зонда при комнатной температуре для всех образцов в отличие от полученной ранее для недеформированного полимера [6] также может быть связана с наличием в них полостей, которые заливаются при нагревании выше  $T_c$  (рис. 3). В дальнейшем при охлаждении и повторном нагревании подвижность зонда меняется как в недеформированном полимере.

Спектры ЯМР, полученные при 77° К, дали второй момент  $\Delta H_2^2$  для исходной нити несколько меньше, чем для недеформированного ПЭТФ [6]. Для деформированных образцов получены значения вблизи 13 э<sup>2</sup>. Отжиг выше  $T_c$  привел к повышению  $\Delta H_2^2$  исходной нити до значений, типичных для недеформированного полимера, но не изменил его для деформированных образцов, несмотря на то что температура отжига поднималась до 180°.

Температурная зависимость второго момента (рис. 4) показывает, что минимум вблизи 100° постепенно уменьшается по мере увеличения деформации и исчезает при  $\varepsilon \approx 150\%$ .

Сравнение оптических плотностей полос 845 и 900 см<sup>-1</sup> (маятниковые колебания CH<sub>2</sub>-групп в транс- и гош-изомерах соответственно) деформированных на 100 и 200% образцов проведено до и после практически полного сокращения длины образцов путем резкого нагревания в воде при 95°. Отношение оптических плотностей не изменилось для первого образца (составляло 0,56), а для второго уменьшилось от 1,2 до 1,0. Однако это изменение вызвано в основном снижением интенсивности полосы 845 см<sup>-1</sup> при сохранении интенсивности полосы 900 см<sup>-1</sup>. Возможно, изменения в транс-конформации не связаны с ее переходом в гош-конформацию.

Изменение  $\Delta n$  при непрерывном нагревании образцов существенно зависит от предварительной деформации (рис. 5). При малых деформациях  $\Delta n$  падает до нуля после расстекловывания и затем при кристалли-

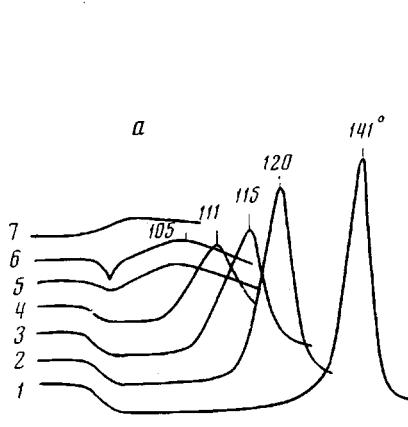


Рис. 1

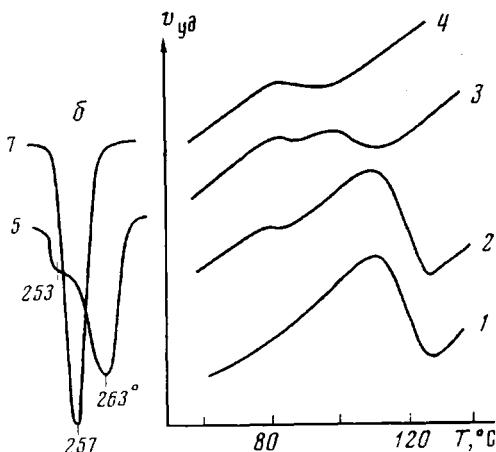


Рис. 2

Рис. 1. Термограммы образцов ПЭТФ в области кристаллизации (а) и плавления (б):  
1 — закаленная пленка; 2 — исходная нить; 3—5 — образцы, деформированные при 70° на 100, 140 и 200% соответственно; 6 — 200%, отожжен при 50°, 200 час.; 7 — 250%, плавление в изометрических условиях

Рис. 2. Зависимость удельного объема образцов ПЭТФ от температуры:  
1 — исходная нить; 2 — деформированная на 100; 3 — 140; 4 — 200%. Удельный объем приведен в произвольных единицах

