

УДК 541.64 : 539.3

© 1990 г. М. Г. Евстатиев, С. Х. Факиров

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Сделана попытка улучшить механические свойства полиэтилентерефталата путем двухстадийной вытяжки с последующими отжигами при высоких температурах за счет создания оптимальной надмолекулярной структуры полимера. Показано, что полученные максимальные значения разрывного напряжения 0,60 ГПа и модуля упругости 18,6 ГПа обязаны вдвое большему количеству нагруженных цепей по сравнению с пятикратно вытянутым материалом.

Известно, что путем физической модификации полимеров можно получать материалы для разнообразных целей. Такая модификация осуществляется путем термической и (или) механической обработки с целью создания определенного типа надмолекулярной структуры.

Вытягивание изотропных частично кристаллических полимеров обычно приводит к формированию фибрillлярного материала, отличающегося высокой анизотропностью физических свойств (модуля упругости, разрывного напряжения, удлинения при разрыве и т. д.). Эта анизотропия вызвана высокой степенью ориентации макроцепей как в кристаллических, так и в аморфных участках.

Предложенные Петерлином (для полиолефинов) [1, 2] и Преворсеком (для линейных поликонденсационных полимеров) [3] морфологические модели ориентированного полимера очень хорошо иллюстрируют упомянутую надмолекулярную организацию, а также объясняют некоторые (прежде всего механические) свойства фибрillизованных материалов. Сегодня считается общепринятым, что механическое поведение этих материалов определяется общим числом проходных цепей, находящихся под напряжением. Так как их количество невелико (между 2 и 20% всех цепей), максимально достижимые величины механических параметров на порядок ниже теоретически вычисляемых (для тех же полимеров) [2, 4, 5].

Из-за некоторой специфики полиолефинов (например, небольшого поперечного сечения их макромолекул, очень прочных химических связей, высокой деформируемости и т. д.) они часто являются объектом исследования при поисках высокопрочных и высокомодульных полимерных материалов [1, 2]. В этом направлении значительно слабее изучен второй основной класс полимеров — линейные поликонденсационные полимеры, такие как ПЭТФ, полибутилентерефталат (ПБТФ), полиамиды и другие полимеры. Это, по-видимому, связано с некоторыми их «недостатками» по сравнению с полиолефинами — большее поперечное сечение макромолекул, менее прочные химические связи, меньшая деформационная способность и т. д. В то же время линейные поликонденсационные полимеры имеют специфические особенности, и в первую очередь способность вступать в химические реакции, находясь в твердом состоянии.

При повышенных температурах (ниже температуры плавления) кроме деструкционных процессов (которые, кстати, наблюдаются и в полиолефинах) может произойти дополнительная поликонденсация, приводящая к повышению молекулярной массы, а также иметь место и реакции межмолекулярного обмена. Таким образом, при высокотемпературной обработке поликонденсационных полимеров (особенно в вакууме) наряду

с физическими процессами (кристаллизацией и релаксацией) могут протекать и химические реакции обмена и дополнительная конденсация.

Цель настоящей работы — попытка целенаправленно комбинировать оба эти процесса для создания оптимальной, в смысле конечных механических свойств, надмолекулярной структуры.

В качестве объекта исследования использовали промышленный ПЭТФ типа Ямболен (производства Химического комбината им. Д. Димова, г. Ямбол) в виде кабеля (диаметром 1,3 мм) с $\eta_{отж}$ =1,36 (в 1%-ном растворе смеси фенола и тетрахлорметана). Кабель был вытянут пятикратно при комнатной температуре, т. е. ниже T_c , со скоростью 5 мм/мин. Полученные образцы диаметром 0,5–0,6 мм отжигали в вакууме (30 мбар) в течение 6 ч фиксированными концами при 200, 220, 240, 250, 260 и 270°.

Пятикратно вытянутый и отожженный в течение 6 ч при 260° кабель подвергали второму вытягиванию при комнатной температуре. Таким образом получали образцы с суммарной кратностью вытяжки $\lambda=20$. Они были вторично отожжены (с фиксированными концами) в вакууме (20 мбар) при 200 и 260° в течение 2 ч.

