

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 6

УДК 541.64:539.3:532.7

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОРИЕНТАЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

*Андранинова Г. П., Попов Ю. В., Артамонова С. Д.,  
Арутюнов Б. А.*

Калориметрическим и рентгеноструктурным методами исследован процесс ориентационной кристаллизации ПЭТФ при растяжении полимера при различных температурах и скоростях вытяжки. Определены температурные границы области, в которой возможна кристаллизация как следствие одноосной вытяжки полимера, и тепловой эффект указанного фазового перехода. Показано, что процесс ориентационной кристаллизации, происходящий синхронно с вытяжкой полимера, развивается только в довольно узкой области температур, лежащих в интервале 70—94°; при этом границы области не чувствительны к изменению скорости деформации в пределах одного десятичного порядка. Исследована кинетика процесса ориентационной кристаллизации ПЭТФ в этой области температур, а также проведены структурные исследования растянутых образцов. Из соотношения между измеренными значениями изменения внутренней энергии в этом процессе и предельными степенями кристалличности растянутых образцов определена теплота фазового перехода процесса ориентационной кристаллизации ПЭТФ, которая оказалась равной 5,5 кал/г.

Деформирование резин, а также растворов и расплавов полимеров способствует их кристаллизации, играя роль не только кинетического фактора, но и приводя к образованию принципиально новых структурных форм. Различные эффекты, связанные с ориентационной кристаллизацией, давно описаны и активно обсуждаются в литературе. Однако общая тенденция исследований в этой области связана с доминированием сугубо качественных и морфологических наблюдений, в то время как общие количественные закономерности ориентационной кристаллизации остаются невыясненными. В этой связи задачей настоящей работы было установление основных термодинамических характеристик ориентационной кристаллизации ПЭТФ как типичного представителя кристаллизующихся полимеров. Такими характеристиками являются: температурные границы области, в которой возможна кристаллизация как следствие ориентации (одноосной вытяжки) полимера, и тепловой эффект указанного перехода.

Опыты проводили на пленочных образцах промышленного ПЭТФ, полученных формованием из расплава на экструзионной установке с плоскощелевой головкой, с молекулярной массой 2,0·10<sup>4</sup>; плотность, определенная по методу титрования, изменялась для разных образцов от 1,337 до 1,340 г/см<sup>3</sup>. По данным рентгеноструктурного анализа, кристалличность в этих образцах отсутствовала.

Рентгеноструктурные исследования ориентационной кристаллизации ПЭТФ проводили на универсальной установке УРС-60 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения с никелевым фильтром. Использовали фотографический метод регистрации излучения на плоской камере РКСО. В качестве эталона использовали NaCl.

По данным рассеяния рентгеновых лучей под большими углами определяли межплоскостные расстояния, степень кристалличности и поперечные размеры областей когерентного рассеяния (размеры кристаллитов).

Межплоскостные расстояния рассчитывали для рефлексов (010), (110) и (100). О степени кристалличности судили по отношению интегральной интенсивности

аморфного гало к суммарной интегральной интенсивности кристаллических рефлексов. Размер кристаллитов определяли по расширению линий на рентгенограмме ПЭТФ, отвечающих рефлексу (010), согласно формуле Шерера.

Эксперимент состоял в том, что образцы, приготовленные в форме пленок толщиной 270 мкм, длиной рабочей части 7–15 и шириной 4,6 мм, нагревали в камере прецизионного калориметра до заданной температуры за 10–20 мин. и затем растягивали со скоростью от 1 до 30 мм/мин., измеряя одновременно усилие  $Z$  и тепловой эффект  $Q$ , сопровождающий процесс растяжения.

Использованный прибор по принципу действия аналогичен известному калориметру Тиана — Кальве, но, как и прибор Годовского [1], дополнен устройством для растяжения образца с измерением усилия. Чувствительность прибора может

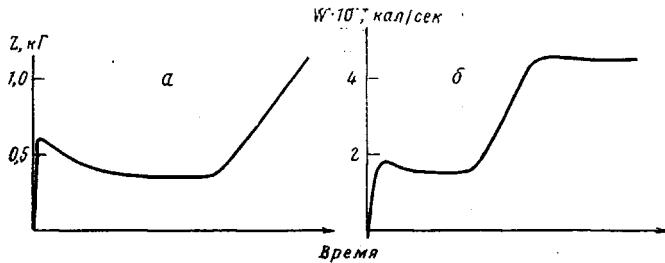


Рис. 1. Изменение усилия  $Z$  (а) и тепловой мощности  $W$  (б) при растяжении ПЭТФ в условиях развития ориентационной кристаллизации при  $75,4^\circ$ , скорость растяжения 10 мм/мин

быть доведена до  $4 \cdot 10^{-7}$  кал/сек на 1 мм шкалы. Постоянная времени составляет 13–30 сек. (в зависимости от массы образца). Подробное описание прибора дано в [2].

