

УДК 541.64:539.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОРИЕНТАЦИИ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

***Сушкин В. И., Воложин А. И., Гусев С. С.,
Фригин В. Ф., Верховодка Л. Ю., Прокопчук Н. Р.***

Методами ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения, рентгеноструктурного и термического анализов изучены особенности структурообразования при ориентационном вытягивании волокон на основе полиэтилентерефталата и сополиэфира, содержащего 1,1'-диацетилферроценовые звенья. Установлено, что введение указанного сомономера вместо терефталатных звеньев в макромолекулярную цепь полиэтилентерефталата способствует образованию более упорядоченной структуры при формировании волокна. Это в свою очередь ускоряет кристаллизацию волокна и процесс термической вытяжки. Обнаружено, что нити из модифицированного полиэтилентерефталата, содержащего 1,1'-диацетилферроценовые звенья, обладают пониженной усадкой в отличие от других сополиэфирных нитей.

В практическом отношении наиболее перспективным способом химической модификации ПЭТФ является получение его сополиэфиров путем сополиконденсации этиленгликоля с терефталевой кислотой и другими дикарбоновыми кислотами различного строения [1]. При изучении возможностей использования сополиэфиров для получения волокон и пленок с новыми свойствами необходимо прежде всего исследовать влияние строения и содержания модифицирующих звеньев на способность макромолекул сополиэфиров к ориентации при термическом вытягивании, на структуру и физико-механические свойства готовых волокон и пленок на их основе. Цель данной работы — выяснение некоторых особенностей структурообразования при ориентационном вытягивании волокон на основе ПЭТФ и сополиэфира, содержащего звенья 1,1'-диацетилферроцена (ДАФ).

Исходными образцами служили свежесформованные комплексные нити (27,7 текс, $f=48$). Для формования нитей использовали слабоматированный (0,05% TiO_2) ПЭТФ ($\eta_{ud}=0,67$, 8%-ный раствор в *o*-хлорfenоле, 60°, т. пл. 259°) и модифицированный ПЭТФ, способ получения которого описан в работе [2], содержащий 0,3 мол.% звеньев ДАФ ($\eta_{ud}=0,66$, т. пл. 257°). Свежесформованную нить вытягивали на крутятельно-вытяжной машине МДТ-3 до различных кратностей со скоростью вытяжки 250 м/мин, при температуре питающей галеты $T_1=77\pm3^\circ$, температуре плоского нагревателя $T_2=185\pm3^\circ$.

Структурные исследования проводили с помощью методов многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) в ИК-области, ДТА и рентгеноструктурного анализа. ИК-спектры записывали в неполяризованном и поляризованном свете по методике, описанной в работе [3], на спектрофотометре UR-20 с использованием приставки восьмикратного отражения на элементах из КРС-5, при угле падения излучения $\theta=55^\circ$. Для записи спектров МНПВО при постоянной площади контакта волокна с элементом полного внутреннего отражения и расчета относительных оптических плотностей полос поглощения использовали полосу «внутреннего стандарта» при 1410 см^{-1} [4], интенсивность которой не зависит от степени ориентации и кристалличности ПЭТФ. Интенсивность полос в спектрах МНПВО определяли относительно базисной линии, проведенной через минимумы поглощения при $\nu=760$, 1320 и 1800 см^{-1} . Дихроичные отношения рассчитывали с учетом рекомендаций,

сделанных в работе [5]. Относительная интенсивность полосы при 1340 см^{-1} характеризовала «кристалличность» волокна [4], а дихроизм полос при 1020 и 1730 см^{-1} – степень общей ориентации макромолекулярных цепей в волокне.

Рентгенографические исследования проводили на установках УРС-60, ДРОН-1 с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения, фильтрованного никелем. Эквивалент поперечных размеров кристаллитов Δ рассчитывали по данным измерений радиальной ширины рефлекса (100) по формуле Шеррера [6], приняв $K=0.9$. Средний угол разориентации кристаллитов Φ_{cr} относительно оси волокна [7] определяли из азимутального распределения интенсивности рентгеновской дифракции от плоскости (100).

