

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXX

1988

№ 5

УДК 541.64:539.2

## СВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ С ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ НИТЕЙ

Герасимова Л. С., Пакшвер С. Л., Баранова С. А.,  
Пахомов П. М., Айзенштейн Э. М.

На ПЭТФ-нитях со структурой, оцененной методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, ДЛП, измерения плотности, получены экспериментальные данные о связи функций ориентации макромолекул в неупорядоченных и упорядоченных областях полимера, содержания вытянутых фрагментов макроподцепей и их агрегатов с величиной максимальных внутренних напряжений на кривых изометрического нагревания.

Возникновение внутренних напряжений при нагревании свойственно всем ориентированным гибкоцепным полимерам [1]. При этом величины внутренних напряжений, оцениваемые методом изометрического нагревания, определяются структурными особенностями полимерных объектов [2]. Согласно работе [2], зависимость внутренних напряжений в кристаллизующихся полимерах от температуры нагревания подчиняется схеме, апробированной на ряде волокон [2, 3] и представленной на рис. 1. При нагревании аморфного ориентированного полимерного материала кривая изометрического нагревания (КИН) представляет собой узкий пик в области температуры стеклования  $T_c$  полимера (рис. 1, кривая 1). Нагреванию ориентированного кристаллизующегося полимера с ненапряженными цепями в аморфных областях соответствует КИН с пиком в области температур, близких к температуре плавления  $T_{\text{пл}}$  полимера (рис. 1, кривая 2). Внутренние напряжения в ориентированном полимере, обусловленные главным образом энтропийной упругостью полимерных цепей, проявляются в результате ослабления сил межмолекулярного взаимодействия. При наличии статистического набора ориентированных элементов структуры с различным энергетическим уровнем [4] КИН располагается в диапазоне  $T_c - T_{\text{пл}}$  полимера (рис. 1, кривая 3).

Предположение, что приведенная выше схема характерна для любого кристаллизующегося полимера, получаемого из расплава, в том числе и ПЭТФ, проверяется в настоящей работе. Цель работы — детальное изучение взаимосвязи таких характеристик молекулярной структуры ПЭТФ-нитей, как конформационный состав и ориентация полимерных цепей с основными параметрами КИН: величиной максимальных напряжений  $\sigma_{\text{макс}}$  и расположением пика напряжений на температурной шкале  $T_{\text{макс}}$ .

Объектом исследования служили свежесформованные комплексные нити, полученные формированием из расплава полимера с  $M_w = 2,5 \cdot 10^4$  в диапазоне скоростей 350—4500 м/мин. Образцы, сформованные при скорости 400 м/мин, вытягивались с кратностью  $\lambda = 2,0 - 4,8$  при  $65^\circ$ . Образец с  $\lambda = 2,5$  дотягивался до кратности 4,8 при  $80 - 180^\circ$ .

Внутренние напряжения в образцах измеряли на приборе, описанном в работе [5], при скорости нагревания  $\sim 6$  град/мин с записью КИН на двухкоординатном самописце. Показатель ДЛП  $\Delta n$  определяли на поляризационном микроскопе МИН-8 с компенсатором Федина. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 с селеновым поляризатором и анализировали по методике [6, 7]. Согласно работе [6],  $st_1$  — относительное содержание транс-изомеров  $T_1$  — вытянутых фрагментов цепей в неупорядоченных областях полимера;  $st_2$  — относительное содержание транс-изомеров  $T_2$ , образующих агрегаты из параллельно расположенных плотно упакованных цепей с промежуточным между аморфным и кристаллическим характером упорядочения, кристаллизующихся по пакетному механизму при нагревании выше  $T_c$ ;  $st_3$  —

Рис. 1. Кривые изометрического нагревания аморфного ориентированного (1), аморфо-кристаллического с не-напряженными цепями в аморфных областях (2), ориентированного аморфно-кристаллического полимеров (3)

Рис. 2. Кривые изометрического нагревания ПЭТФ-нитей, сформованных при скорости 350 (1), 450 (2), 650 (3), 800 (4), 3000 (5), 3500 (6), 4000 (7) и 4500 м/мин (8)