Опыты проводили в интервале температур 20–100°. Вся эта температурная область делится на три диапазона: I – 20–70°; II – 70–94° и III – выше 94°.

Основные особенности поведения ПЭТФ в области I были подробно исследованы в [2], где было установлено, что при низких температурах ПЭТФ ведет себя как типичный аморфный полимер, при растяжении которого вся внешняя работа затрачивается на изменение энтропии материала, а изменение внутренней энергии в пределах точности эксперимента равно нулю. При этом неизменность внутренней энергии отражает отсутствие фазового перехода при растяжении, что подтверждается прямыми рентгеноструктурными исследованиями, показавшими, что ориентированный в этом температурном интервале ПЭТФ обладает только аморфной текстурой, что совпадает с данными работы [3].

В области II (температуры 70–94°; причем границы области нечувствительны к изменению скорости деформации в пределах одного десятичного порядка) картина резко меняется: происходит ориентационная кристаллизация ПЭТФ. При этом существенно, что использованный в работе калориметрический метод позволил исследовать процесс ориентационной кристаллизации ПЭТФ, развивающийся синхронно с вытяжкой, и выяснить влияние на этот процесс температуры и скорости растяжения. Типичные зависимости интенсивности тепловыделений  $W$  и усилия  $Z$  от деформации  $\varepsilon$  в области II показаны на рис. 1. Наступление ориентационной кристаллизации, отражающееся на ходе зависимости  $W(\varepsilon)$ , становится возможным лишь по достижении определенного уровня деформаций. При этом значение  $W$  начинает резко возрастать с увеличением деформации, пока при очень больших значениях  $W$  не достигнет нового постоянного значения. Изменение усилия во времени при наличии процесса кристаллизации происходит несколько иначе, чем тепловой мощности (рис. 1, б). Обычно величина  $Z$  сохраняет почти постоянное значение некоторое время после начала ориентационной кристаллизации и лишь затем начинает расти по линейному закону.

На рис. 2 показаны зависимости теплоты и работы деформации от степени вытяжки в температурной области ориентационной кристаллизации ПЭТФ. На зависимости теплоты от деформации четко различаются два почти прямолинейных участка: первый, соответствующий высокоэластической деформации, второй — кристаллизации. Как видно, ориентационной кристаллизации нет как в области температур ниже 70° (область I), так и при температурах выше 94° (область III). В области I развивается только процесс вынужденноэластической деформации. Отсут-

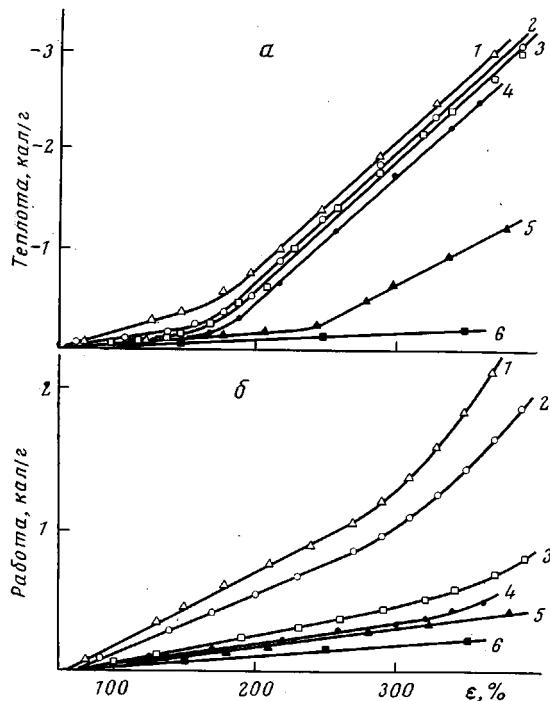


Рис. 2. Кривые зависимости теплоты (а) и работы (б) от деформации при растяжении ПЭТФ при 75,4 (1), 78,3 (2), 80,9 (3), 84,0 (4), 87,3 (5) и 94,0° (6). Скорость растяжения 10 мм/мин

ствие кристаллизации в области III (94–100°), по-видимому, связано с большой подвижностью макромолекул при этих температурах и быстрой релаксацией напряжений. При дальнейшем возрастании температуры (выше 100°) кристаллизация начинается до начала растяжения и сопровождается образованием изотропной кристаллической структуры. Кроме того, растяжение выше температуры стеклования всегда сопровождается развитием пластических деформаций, так что теряется простое соответствие между степенью вытяжки, отвечающей ей высокоэластической деформацией, и эффектом ориентационной кристаллизации. Поэтому мы отказались от исследования процессов, развивающихся при растяжении в области температур выше 100°.