Структурные изменения в образцах на разных этапах их подготовки устанавливали при помощи широкогоуглового и малоуглового рентгеновского рассеяния с использованием для этой цели рентгенодифракционного аппарата «Кристаллофлекс» фирмы «Сименс» (ФРГ), снабженного камерой Кратки и фильтруемого никелем $CuK\alpha$ -излучения. Кривые малоуглового рассеяния не подвергали дополнительной обработке, ибо, как было показано для данного полимера ранее [7], форма и положение максимумов для ориентированных образцов мало меняется в отличие от изотропных образцов. Калориметрические исследования проводили при помощи дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) типа TA 3000 фирмы «Меттлер» (Швейцария) в инертной среде и при скорости нагревания 20 К/мин. На основе полученных термограмм и значения теплоты плавления полностью кристаллического полимера $\Delta H^\circ=140$ кДж/кг [6] вычислялась объемная доля кристаллитов $w_{кр}$ ПЭТФ.

Механические испытания проводили на динамометре модели 1464 фирмы «Цвик» (ФРГ) при комнатной температуре (23°). Для определения модуля упругости E использовали инкрементальный экстензиометр с чувствительностью 0,002 мм.

На рис. 1 показаны картины рентгеновского рассеяния пятикратно вытянутого кабеля из ПЭТФ, подвергнутого отжижу при различных температурах. Особенность из широкоугловых рентгенограмм (рис. 1, а) видно, что пятикратная вытяжка привела к значительной анизотропии без какой-либо кристаллизации. Она наступает после отжига при более высоких температурах, причем с повышением температуры отжига существенно улучшается упорядоченность кристаллических областей (рис. 1, а). Эти заключения подтверждаются и кривыми малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 1, б). Видно, что только для неотожженного образца отсутствует максимум на кривой малоуглового рассеяния. Этот факт свидетельствует также (рис. 1, а, образец 1) о том, что структура данного образца отличается отсутствием ярко выраженных, пространственно разделенных довольно больших кристаллических и аморфных областей. По этой причине невозможно формирование значительной разности $\Delta\rho$ в плотности кристаллических ρ_k и аморфных ρ_a участков ($\Delta\rho=\rho_k-\rho_a$), которая вызвала бы появление максимума на кривых малоуглового рассеяния. Следовательно, можно предположить, что указанный образец состоит из преобладающей аморфной фазы, в которой диспергировано большое число мелких сильно дефектных кристаллитов (рис. 1, а, образец 1).

Если полимер, характеризующийся такой структурой, подвергнуть изотермическому отжижу с фиксированными концами, в нем протекают структурные изменения, связанные в основном с кристаллизацией и релаксацией, на что и указывают картины широкоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 1, а, образцы 2, 5). Кристаллизация доминирует при более низких температурах, а релаксация — при более высоких [7]. Эти изменения приводят главным образом к формированию кристаллических и аморфных областей, чередующихся по оси волокна. Одновременно должны наблюдаться появление и нарастание (с повышением температуры отжига $T_{отж}$ большого периода, а также увеличение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния. Все эти изменения вызваны непрерывным нарастанием величины $\Delta\rho$ по мере повышения $T_{отж}$.

Термическая обработка при более высоких температурах (близких к $T_{пл}$) привела бы к совершенствованию кристаллитов в результате выталкивания из них дефектов (рис. 1, а, образцы 2, 5). В результате объем-