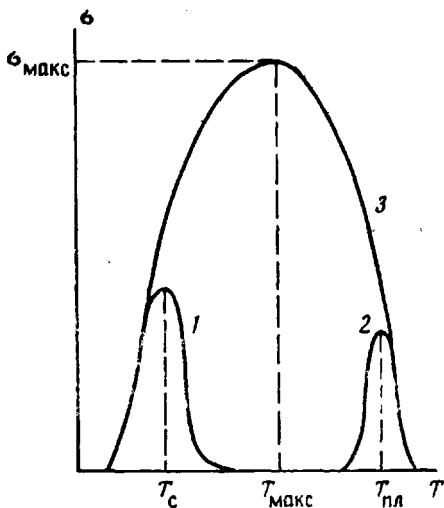


Рис. 1

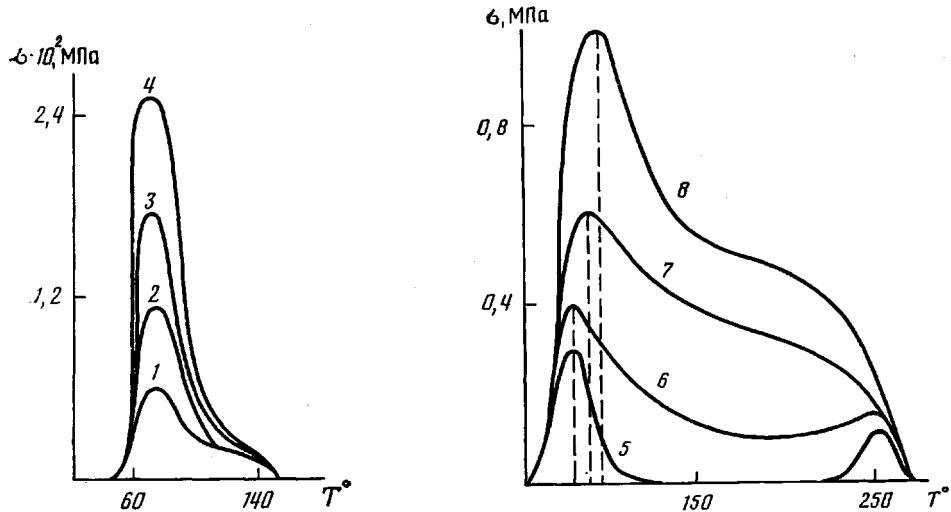


Рис. 2

относительное содержание транс-изомеров в кристаллита из регулярно сложенных цепей;  $G$  — гош-изомеры — участки цепей в свернутой конформации;  $f$  и  $f'$  — функции ориентации соответственно упорядоченных и неупорядоченных областей.

Плотность образцов оценивали флотационным методом в системе толуол — четыреххлористый углерод. При расчете кристалличности использовали величину плотности аморфного ПЭТФ, равную  $1,335 \text{ г}/\text{см}^3$ , и кристаллического полимера, равную  $1,498 \text{ г}/\text{см}^3$  [8].

Изучение КИН для аморфно-ориентированного ПЭТФ показало (рис. 2), что внутренние напряжения в образцах, сформованных со скоростями 300–800 м/мин, проявляются при нагревании в диапазоне  $60$ – $150^\circ$ , причем положение пика напряжений на температурной шкале соответствует  $T_c$  полимера [8]. С повышением скорости формования образцов в указанном интервале величина  $\sigma_{\max}$  заметно увеличивается. Средняя молекулярная ориентация, характеризуемая величиной  $\Delta n$ , возрастает при этом от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $3 \cdot 10^{-3}$ , т. е. практически не меняется. Однако известно, что из-за большой ошибки определения ДЛП является менее достоверным показателем степени предориентации ПЭТФ-нитей по сравнению, например, с усадкой [8, с. 123]. По-видимому, и в нашем случае при оценке предориентации ПЭТФ-нитей оказывается более чувствительной величина внутренних напряжений, под действием которых происходит усадка.

