

УДК 541(64+14)

**ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ И КРИСТАЛЛИЧНОСТИ  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА НА ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ  
К ФОТООКИСЛЕНИЮ**

*Савчук Т. М., Неверов А. Н.*

Изучено изменение свойств кристаллического и аморфного (изотропного и одноосноориентированного) ПЭТФ в результате фотоокисления. Во всех случаях основными процессами являются деструкция и дополнительная кристаллизация полимера. Скорость деструкции у ориентированного ПЭТФ выше, чем у изотропного и растет с увеличением степени вытяжки. Скорость дополнительной кристаллизации аморфного ПЭТФ выше, чем закристаллизованного, и практически не зависит от степени предварительной вытяжки. Ориентация приводит к существенному повышению устойчивости полимера к действию УФ-облучения.

Оrientированные полимеры (например, волокна, пленки) находят широкое применение в различных областях народного хозяйства. Этим обусловлен интерес к изучению влияния степени ориентации и структуры материалов на их устойчивость к воздействию различных факторов.

К сожалению, в литературе отсутствуют какие-либо сведения о влиянии ориентации ПЭТФ на его стабильность, и, в частности, устойчивость к действию УФ-облучения. Следует отметить, что в ряде работ [1–4] на примере ПП показано, что кинетика и механизм термо- и фотоокисления неориентированных и ориентированных пленок ПП различны, а более высокая стабильность ориентированных систем говорит о возможности повышения долговечности таких материалов в условиях воздействия температуры или УФ-облучения путем ориентационной модификации полимера. К сожалению, в этих работах отсутствуют какие-либо данные о сравнительной устойчивости ориентированных и неориентированных материалов к воздействию внешней среды, оцениваемой по изменению их эксплуатационных свойств. Ранее нами [5, 6] на примере ПММА и сополимеров метакриловой кислоты было показано, что ориентация значительно повышает оцениваемую по степени изменения физико-механических свойств устойчивость исследованных полимеров к воздействию даже такого сильно разрушающего фактора, как ионизирующая радиация. В связи с этим весьма интересным представлялось изучить вопрос о влиянии ориентации ПЭТФ на его устойчивость к действию УФ-облучения, особенно аморфного материала, для которого можно ожидать наличие эффекта «ориентационной стабилизации».

Данная работа посвящена сравнительному изучению изменений свойств и структуры неориентированной и ориентированной до различных степеней вытяжки пленки ПЭТФ.

Исследовали аморфную пленку ПЭТФ, полученную экструзией с последующим охлаждением на барабане,  $M=18\,000$ . По данным двулучепреломления, в аморфном неориентированном материале не обнаружено анизотропии. Одноосную ориентационную вытяжку пленок из аморфных заготовок проводили методом локального нагрева [7] при  $100^\circ$ . Величину ориентации определяли и контролировали методом двойного лучепреломления на поляризационном микроскопе МИН-8 с кальцитовым поворотным компенсатором КПК-4. Кристаллические образцы получали отжигом аморфной пленки при  $160^\circ$  в течение 1 ч с последующим медленным охлаждением (со скоростью  $\sim 2$  град/мин). Толщина использованных изотропных и ориентированных пленок составляла  $30\pm 3$  мкм. Однаковая толщина изотропных и ориентированных образцов достигалась подбором для ориентации заготовок тем большей толщиной, чем выше предполагаемая степень вытяжки. Возможность такого выбора исходных заготовок даже из одного листа пленки облегчалась различной толщиной используемой промышленной заготовки. Кристалличность аморфной заготовки