Кристаллизация начинается, как правило, при величине деформации, равной 160%. Исключением является лишь температура 87,3°, для которой перегиб на кривой  $Q(\epsilon)$  отмечен при  $\epsilon=250\%$ , но эта температура является почти верхней границей для области кристаллизации, поэтому здесь, по-видимому, степень упорядоченности и подавление подвижности макромолекул, необходимые для начала кристаллизации, достигаются позднее вследствие ускорения релаксационных процессов. При

дальнейшем повышении температуры, как уже было сказано, ориентационной кристаллизации вообще не происходит.

График работы при вытяжке ПЭТФ (рис. 2, б) имеет два участка — прямолинейный и параболический. Кривая начинает загибаться не в момент начала кристаллизации, а после прохождения довольно значительной части этого процесса. Интересно, что на кривых, соответствующих до-

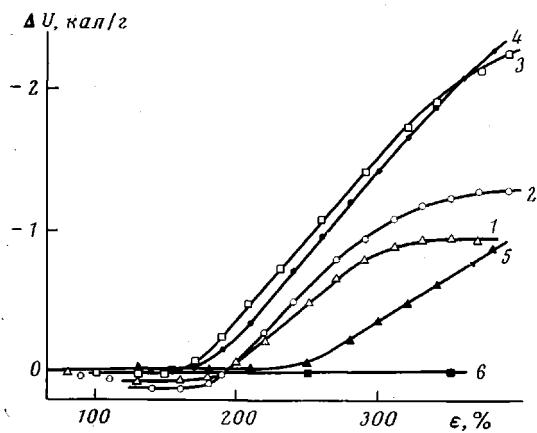


Рис. 3. Изменение внутренней энергии при деформации ПЭТФ при 75,4 (1), 78,3 (2), 80,9 (3), 84,0 (4), 87,3 (5) и 94,0° (6). Скорость расщепления 10 мм/мин

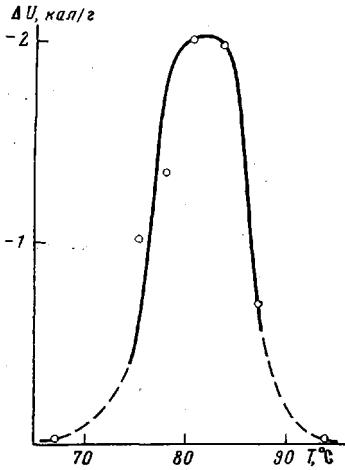


Рис. 4. Зависимость изменения внутренней энергии от температуры растяжения пленки ПЭТФ, деформированной на 350%

статочно высоким температурам ( $87^\circ$ ), график работы вообще не отклоняется от прямой, а при  $84^\circ$  отклоняется лишь незначительно при почти максимальной деформации. Увеличение усилия (и соответственно работы) связано с завершением кристаллизационного процесса, так как при низких степенях кристалличности величина необходимого усилия опре-

#### Структурные характеристики образцов ПЭТФ

Т. расщепл., °C	Межплоскостные расстояния, Å			Параметры решетки, Å		Размеры кристаллитов, Å	Степень кристалличности, %	Текстура	$\Delta U$ , кал/г
	010	100	110	<i>a</i>	<i>b</i>				
27,0	—	—	—	—	—	—	—	Аморфная	0
57,0	—	—	—	—	—	—	—	»	0
75,4	5,09	3,48	—	5,94	7,76	25	15	Кристаллическая	0,96
78,3	5,15	3,51	3,92	5,99	7,84	28	25	»	1,28
80,5	5,22	3,51	3,88	5,99	7,95	25	39	»	2,26
84,0	5,22	3,51	3,88	5,99	7,95	37	44	»	2,36
87,3	5,22	3,48	3,95	5,99	8,05	23	17	»	0,96
94,0	—	—	—	—	—	—	—	Аморфная	0

деляется межкристаллитными аморфными прослойками, находящимися в высокоэластическом состоянии.

Так как ориентационная кристаллизация является фазовым переходом первого рода, она должна сопровождаться резким изменением величины внутренней энергии. Этот факт в сочетании с тем, что при высокоэластической деформации происходит лишь незначительное изменение внутренней энергии, открывает возможность исследования ориентационной кристаллизации по изменению внутренней энергии в процессе растяжения.