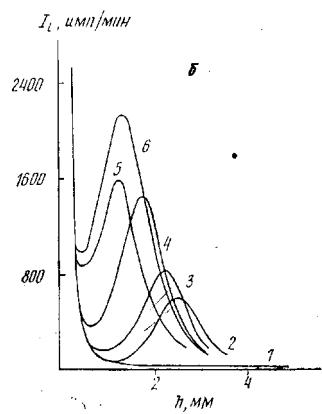
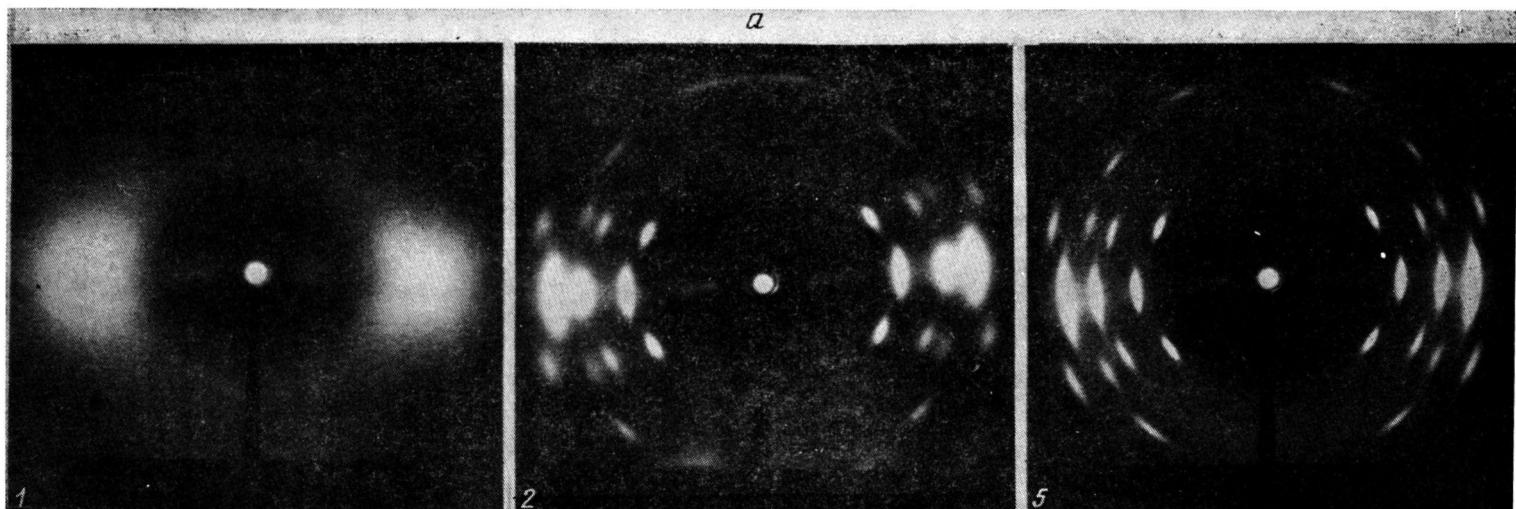


Рис. 1. Картинки широкоуглового (а) и кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (б), снятые при комнатной температуре, пятикратно ориентированного (1) и отожженного при 200 (2), 220 (3), 250 (4), 260 (5) и 270° (6) в течение 6 ч кабеля из ПЭТФ

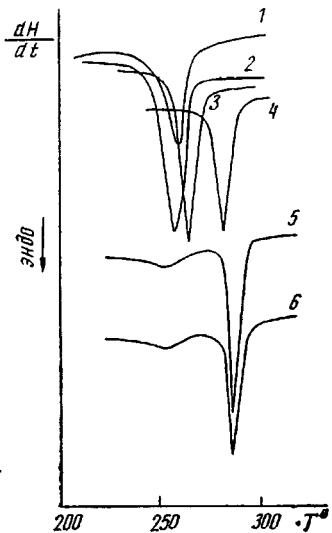


Рис. 2

Рис. 2. ДСК-кривые плавления пятикратно ориентированного при 25° (1) и отожженного при 220 (2), 240 (3), 250 (4), 260 (5) и 270° (6) в течение 6 ч кабеля из ПЭТФ

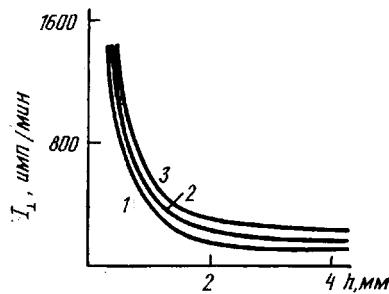


Рис. 3

Рис. 3. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния, снятые при комнатной температуре, ориентированного и отожженного в течение 6 ч кабеля из ПЭТФ с $\lambda=20$; 1 — неотожженный образец, 2 — $T_{\text{отж}}=200^\circ$, 3 — $T_{\text{отж}}=260^\circ$

аморфной фазы нарастает, к чему приводит и плавление мелких и нестабильных при этих температурах кристаллитов. В конечном итоге следует ожидать и понижения степени кристалличности w_k (ДСК), но тем не менее большой период увеличивается за счет значительного нарастания доли аморфной фазы.