Термограммы записывали на установке, описанной в работе [8], при скорости нагревания образца 6 град/мин. По термографическим кривым определяли температурную область расстекловывания ΔT_c , температуру пика «холодной кристаллизации» T_{cr} и температуру плавления T_{cp} .

Физико-механические характеристики вытянутых нитей определяли на разрывной машине УМИВ при скорости деформации 18 мм/мин. В процессе ориентационного вытягивания нитей измеряли их напряжение между питающей галетой и нагревателем, а также между нагревателем и нижней галетой.

Статистически распределенные в макромолекуле звенья ДАФ увеличивают подвижность сегментов и гибкость макромолекулярной цепи, выполняя роль внутримолекулярного пластификатора, что приводит к снижению температуры стеклования сополиэфира. Результаты термического анализа показывают, что свежесформованное волокно на основе ПЭТФ имеет $\Delta T_c=67-87^\circ$, в то время как ΔT_c модифицированного волокна – $63-82^\circ$. Это различие сказывается при ориентационной вытяжке волокна. Более высокая подвижность макромолекул в случае модифицированного ПЭТФ приводит к облегчению развертывания и перемещения макромолекул друг относительно друга в направлении действия приложенного напряжения, на что указывает падение напряжения нити при вытяжке. Во всех случаях при любых кратностях вытяжки напряжение нити в случае модифицированного ПЭТФ было на 20–25% ниже, чем в случае обычного ПЭТФ.

Кроме снижения T_c при введении ДАФ-звеньев в полимерную цепь ПЭТФ наблюдается увеличение способности макромолекул сополиэфира к кристаллизации. Так, для аморфных образцов с содержанием ДАФ от 0,1 до 0,4 мол. %, полученных в одинаковых условиях отлива расплава в воду, температура пика «холодной кристаллизации» уменьшается с 132 до 126° . При формировании волокна происходит дальнейшее снижение температуры пика «холодной кристаллизации» (рис. 1), а именно: для свежесформованного волокна из ПЭТФ $T_{cr}=125^\circ$, для волокна из модифицированного ПЭТФ – 117° , причем площадь под пиком для модифицированного ПЭТФ меньше (89 отн. ед), чем для обычного ПЭТФ (124 отн. ед). Из термографических кривых также видно, что скачок теплоемкости при расстекловывании сополиэфира также меньше. Как отмечалось в работах [9, 10], снижение температуры и теплоты «холодной кристаллизации» ПЭТФ указывает на увеличение упорядоченности в волокне. Следовательно, при одинаковых условиях формования в случае модифицированного ПЭТФ получается волокно с более упорядоченной структурой. Большая упорядоченность выражается, по-видимому, в больших размерах упорядоченных областей. Несмотря на то, что из-за окрашенности волокон модифицированного ПЭТФ невозможно было измерить (а значит и сравнить) величины двуплучепреломления свежесформованных нитей, мы полагаем, что ориентация цепей в обоих случаях одинакова, так как она зависит в основном от скорости истечения расплава и приема нитей, а также от подачи воздуха для их охлаждения. Все указанные параметры формования для модифицированного и обычного ПЭТФ были одинаковыми. Большую упорядоченность можно рассматривать и как большее число упорядоченных областей. Однако так как при ориентационном вытягивании на первичных структурных упорядоченных областях, являющихся центрами кристаллизации, происходила бы последующая кристаллизация с образованием большего числа кристаллитов с меньшими размерами в случае модифи-

цированного ПЭТФ, то это затрудняло бы протекание релаксационных процессов и в меньшей степени снижало бы ориентацию цепей. На самом же деле (как будет отмечено далее) релаксационные процессы при вытяжке более интенсивны именно в случае модифицированного ПЭТФ.