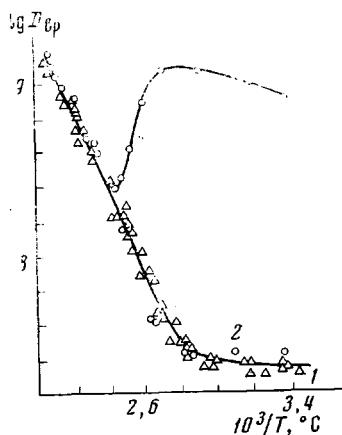


Рис. 3

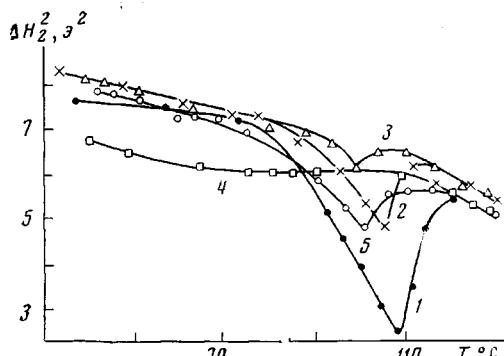


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость коэффициента вращательной диффузии радикал-зонда от температуры недеформированного ПЭТФ (1) и деформированного на 200% при 90° (2)

Рис. 4. Зависимость второго момента  $\Delta H_2^2$  линии ЯМР образцов ПЭТФ от температуры:

1 — исходная нить; 2 — деформированная при 70° на 50%; 3 — 100%; 4 — 250%; 5 — деформированная при 90° на 100%

зации становится отрицательным. С увеличением деформации падение постепенно уменьшается, а при кристаллизации происходит значительный рост  $\Delta n$ . При достаточно больших деформациях изменения  $\Delta n$  становятся незначительными. Изометрические условия нагревания для слабодеформированных образцов несколько задерживают падение  $\Delta n$ . В то же время с увеличением деформации (ориентации) начало падения смешается к  $T_c$ , что связано с пластическим течением из-за роста внутренних напряжений при изометрическом нагревании образцов.

Полученные результаты дают возможность рассмотреть некоторые характерные особенности процесса одноосного деформирования аморфного ПЭТФ. Деформирование включает процессы относительного перемещения доменов и изменения их внутренней структуры. Относительное движение доменов при деформировании подтверждается исчезновением эндотермического пика при  $T_c$  в отожженных образцах, если они перед испытанием были деформированы. Кроме того, несмотря на деформации до 200%, при отжиге ниже  $T_c$  по-прежнему может устанавливаться междоменный порядок, нарушающийся при прогревании до  $T_c$ . Для этих же образцов проявление скачка теплоемкости при  $T_c$  и минимума на температурной зависимости  $\Delta H_2^2$  вблизи 100°, по-видимому, связано с молекулярным движением,

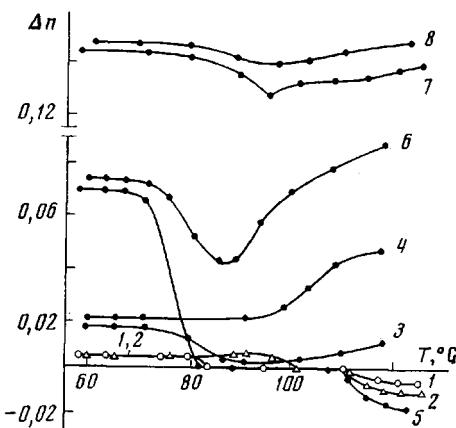


Рис. 5. Зависимость коэффициента двойного лучепреломления от температуры образцов ПЭТФ при нагревании в свободном состоянии (1, 3, 5, 7) и изотермических условиях (2, 4, 6, 8):

1, 2 — исходная нить; 3, 4 — деформированная при 90° на 200%; 5, 6 — при 70° на 100%; 7, 8 — 200%

свойственным определенной межмолекулярной упаковке, существующей в доменах. Сохранение этих признаков исходной доменной структуры возможно, если полагать, что при деформации происходит перемещение части доменов или их фрагментов без существенных изменений структуры. Лишь при более высоких деформациях, нарушающих исходную межмолекулярную укладку во всем объеме, указанные эффекты не проявляются.