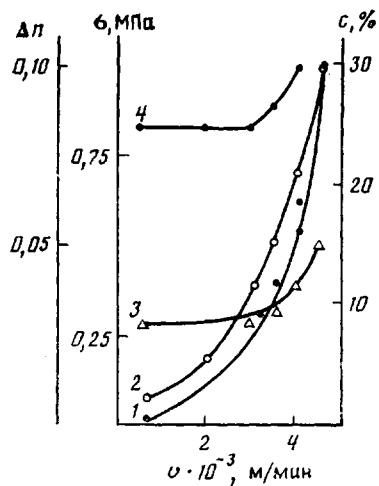


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости максимальных напряжений (1), средней молекулярной ориентации (2), относительного содержания  $T_2$ -конформеров (3) и  $T_1$ -конформеров (4) от скорости формования нитей  $v$

Рис. 4. Зависимости относительного содержания  $T_2$ -конформеров (1), функций ориентации упорядоченных (2) и неупорядоченных областей (3), максимальных напряжений (4) и температуры максимума (5) от кратности вытягивания нитей  $\lambda$  при  $180^\circ$

Рис. 5. Зависимости относительного содержания  $T_1$  (1) и  $T_2$ -конформеров (2), функций ориентации упорядоченных (3) и неупорядоченных областей (4), напряжения (5) и температуры (6) в точке максимума КИН предельно вытянутых ПЭТФ-нитей от температуры второй стадии вытягивания

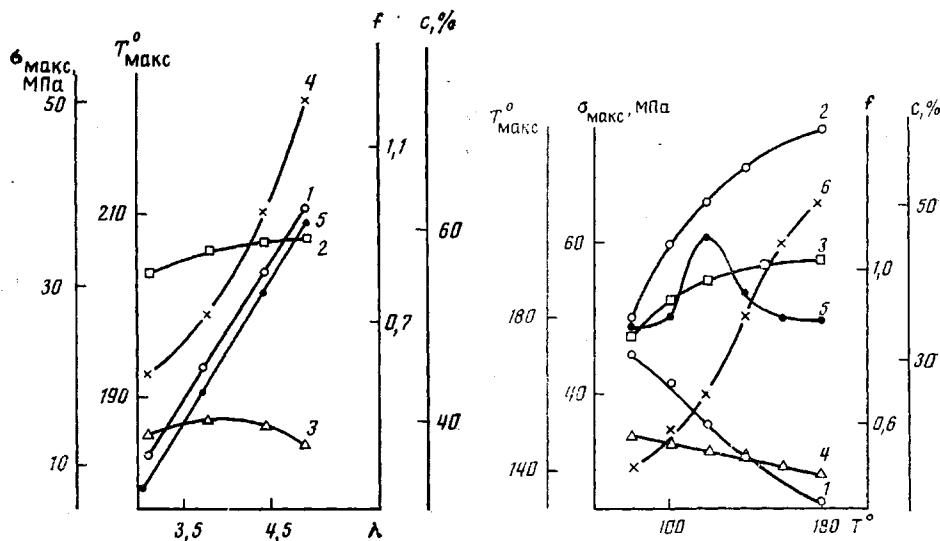


Рис. 4

Рис. 5

Независимо от скорости формования эти же образцы, согласно работе [7], имеют 65% звеньев макроцепей в свернутой  $G$ -конформации, 25% приходится на  $T_1$ -конформеры и лишь 10% — на конформеры  $T_2$  и  $T_3$ . Рентгеноструктурные исследования показывают [7], что ПЭТФ-нити, сформованные со скоростями порядка 600 м/мин, аморфны и неориентированы. Отсюда следует, что внутренние напряжения, возникающие в исследуемых образцах при нагревании в области  $T_c$ , обусловлены ориентацией выпрямленных фрагментов макроцепей в аморфных областях полимера, которая еще не обнаруживается ДЛП и рентгеноструктурными исследованиями.