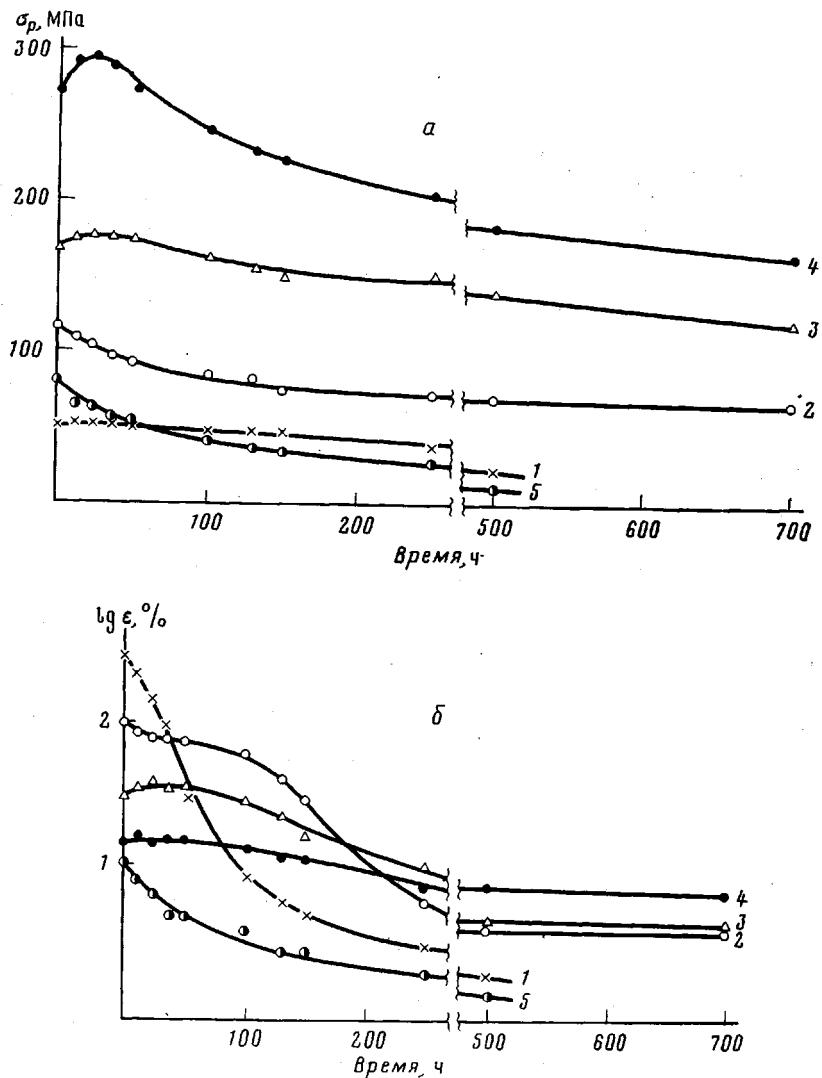


Рис. 1. Зависимости предела прочности при растяжении  $\sigma_p$  (а) и разрывного удлинения  $\varepsilon$  (б) от продолжительности ИФ-облучения изотропной аморфной пленки (1), аморфной одноосноориентированной пленки, кратность вытяжки которой составляет 2 (2), 3 (3) и 4 (4) и закристаллизованной пленки (5)

(расчитанная по плотности) составляла 4%, а образцов, вытянутых до степеней вытяжки  $\lambda=2, 3$  и  $4$ , соответственно 6,5; 8 и 10%. Кристалличность отожженной пленки составляла 47,5%. Плотность  $\rho$  образцов определяли флотационным методом, а расчет степени кристалличности исходных материалов по формуле из работы [8]

$$x = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \cdot \frac{\rho_k}{\rho}$$

Прочностные и деформационные свойства пленок определяли на разрывной машине типа «Поляни» с автоматической тензометрической системой регистрации кривых растяжения на образцах типа двусторонней лопатки с эффективной длиной рабочей части 18 мм. ИК-спектры снимали на приборе UR-20 и IR-71, оптическую плотность для ориентированных образцов рассчитывали по формуле  $D=(D_{||}+2D_{\perp})/3$ . ММ рассчитывали по формуле  $[\eta]=1,27 M^{0,86}$  [9], исходя из результатов определения величины характеристической вязкости  $[\eta]$  раствора полимера в смеси фенола и тетрахлорэтана при  $20^\circ$ . Образцы облучали в камере светопогоды ИП-1,3 двумя лампами ПРК-2 при  $\sim 30^\circ$ .

Как следует из рис. 1, ориентированные образцы во всем диапазоне исследованных доз УФ-облучения имеют по своим прочностным характеристикам значительное преимущество по сравнению с неориентированным

Рис. 2. Зависимость относительного изменения предела прочности  $\sigma_{\text{отн}}$  (а) при растяжении (в расчете на сечение в момент разрыва) и модуля упругости  $E$  (б) от продолжительности УФ-облучения. Обозначения такие же, как на рис. 1

Рис. 3. Изменение плотности  $\rho$  (а), относительной оптической плотности  $D_{375}/D_{735}$  (б), величины  $M$  (в) и двойного лучепреломления  $\Delta n$  (г) пленки ПЭТФ в результате УФ-облучения. Обозначения такие же, как на рис. 1