Снижение T_c и T_{kp} при модификации ПЭТФ должно сказываться на структуре вытянутых нитей. Значительная упорядоченность, созданная при формировании в случае волокна из модифицированного ПЭТФ, играет, по-видимому, основную роль при кристаллизации волокна в процессе вытяжки. Из представленных на рис. 2 данных по изменению относительной

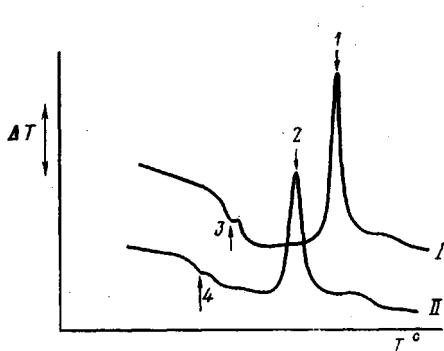


Рис. 1. Термограммы свежесформованных нитей из ПЭТФ (I) и ПЭТФ+ДАФ (II): 1 – 125, 2 – 117, 3 – 75 и 4 – 72°

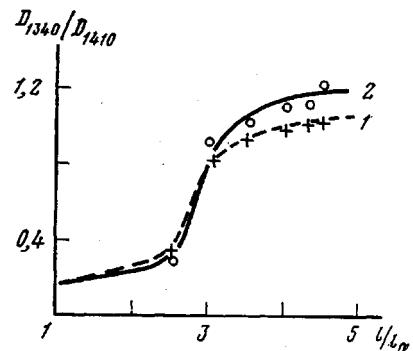


Рис. 2. Изменение относительной интенсивности полосы при 1340 см^{-1} от кратности вытяжки нити. Здесь и на рис. 3 1 – ПЭТФ, 2 – ПЭТФ+ДАФ

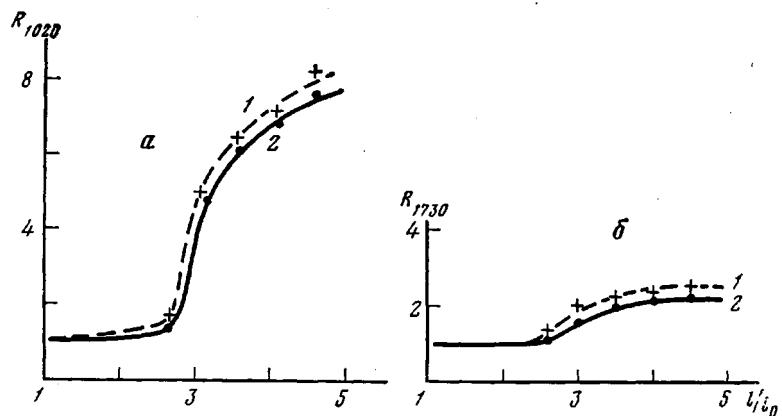


Рис. 3. Изменение дихроизма полос при 1020 (а) и 1730 см^{-1} (б) от кратности вытяжки нити

интенсивности «кристаллической» полосы при 1340 см^{-1} видно, что при одинаковых условиях ориентационной вытяжки кристалличность волокон из модифицированного ПЭТФ выше, чем из обычного ПЭТФ. Этот факт подтверждается и рентгеноструктурными данными. К тому же поперечные размеры кристаллитов несколько больше в случае модифицированного ПЭТФ (таблица). Более развитые релаксационные процессы в случае сополиэфирного волокна сказываются в большей степени на ориентации макромолекул, чем на кристалличности волокна. Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что ориентация макромолекулярных цепей в волокнах из модифицированного ПЭТФ ниже, чем в волокнах из обычного ПЭТФ. Ориентация кристаллитов практически одинакова для волокон сополимера и гомополимера, т. е. разориентация, обусловленная большей подвижностью макромолекул в случае сополимера, уменьшает ориентацию в основном в аморфных областях, тем самым снижая прочностные

свойства волокон. Также не исключена возможность того, что 1,1'-диацетилферроценовые звенья препятствуют ориентации цепей в аморфных областях. Тепловую разориентацию за счет снижения подвижности макромолекул, по-видимому, можно уменьшить путем проведения вытяжки при более низких температурах, что позволит получить достаточно ориентированную структуру волокна.