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 1, б), как и показанные на рис. 2 термограммы пятикратно ориентированного и отожженного при различных температурах кабеля из ПЭТФ, подтверждают высказанные выше предположения относительно структурных изменений во время отжига. В обоих случаях (рис. 1 и 2) рефлексы и максимумы кривых нарастают и становятся острее из-за совершенствования кристаллической структуры с повышением температуры отжига. Этот качественный вывод подтверждается количественными данными, полученными при обработке указанных кривых (рис. 1 и 2).

Результаты суммированы в табл. 1. Видно, что большой период нарастает с температурой отжига и достигает $L=241 \text{ \AA}$ для $T_{\text{отж}}=260^\circ$. Параллельно с совершенствованием кристаллов по мере увеличения температуры отжига (до $T_{\text{отж}}=250^\circ$) происходит и нарастание объемной доли

Таблица 1

Калориметрические (ДСК) и рентгеновские (малоугловое рассеяние) данные пятикратно ориентированного и отожженного при разных температурах ($T_{\text{отж}}$) в течение 6 ч в вакууме кабеля из ПЭТФ

Образец	$T_{\text{отж}}$, °C	$T'_{\text{пл}}$, °C	$T''_{\text{пл}}$, °C	w_k	L , Å	l_k , Å	l_a , Å
1	25	—	260	0,37	—	—	—
2	200	—	260	0,45	123	55,4	67,6
3	220	—	264	0,47	126	56,2	69,8
4	240	—	273	0,51	134	69,3	64,7
5	250	—	281	0,47	175	81,0	96,0
6	260	255	285	0,26	241	64,4	176,8
7	270	254	285	0,27	228	61,5	166,5

Таблица 2

Результаты механических испытаний пятикратно ориентированного и отожженного при разных температурах $T_{\text{отж}}$ в течение 6 ч в вакууме кабеля из ПЭТФ

Образец, №	$T_{\text{отж}}^{\circ}$	$\sigma_p, \text{ ГПа}$	$\varepsilon_p, \%$	$E, \text{ ГПа}$	$(1 - w_k) \frac{E}{E_k}$	β	$E_a, \text{ ГПа}$
1	25	0,22	62	9,3	0,054	0,085	5,9
2	200	0,26	39	11,5	0,059	0,106	6,6
3	220	0,22	37	11,4	0,056	0,105	6,4
4	240	0,23	42	10,8	0,050	0,100	5,7
5	250	0,18	220	8,6	0,042	0,080	4,7
6	260	0,14	320	6,5	0,043	0,059	4,8
7	270	0,12	306	6,4	0,043	0,059	4,7

w_k кристаллитов и их линейных размеров l_k . При температурах выше $T_{\text{отж}}=250^{\circ}$ по указанным выше причинам наступает понижение w_k (рис. 2, табл. 1, образцы 6 и 7). Наблюдаемое нарастание большого периода при тех же температурах связано с увеличением размеров аморфной фазы l_a (табл. 1).

Описанные изменения в надмолекулярной организации ориентированного материала имеют определяющее влияние на его механические свойства. В табл. 2 суммированы результаты механических испытаний. Видно, что с увеличением температуры отжига прочность на разрыв σ_p и модуль упругости E постепенно уменьшаются, достигая минимальных значений при $T_{\text{отж}}=260-270^{\circ}$ (табл. 2).

Выше отмечалось, что основным структурным элементом, определяющим механическое поведение фибрillярного материала, является число проходных цепей. Наблюдаемое нарастание количества аморфной фазы при высоких $T_{\text{отж}}$ (табл. 1) не означает, однако, обязательного увеличения числа проходных цепей. Как раз наоборот, в результате протекающих, преимущественно релаксационных (дезориентационных) процессов (при $T_{\text{отж}}=250-270^{\circ}$) число цепей под напряжением изменяется, что ухудшает механические свойства.

Экспериментальное подтверждение этого вывода можно найти в табл. 2, где приведены данные о доле проходных цепей под напряжением $(1 - w_k)E/E_k$ [1], а также данные об их общем количестве $\beta=E/E_k$ [1, 2]. Показаны также и результаты вычисления модуля упругости аморфных областей

$$E_a = \frac{E \cdot E_k (1 - w_k)}{E_k - E w_k}, \text{ где } E \text{ — экспериментально определенный}$$

модуль упругости, $E_k=107,8 \text{ МПа}$ — модуль упругости кристаллитов по направлению осей цепей [9], а w_k — объемная доля кристаллической фазы (определенная в данном случае при помощи ДСК).