При увеличении скорости формования до 3000 м/мин количественное соотношение конформеров практически не меняется [7], наблюдается лишь рост средней ориентации макроцепей, оцениваемой по  $\Delta n$ , и внутренних напряжений (рис. 2 и 3). КИН для этого образца имеет бимодальный вид: внутренние напряжения проявляются как в области  $T_c$ , так и  $T_{pl}$  (рис. 2, кривая 5). Возрастающее с дальнейшим увеличением скорости приложенное к нити напряжение приводит к разворачиванию части макромолекул, находящихся в свернутой  $G$ -конформации, и в интервале скоростей, равных 3000–4000 м/мин, наблюдается не только переход  $G \rightarrow T_1$ , но и заметная ориентация вытянутых фрагментов цепей в аморфных

областях полимера. Одновременно ориентируются агрегаты из параллельно расположенных выпрямленных участков макромолекул ( $T_2$ -конформеры [7]. По-видимому, чем больше развернется макроцепей и ориентируется в направлении приложенного усилия, тем больший вклад они могут внести в величину напряжений, проявляющихся при нагревании. Из рис. 3 следует, что при скорости формования, равной 4000 м/мин, наряду с возрастанием общей ориентации макроцепей и ростом относительного содержания конформеров  $T_1$  и  $T_2$  наблюдается увеличение пика на КИН. Напряженность параллельно расположенных макроцепей в ориентированных относительно оси волокна агрегатах ( $T_2$ -конформеры) в сочетании с различной плотностью упаковки макроцепей в агрегатах, создающих статистический набор структурных элементов различной степени упорядоченности и устойчивости к тепловому воздействию, может обуславливать непрерывный спектр напряжений на КИН в диапазоне температур от  $T_c$  до  $T_{pl}$  полимера.

Согласно работе [7], при формировании со скоростью 4500 м/мин наряду с расправлением фрагментов макромолекул происходит их одновременное ориентирование и агрегирование, что проявляется в увеличении содержания  $T_2$ -изомеров, росте дихроизма полосы поглощения, соответствующей этим изомерам,  $\Delta\mu$  и, по нашим данным,  $\sigma_{max}$  (рис. 2). При этом плотность полимера увеличивается с 1,345 до 1,355 г/см<sup>3</sup>. Однако рентгенограмма имеет вид аморфной текстуры, т. е. уплотнение не связано с образованием трехмерного порядка. Повышение относительного содержания  $T_2$ -конформеров и плотности полимера сопровождается некоторым сдвигом температуры максимума на КИН в сторону более высоких температур, не выходя, однако, за область  $T_c$  полимера.

Все эти данные свидетельствуют о том, что напряжения, возникающие при нагревании в области  $T_c$ -образцов ПЭТФ-нитей высокоскоростного метода формования, связаны с ориентацией макроцепей в аморфных областях полимера. Напряжения в области  $T_c-T_{pl}$  связаны не только с ориентацией выпрямленных фрагментов макроцепей в аморфных областях, но и с наличием ориентированных агрегатов различной плотности упаковки параллельно расположенных напряженных макроцепей с промежуточным между аморфным и кристаллическим характером упорядочения. В образце, сформованном при скорости 3000 м/мин, этих агрегатов чрезвычайно мало, но само изометрическое нагревание может способствовать их дополнительному образованию и кристаллизации [8, с. 114]. Этим можно объяснить бимодальность или наличие на КИН для данного образца дополнительного высокотемпературного максимума, связанного с плавлением кристаллитов. О процессах кристаллизации при изометрическом нагревании образцов, сформованных с большими скоростями, свидетельствуют напряжения, проявляющиеся в области  $T_{pl}$  кристаллитов.

Структурные изменения, происходящие в ПЭТФ-нитях при ориентационном вытягивании, также отражаются на форме и основных параметрах КИН. Образцы, полученные со скоростью 400 м/мин и вытянутые до  $\lambda=2,0$ , имеют на КИН напряжения только в области  $T_c$  полимера, а вытянутые до  $\lambda=2,5$  – и в области  $T_{pl}$  полимера. С ростом кратности вытягивания КИН становится все более симметричной, занимая диапазон  $T_c-T_{pl}$ , т. е. как бы увеличивается набор ориентированных напряженных структур. При этом  $\Delta\mu$  возрастает от 0,04 до 0,18, а  $\sigma_{max}$  от 6 до 40 МПа. По аналогии с данными, полученными для образцов высокоскоростного формования, напряжения, возникающие в образце с  $\lambda=2,0$ , связаны с ориентацией цепей в аморфных областях полимера, а бимодальность КИН для образца с  $\lambda=2,5$  – с образованием  $T_2$ -конформеров и кристаллизацией образца во время изометрического нагревания. Это подтверждается данными, полученными для того же образца, но подвернутого дополнительному вытягиванию при 180° [9]. Происходящая при этом значительная структурная перестройка находит отражение как в изменении ИК-спектров, так и параметров КИН (рис. 4). ИК-спектры фиксируют расправление свернутых фрагментов цепей и переход  $T_1 \rightarrow T_2$ , который является кристаллизационным [7].