Сравнение физико-механических показателей волокон, приведенных в таблице, показывает, что волокна из сополиэфира имеют меньшие значения прочности и большие значения удлинения при разрыве, что является прямым следствием меньшей ориентации макромолекул модифицирован-

Структурные и механические свойства волокон из модифицированного и обычного ПЭТФ

Кратность вытяжки	Δ (100)		Фсред, град		Прочность, г-с/текс		Удлинение при разрыве, %		Усадка, %	
	обычный ПЭТФ	модифицированный ПЭТФ	обычный ПЭТФ	модифицированный ПЭТФ	обычный ПЭТФ	модифицированный ПЭТФ	обычный ПЭТФ	модифицированный ПЭТФ	обычный ПЭТФ	модифицированный ПЭТФ
2,46	—	—	—	—	6,3	6,0	65,6	—	—	—
3,07	23,3	27,8	7,25	6,75	21,6	18,9	20,6	25,5	8,6	8,7
3,54	20,4	27,8	5,18	5,70	44,1	37,8	20,0	21,5	11,2	8,6
4,08	23,3	24,5	5,00	5,37	56,7	45,9	7,9	11,0	40,2	8,9
4,60	24,5	24,5	5,26	5,60	66,6	57,6	5,7	6,9	—	—

ного ПЭТФ. Хотя в аморфных областях волокна из ПЭТФ имеется несколько большая упорядоченность макромолекул в направлении оси вытяжки, чем в случае волокна из модифицированного ПЭТФ, но это все же не полностью развернутые макромолекулы. Они находятся в напряженном состоянии (возможно в промежуточном между транс- и гоши-конформациями), что выражается в большем натяжении нити при вытяжке. Отсюда и усадка, являющаяся мерой внутренних напряжений в волокне, в случае ПЭТФ несколько выше. Это обстоятельство дает, по-видимому, возможность получать из модифицированного ПЭТФ волокна с меньшей усадкой и лучшими усталостными свойствами, в то время как большинство сополиэфирных волокон обладают повышенной усадкой [11].

Институт физико-органической химии АН БССР

Поступила в редакцию
26 I 1979

Могилевское отделение Института физики АН БССР

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Альбрехт, Международный симпозиум по химическим волокнам, Препринты, т. 8, Калинин, 1974, стр. 5.
2. А. И. Воложин, Л. Ю. Анищенко, Н. Р. Прокопчук, Я. М. Паушкин, Э. М. Айзенштейн, Л. П. Репина, К. А. Богданов, В. А. Левданский, П. Н. Зернов, Авт. свид. 484752, Бюлл. изобретений, 1975, № 34, стр. 161.
3. В. И. Сушков, С. С. Гусев, В. А. Левданский, Е. М. Козлов, П. Н. Зернов, Ж. прикл. спектроскопии, 22, 355, 1975.
4. С. С. Гусев, В. И. Сушков, Методики и аппаратура измерений в технологии производства синтетических волокон, Тезисы научно-практической конференции, Могилев, 1975, стр. 27.
5. Р. А. Floyrnay, Spectrochim. Acta, 22, 15, 1966.
6. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 30.
7. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 5, 2185, 1963.
8. В. И. Сушков, Методики и аппаратура измерений в технологии производства синтетических волокон, Тезисы научно-практической конференции, Могилев, 1975, стр. 32.
9. С. А. Грибанов, Ю. И. Митченко, А. Н. Дьячков, Э. М. Айзенштейн, Высокомолек. соед., A17, 2469, 1975.

10. В. Э. Геллер, Э. М. Айзенштейн, В сб. Производство синтетических волокон, «Химия», 1971, стр. 84.
 11. С. С. Розенгауз, Л. П. Репина, Э. М. Айзенштейн, Химические волокна, 1971. № 2, 11.
-

**THE STUDY OF ORIENTATION PROCESS IN MODIFIED
POLYETHYLENETEREPHTHALATE**

*Sushkov V. I., Volozhin A. I., Gusev S. S., Frigin V. F.,
Verkhovodka L. Yu., Prokopchuk N. R.*

Summary

Using IR spectroscopy of (multi-attenuated total internal reflection), X-ray and thermal analysis, the features of structure formation have been studied during orientational drawing of fibers made from PETP and copolymer of ethyleneterephthalate with 1,1'-diacetylferrocenic units. It was ascertained that the introduction of diacetylferrocenic units (instead of terephthalic ones) into macromolecular chain of PETP facilitates a formation of more ordered structure during the fiber forming process. In turn, this accelerates the crystallization of the fiber during the thermal drawing. It was ascertained that the fibers from PETP modified by 1,1'-diacetylferrocenic units, possess the lowered contraction in contrast to other copolyester fibers.