На рис. 3 показано, как изменяется внутренняя энергия в процессе ориентации пленки ПЭТФ при температурах, при которых проходит процесс ориентационной кристаллизации. Кривые при 75,4 и 78,3° имеют S-образ-

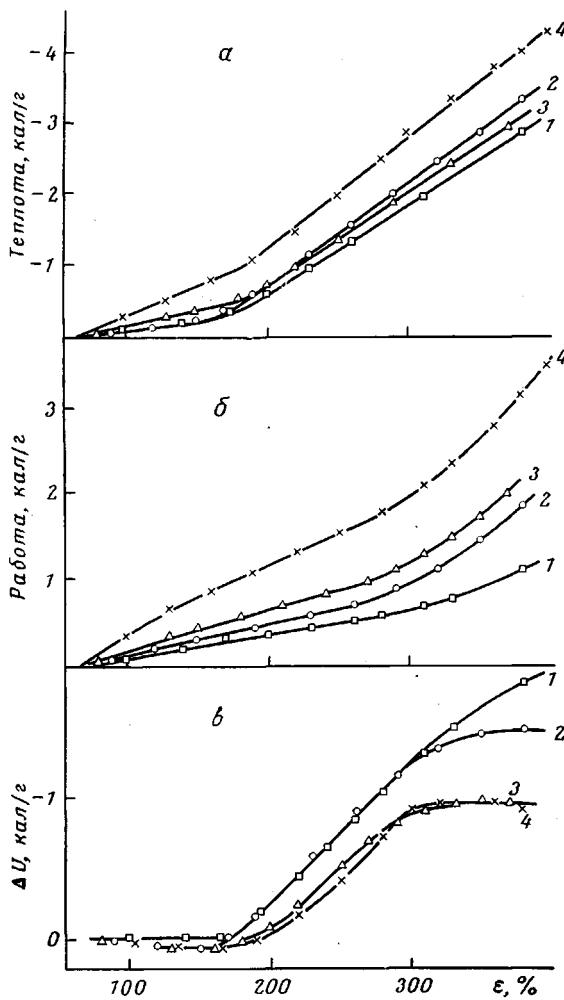


Рис. 5. Зависимости теплоты (а), работы (б) и изменения внутренней энергии (в) от деформации при растяжении ПЭТФ со скоростью 1 (1), 3 (2), 10 (3) и 30 мм/мин (4) (температура растяжения 75,4°)

ный ход, типичный для процессов кристаллизации; при 80,9; 84,0 и 87,3° кривые лишь слегка загибаются.

Типичный пример изменения внутренней энергии в зависимости от температуры показан на рис. 4 для одного и того же уровня деформации (350%). Из графика следует, что существует температура, при которой кристаллизация максимальна (~80°). При повышении и понижении температуры от этой точки соответствующий уровень изменения внутренней энергии уменьшается. Роль скорости растяжения на изменение работы, теплоты и внутренней энергии в зависимости от степени вытяжки проиллюстрирована примером, относящимся к 75,4° (рис. 5). При увеличении скорости растяжения кристаллизация проходит менее глубоко.

Нами были изучены структурные характеристики образцов ПЭТФ, в которых ориентационная кристаллизация протекала при различных температурах. Результаты исследования представлены в таблице, из ко-

торой следует, что проведение кристаллизации в условиях действия растягивающего усилия не приводит к изменению типа и параметров кристаллографической решетки ПЭТФ по сравнению с полимером, закристаллизованным в отсутствие растягивающего напряжения. При всех исследованных температурах кристаллизации (растяжения) формируется триклинная модификация ПЭТФ. Межплоскостные расстояния, определен-

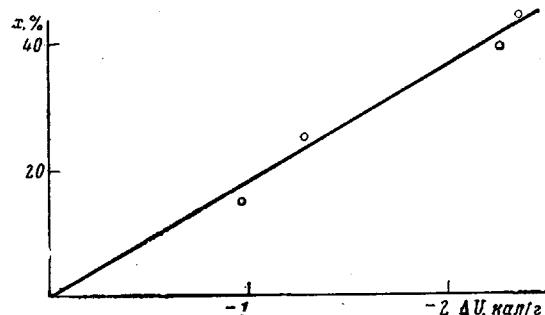


Рис. 6. Зависимость изменения внутренней энергии от степени кристалличности  $x$  при ориентационной кристаллизации ПЭТФ

ные для линий (010), (110) и (100), сравнимы с литературными данными и практически не изменяются во всей исследованной области температур.