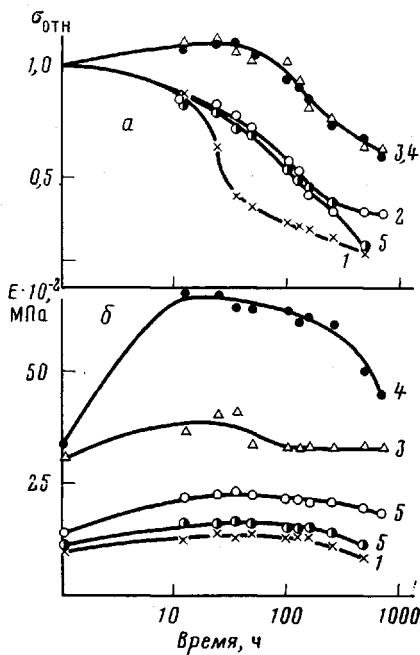


Рис. 2

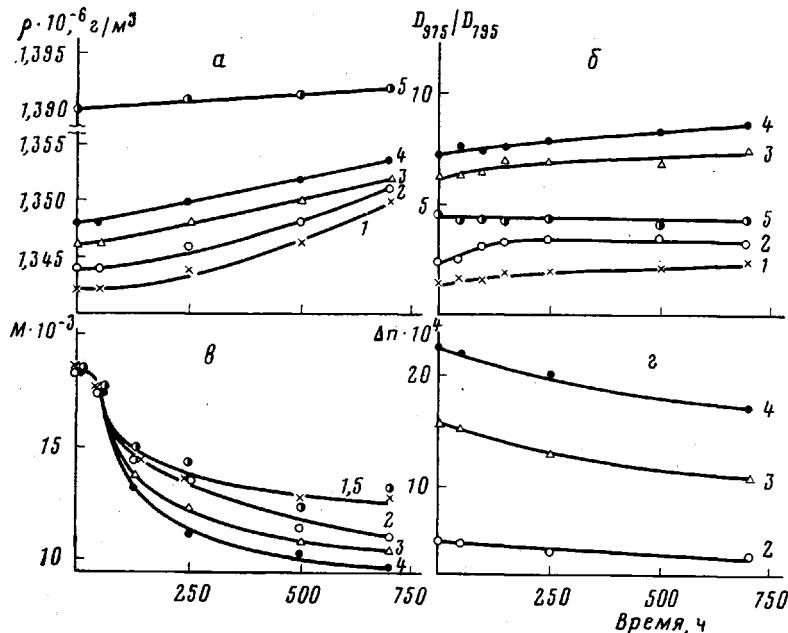


Рис. 3

материалом. При этом с ростом степени вытяжки устойчивость материала к фотоокислению повышается, что наглядно видно из рис. 1 и 2.

Полученные результаты показали, что ориентация приводит к существенному повышению устойчивости полимера к действию УФ-облучения. Так, например, высокоориентированная пленка ПЭТФ практически сохраняет свои свойства в условиях применяемого в эксперименте облучения в течение 100 ч, в то время как для изотропного материала в этих же условиях уже через 10 ч наблюдается заметное снижение прочностных и особенно деформационных свойств полимера. Кристаллический ПЭТФ по своей устойчивости к действию УФ-света, оцениваемой по изменению

деформационных характеристик, занимает промежуточное положение между аморфным ориентированным и неориентированными материалами.

Зависимость величины модуля упругости  $E$  материала от времени экспозиции образцов при УФ-облучении характеризуются наличием максимума. Для всех исследованных материалов на начальных стадиях облучения пленок наблюдается повышение  $E$  (более заметное для высокоориентированной пленки), затем происходит некоторое снижение величины этого показателя (рис. 2, б). Причиной роста модуля упругости обычно может являться повышение степени кристалличности материала или его сшивание с образованием поперечных связей. Изучение растворимости и ММ полимера свидетельствует о том, что при любой экспозиции образование поперечных сшивок не наблюдается, а происходит снижение ММ и отсутствует гель-фракция, что хорошо согласуется с результатами ранее выполненных работ [10, 11].

С ростом времени облучения наблюдается повышение плотности материала (рис. 3, а), связанное, очевидно, с ростом его степени кристалличности, особенно в поверхностном слое. При этом скорость роста плотности аморфных изотропных и ориентированных образцов существенно выше, чем у кристаллического материала.