В непосредственной связи с изменением конформационной и надмолекулярной структуры находятся изменения ориентации и внутренних напряжений: изменение кратности вытягивания и повышение ориентации упорядоченных областей закладывают все большую напряженность элементов структуры, проявляющуюся при нагревании. КИН образцов различной кратности вытягивания при  $180^\circ$  отличаются симметричной формой, проявлением напряжений в интервале  $T_c - T_{пл}$  и увеличением  $T_{макс}$  симбатно с повышением относительного содержания  $T_2$ -конформеров. На основании этого можно предположить, что повышение  $T_{макс}$  отражает появление все более организованных структурных образований с более высокой  $T_{пл}$ .

Влияние температуры второй стадии вытягивания на структурную перестройку полимера и параметры КИН отражено на рис. 5. Повышение температуры вытягивания нитей от  $80$  до  $120^\circ$  сопровождается ростом относительного содержания  $T_2$ -конформеров, ориентации упорядоченных областей, увеличением пика напряжений на КИН. Дальнейший подъем температуры вытягивания сопровождается дальнейшим снижением ориентации неупорядоченных областей, увеличением относительного содержания и ориентации упорядоченных областей, снижением максимальных напряжений на КИН. Сложное изменение  $\sigma_{макс}$  можно объяснить превалированием сначала ориентационного, а затем релаксационного факторов. Последний может быть связан не только с термодинамически более выгодным перераспределением расположения структурных элементов друг относительно друга, но и с кристаллизационными процессами, также снижающими неравновесность полимерной системы. Плотность полимера при этом возрастает с  $1,355$  до  $1,375 \text{ г}/\text{см}^3$ . Увеличение относительного содержания  $T_2$ -конформеров и степени кристалличности сопровождается смещением  $T_{макс}$  на КИН в сторону более высоких температур (рис. 5, кривая 6), что свидетельствует о повышении межмолекулярного взаимодействия в полимере.

Следовательно, основные параметры КИН определенным образом отражают структурные изменения в ПЭТФ-нитях и дополняют их. Полученные данные укладываются в схему, предложенную в работе [2].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мандельберн Л. Кристаллизация полимеров. М., 1966. 336 с.
2. Герасимова Л. С., Сухарев Н. И., Межирова С. Я., Лавров Б. Б., Пакшвер А. Б., Фильберт Д. В. // Хим. волокна. 1971. № 1. С. 70.
3. Buchanan D. R., Hardegree G. L. // Text. Res. J. 1977. V. 47. № 11. P. 732.
4. Bosley D. E. // J. Polymer Sci. C. 1967. № 20. P. 77.
5. Герасимова Л. С., Гордеева Л. А., Жуков В. А., Маслов А. Д. // Хим. волокна. 1980. № 6. С. 25.
6. Баранова С. А., Грибанов С. А., Ключник Б. Н., Пахомов П. И., Шаблыгин М. В., Геллер В. Э. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 536.
7. Баранова С. А., Пахомов П. М., Ключник Б. Н., Грибанов С. А., Шаблыгин М. В. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 2. С. 104.
8. Петухов В. В. Полиэфирные волокна. М., 1976. С. 105.
9. Баранова С. А., Грибанов С. А., Пахомов П. М., Ронжин Н. К. // Тез. докл. III Междунар. симпз. по хим. волокнам. Т. 1. Калинин, 1981. С. 260.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
18.XI 1986

#### RELATION BETWEEN MOLECULAR STRUCTURE AND THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FILAMENTS

Gerasimova L. S., Pakshver S. L., Baranova S. A.,  
Pahomov P. M., Aizenshtein E. M.

#### Summary

The structure of PETP filaments has been studied by IR-spectroscopy, X-ray analysis, birefringence and density measuring. The correlation between functions of orientation of macromolecules in ordered and nonordered regions, content of elongated chain fragments and their aggregates and the value of maximal internal stresses on isothermal heating curves was found.