Анализ значений предельной степени кристалличности в полном соответствии с результатами измерения тепловых эффектов деформации показывает, что ориентационная кристаллизация ПЭТФ развивается только в определенной узкой области температур от 75 до  $\sim 90^\circ$ . Рентгенограммы образцов, растянутых в области температур 27–70°, почти не отличаются друг от друга и представляют собой типичные рентгенограммы аморфной текстуры, отвечающей высокой степени ориентации макромолекул. При растяжении в области температур выше 94°, по-видимому, вследствие увеличения скорости релаксационных процессов цепи ПЭТФ не успевают ориентироваться и остаются в изотропном аморфном состоянии, что следует из наличия на рентгенограмме аморфного гало. Таким образом, с повышением температуры вытяжки ориентационные явления в пленках, предшествующие кристаллизации, ослабевают, что затрудняет протекание кристаллизационных процессов. Дальнейшее повышение температуры выше 100° приводит к тому, что кристаллизация начинается в отсутствие ориентации макромолекул и приводит к формированию изотропной кристаллической структуры, т. е. процесс в этой области температур никак не связан с действующими напряжениями.

Размеры образующихся при ориентационной кристаллизации кристаллитов весьма малы и слабо зависят от температуры кристаллизации, изменяясь от 25 до 37 Å при увеличении температуры растяжения от 75 до 84,0°.

Оцененная прямыми методами степень кристалличности ПЭТФ, достигаемая при различных условиях вытяжки, позволяет выяснить весьма сложный вопрос, по поводу которого либо вообще не имелось результатов, либо приводились случайные недостоверные данные, основанные на тех или иных косвенных оценках. Это – вопрос о зависимости теплоты фазового перехода от внешних параметров (температуры и степени вытяжки). Действительно, даже в специальных монографиях, посвященных кристаллизации полимеров [4, 5], отсутствуют данные, касающиеся этого вопроса. Между тем зависимость такого рода не может быть определена из термодинамических соображений, но сама по себе входит в различные термодинамические соотношения, в частности, ее знание необходимо для интегрирования известного уравнения Клаузуса – Клапейрона, связывающего равновесную температуру фазового перехода с определяющими параметрами (температурой и давлением).

Выше приводились данные по предельным степеням кристалличности и отвечающим им значениям изменения внутренней энергии системы. Как уже указывалось, деформирование аморфного материала представляет собой чисто энтропийный процесс. Этот результат, относящийся к области температур до 70°, логично экстраполировать и на рассматриваемую здесь область температур, так что наблюдаемые изменения внутренней энергии оказываются связанными исключительно с процессом фазового перехода (кристаллизацией).

Тогда естественно сопоставить непосредственно измеренные значения изменения внутренней энергии  $\Delta U$  и оценочные значения предельных степеней кристалличности. Соответствующие результаты представлены на рис. 6, из которого отчетливо видно, что оценка теплоты перехода, даваемая формулой  $q = \Delta U/x$ , приводит к постоянному значению теплоты перехода  $q$ , равному 5,5 кал/г. Правильность оценки  $q$  подтверждается тем, что график на рис. 6 исходит действительно из начала координат, так что коррелирует момент начала кристаллизации с появлением измеримых значений изменения внутренней энергии  $\Delta U$ .

Полученное значение теплоты фазового перехода, по-видимому, специфично именно для процесса ориентационной кристаллизации, когда в процессе предварительной вытяжки создается относительно высокая упорядоченность макромолекул полимера, а кристаллизация происходит в области больших деформаций. Поэтому полученная величина  $q$  оказывается существенно меньше теплоты фазового перехода ПЭТФ при равновесной температуре плавления (267°), равной 28,1 кал/г по данным калориметрических измерений работы [6] или 27,8 кал/г (при 265°) по результатам ДТА [7].

Таким образом, в данной работе установлена возможность ориентационной кристаллизации типичного аморфного полимера — ПЭТФ — в некоторой узкой области температур, и обнаруженный процесс изучен калориметрическим и рентгеноструктурным методами.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР  
Московский институт  
химического машиностроения

Поступила в редакцию  
12 V 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, В. Ф. Алексеев, Высокомолек. соед., A11, 1181, 1969.
2. Г. П. Андрианова, Ю. В. Попов, Б. А. Арутюнов, Высокомолек. соед., A18, 2311, 1976.
3. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 80, 1965.
4. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
5. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков, «Химия», 1974.
6. C. W. Smith, M. Dole, J. Polymer Sci., 20, 37, 1956.
7. B. Ke, J. Appl. Polymer Sci., 6, 624, 1962.