Исследования структуры пленки ПЭТФ методом ИК-спектроскопии показали, что увеличение плотности в аморфных изотропных и ориентированных образцах в процессе УФ-облучения в первую очередь связано с их упорядочением за счет увеличения доли цепей с транс-конформацией группы  $O-CH_2-CH_2O$ . Об этом свидетельствует рост относительной оптической плотности полосы поглощения ( $\lambda=975 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующей транс-положению этих групп (рис. 3, б). Интенсивность поглощения закристаллизованных образцов, соответствующая поглощению транс-изомеров, практически не изменяется, что позволяет говорить о стабильности уже существующих кристаллических областей в условиях воздействия УФ-света. Наблюдаемый некоторый рост плотности (рис. 3, а) закристаллизованного материала связан, по-видимому, с упорядочением цепей в аморфных областях.

Одной из основных причин ухудшения физико-механических свойств пленки ПЭТФ является снижение ММ полимера в процессе фотоокисления (рис. 3, в). Как следует из полученных данных, скорость снижения ММ практически одинакова для изотропных аморфных и кристаллических образцов, а для одноосноориентированных образцов с ростом степени вытяжки наблюдается некоторое увеличение степени деструкции и соответственно увеличение выхода числа разрывов цепи полимера по сравнению с изотропными образцами. Повышение скорости разрывов в ориентированных образцах связано, по-видимому, с ростом количества напряженных цепей в ориентированных материалах и соответственно большей вероятностью выхода образовавшихся радикалов из «клетки» при элементарном акте разрыва цепи. Следует отметить, однако, что даже при больших дозах облучения, существенно снижающих физико-механические свойства и ММ полимера, ориентация структурных элементов образцов, подвергнутых предварительной вытяжке, сохраняется. Даже при экспозиции в течение 700 ч снижение величины двойного лучепреломления ориентированных образцов не превышает 25–30% (рис. 3, г).

Результаты проведенных исследований позволяют сделать заключение о протекании под действием УФ-облучения в аморфных и кристаллических пленках ПЭТФ процессов фотодеструкции и дополнительной кристаллизации, а у ориентированных материалов некоторой их разориентации, приводящих к изменению физико-механических свойств материалов.

Однако, несмотря на несколько большую скорость фотодеструкции, определенную по степени изменения ММ, ориентированные полимеры по сравнению с изотропными обладают большей стабильностью своих физико-механических свойств.

Как известно [12], физико-механические свойства полимеров в значительной степени определяются характером имеющихся надмолекулярных образований. Поэтому можно предположить, что повышение стабильности

ПЭТФ, оцениваемой по степени изменения физико-механических свойств в результате ориентации, связано с большей устойчивостью к действию УФ-света надмолекулярных структур, имеющихся в ориентированных системах, по сравнению с неориентированными материалами аналогично ранее наблюдавшему эффекту для ПММА [6]. Проведенные электронно-микроскопические исследования подтверждают это предположение. Однако независимо от механизма наблюданного явления уже сейчас можно говорить об ориентации как о методе структурной стабилизации пленки ПЭТФ, повышающей ее устойчивость к воздействию УФ-облучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ранопорт Н. Я., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 4, с. 911.
2. Ранопорт Н. Я., Ливанова Н. М., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2045.
3. Ранопорт Н. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2343.
4. Карпухин О. Н., Слободецкая Е. М., Неверов А. Н. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 3, с. 677.
5. Неверов А. Н. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966, с. 363.
6. Неверов А. Н., Жердев Ю. В. В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1966, с. 356.
7. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 132.
8. Бессонов М. И., Смирнова В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 5, с. 352.
9. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 327.
10. Osborn K. R. J. Polymer Sci., 1959, v. 38, p. 357.
11. Shultz A. R., Leany S. M. J. Appl. Polymer Sci., 1961, v. 5, № 13, p. 64.
12. Каргин В. А., Слонимский Г. А. Очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967.

Московский институт народного хозяйства им. Г. В. Плеханова

Поступила в редакцию  
27.XII.1980

#### INFLUENCE OF ORIENTATION AND CRYSTALLINITY OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE ON ITS RESISTANCE TO PHOTOOXIDATION

Savtchuk T. M., Neverov A. N.

#### Summary

The change of properties of crystalline and amorphous (isotropic and uniaxially oriented) PETP after photooxidation has been studied. For all cases the main processes are degradation and further on crystallization of a polymer. The rate of degradation of oriented PETP is higher than of isotropic one and is increased with enhancing of the degree of stretching. The rate of additional crystallization of amorphous PETP is higher than of crystalline one and practically does not depend on the degree of preliminary stretching. The orientation results in essential increase of the polymer resistance to the UV-irradiation.