Смещение доменов ведет к увеличению междоменных промежутков, о чем свидетельствует резкое увеличение подвижности радикал-зонда при комнатной температуре. Следствием взаимного удаления доменов является, очевидно, разрыхление образцов, фиксируемое по изменению удельного объема.

Плотная упаковка макромолекул в домене предопределяет необходимость стадии межмолекулярного разрыхления в процессе деформирования. Проявлением такого разрыхления после деформации и снятием его в результате отжига может служить отмеченное выше изменение  $\Delta H_2^2$  для исходной нити. Более значительное снижение  $\Delta H_2^2$  деформированных образцов, очевидно, обусловлено какой-либо иной причиной, так как отжиг, сопровождающийся существенными изменениями структуры, не восстанавливает значений  $\Delta H_2^2$ .

Не вызывает сомнений, что деформирование доменов сопровождается распрямлением цепей, предельной стадией которого является достижение *транс*-конформации. Ввиду гетерогенности структуры и произвольной ориентации доменов по отношению к растягивающему усилию распрямление цепей в различных местах должно быть различным. По мере увеличения деформации должно увеличиваться количество мест, где распрямление достигло предела, и количество предельно распрямленных цепей в данном месте. Данные ИК-спектров показывают, что, несмотря на практически полный возврат к исходному размеру образцов, деформированных до  $\varepsilon \leq 200\%$  при 70°, переход из *транс*- в *гош*-конформацию не происходит сколько-нибудь заметно. Очевидно, достигаемый при *гош*-*транс*-переходе

выигрыш энергии [8] удерживает перешедшие в *транс*-форму участки молекул в распрямленном состоянии. Поскольку распрямляется, по-видимому, не одиночная макромолекула, а группа макромолекул, определенную роль в устойчивости распрямленного состояния играет межмолекулярное взаимодействие внутри такой группы. Его величина, вероятно, не может заметно превышать межмолекулярного взаимодействия в исходном домене, так как, во-первых, велика плотность укладки цепей в домене [6], во-вторых, далек от идеального порядок между распрямленными в таких условиях цепями [9, 10]. К тому же энергия *гом-транс*-перехода достаточно велика [8], чтобы обеспечить изменение теплосодержания образцов даже при предельной деформации или при низкотемпературной кристаллизации, дающей такой же межмолекулярный порядок, как растяжение [9]. В этой связи снижение теплового эффекта кристаллизации деформированных образцов объясняется уменьшением энергии за счет образования *транс*-конформации при деформировании.

Сокращение деформированного образца вызывают распрямленные макромолекулы, которые не перешли в устойчивую форму. При сокращении происходит восстановление части деформированных доменов, их поворот к исходной ориентации. Если количество устойчивых участков из распрямленных цепей мало, то после сокращения образец по средним характеристикам (плотность, двулучепреломление и т. п.) становится подобным исходному. Однако сохранившиеся устойчивые участки оказывают заметное влияние на процессы кристаллизации. Они не только ускоряют кристаллизацию, являясь центрами роста кристаллических образований, но существенно влияют на ориентацию кристаллизующих молекул. Вернувшись к исходному состоянию аморфная матрица кристаллизуется согласно оптическим наблюдениям в сферолиты. Ориентированные вдоль оси деформации центры кристаллизации, образованные распрямленными участками молекул, должны давать анизотропные сферолиты, у которых преобладают лучи, перпендикулярные осям зародыша. Чтобы объяснить отрицательные значения  $\Delta n$ , надо показать, что такие сферолиты могут образовываться и являются положительными. Специальные опыты, проведенные путем быстрого охлаждения и кристаллизации сдвигаемого между покровными стеклами расплава ПЭТФ, показали, что действительно вдоль направления сдвига появляются образования с отрицательным двулучепреломлением. Они подобны наблюдавшимся в сходных условиях на ПП агрегатам сферолитов, выросших из сплошного ряда центров кристаллизации [11]. Сопоставляя изложенное с известным фактом [12], что в слабодеформированных образцах ПЭТФ существует преимущественная ориентация С-осей кристаллитов перпендикулярно оси деформации, можно предполагать, что в сферолитах низкотемпературной кристаллизации ПЭТФ оси макромолекул ориентированы радиально.

Изменение характера температурных зависимостей  $\Delta n$  с увеличением степени деформации образцов, по-видимому, связано не только с увеличением количества предельно распрямленных цепей, но и доли цепей, которые не сворачиваются полностью при нагревании и кристаллизуются не в сферолиты, а подстраиваясь к устойчивым распрямленным участкам вдоль оси деформации.

По-видимому, кристаллизация, приводящая к различиям в преимущественной ориентации макромолекул (перпендикулярно оси деформации в сферолитах и вдоль нее при подстраивании к ориентированным участкам) и сопровождающаяся в том и другом случае трансляционным перемещением цепей, дает по существу одинаковые построенные из сложенных на себя цепей кристаллиты, о чем свидетельствует как одинаковый ход температурной зависимости  $D_{\text{бр}}$  радикал-зонда для ориентированного и недеформированного образцов после прогревания (рис. 3), так и форма пиков плавления образцов при непрерывном нагревании; основным является высокотемпературный пик, соответствующий плавлению кристалли-

тов складчатого типа [13, 14]. Лишь после предельной деформации, когда практически все цепи распрымлены и не могут сворачиваться при нагревании, особенно если нагрев ведется в изометрических условиях, при плавлении проявляется только низкотемпературный пик (рис. 1), приписываемый плавлению кристаллитов из распрымленных цепей.

Роль более высокой температуры деформации наиболее существенна при меньших деформациях (до 200%) и сводится к тому, что уже в процессе деформации и за время нахождения деформированного материала при этой температуре часть непредельно распрымленных цепей сворачивается. В несколько меньшей мере это оказывается на количество предельно распрымленных устойчивых участков цепей, поскольку скорость и величина распрымления цепей в этих местах больше, и релаксация не успевает пройти в той же мере.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
4 XI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Y. Yeh, J. Macromolec. Sci., *B6*, 465, 1972.
2. A. Baumgärtner, S. Blasenbrey, W. Dollhopf, E. Liska, W. Pechhold, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, *250*, 1026, 1972.
3. C. A. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., *A15*, 1153, 1973.
4. В. И. Бекичев, Высокомолек. соед., *A16*, 1745, 1974.
5. G. S. Y. Yeh, S. L. Lambert, J. Appl. Phys., *42*, 4614, 1971.
6. Ю. И. Митченко, С. А. Грибанов, А. Н. Дьячков, Э. М. Айзенштейн, Высокомолек. соед., *B17*, 547, 1975.
7. С. А. Грибанов, Ю. И. Митченко, А. Н. Дьячков, В. Н. Сорокина, Э. М. Айзенштейн, Высокомолек. соед., *A15*, 1105, 1973.
8. Т. Н. Плиев, Докл. АН СССР, *169*, 626, 1966.
9. R. Bonart, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, *213*, 1, 1966.
10. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., *7*, 80, 1965.
11. F. L. Binsbergen, Nature, *211*, 516, 1966.
12. I. Kuriyama, K. Sirakasi, J. Soc. Text. Cellulose Ind. Japan, *20*, 525, 1964.
13. D. L. Nealy, T. G. Davis, C. J. Kibler, Polymer Preprints, *11*, 247, 1970.
14. J. P. Bell, J. K. Dumbleton, J. Polymer Sci., *7*, A-2, 1033, 1969.