Из табл. 2 видно, что значения E_a , как и общее число проходных цепей под напряжением, а также и их доля нарастают с повышением температуры отжига (до $T_{\text{отж}}=240^{\circ}$) таким же образом, как и величины σ_p и E . С дальнейшим увеличением $T_{\text{отж}}$ до $250-270^{\circ}$ σ_p и E падают (табл. 2).

Наряду с физическими процессами во время высокотемпературного отжига в вакууме, протекают и реакции обмена совместно с дополнительной конденсацией. Они возможны благодаря наличию в поликонденсационных полимерах реакционноспособных групп типа $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COO}-$, $-\text{CONH}-$ и т. д. и благоприятных условий (высокая температура и вакуум) [7, 10]. Эти реакции, не изменяя химического состава полимера, приводят к устранению структурных дефектов, вызванных концевыми группами, переплетениями и заплелениями цепей, складками и т. д. [10]. Кроме того, увеличение ММ благодаря дополнительной конденсации придает материалу повышенную деформационную способность [7], как это видно из табл. 2, где представлены данные об относительном

Таблица 3

Данные калориметрических и механических испытаний двадцатикратно ориентированного и отожженного при разных температурах отжига
 $T_{\text{отж}}$ в течение 2 ч в вакууме кабеля из ПЭТФ

Образец, №	$T_{\text{отж}}^{\circ}$	$T'_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$	$T''_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$	w_K	$\sigma_p, \text{ГПа}$	$\varepsilon_p, \%$	$E, \text{ГПа}$	$(1 - w_K) \frac{E}{E_K}$	β	$E_a, \text{ГПа}$
1	25	252	280	0,26	0,51	17	13,8	0,094	0,127	10,4
2	200	264	283	0,36	0,60	16	18,6	0,111	0,172	12,8
3	260	271	285	0,41	0,57	18	16,7	0,096	0,155	10,8

удлинении при разрыве ε_p для пятикратно вытянутого и отожженного ПЭТФ.

Видно, что образцы, отожженные при 260° , имеют $\varepsilon_p = 320\%$. Учитывая предыдущую кратность вытяжки ($\lambda=5$), получается, что суммарная кратность вытяжки (при комнатной температуре) превышает $\lambda=20$.

Полученные таким образом образцы очень высокой кратности вытяжки ($\lambda=20$) были подвергнуты повторному отжигу в вакууме (при фиксированных концах) в течение 2 ч при $T_{\text{отж}}=200$ и 260° и исследованы при помощи малоуглового рентгеновского рассеяния и ДСК.

На рис. 3 представлены кривые малоуглового рассеяния двадцатикратно вытянутого и отожженного при 200 и 260° в течение 2 ч кабеля из ПЭТФ. Отсутствие какого-либо максимума на кривой для неотожженного образца (рис. 3, а) указывает на то, что во время повторной вытяжки в полимере произошли существенные морфологические изменения. Они заключаются в более или менее полном выпрямлении цепей в аморфных областях. При более высоких вытяжках начинается разрушение кристаллитов из-за выпрямления складок и расположения цепей параллельно оси вытяжки [11, 12]. Все эти изменения приводят к ликвидации сформировавшихся на предыдущих этапах обработки чередующихся аморфных и кристаллических областей и, следовательно, к исчезновению пространственно сформировавшихся областей разной плотности. Параллельно с этим происходит увеличение числа как внутрифибриллярных, так и межфибриллярных проходных цепей под напряжением [1, 2]. Все эти изменения объясняют отсутствие малоуглового рефлекса для высокоориентированного неотожженного образца (рис. 3, а).

В случае, когда полимер описанной структуры будет подвергаться отжигу при высоких температурах, ввиду сильных межмолекулярных взаимодействий вряд ли можно ожидать существенных структурных изменений. Эти предположения подтверждаются отсутствием малоуглового рефлекса на кривых малоуглового рентгеновского рассеяния для двадцатикратно вытянутого и отожженного при 200° (рис. 3, б) и 260° (рис. 3, в) кабеля из ПЭТФ.

Следует, однако, отметить, что исследованием этих образцов методом ДСК обнаружены два пика плавления, как это видно из табл. 3. Низкотемпературный пик $T_{\text{пл}}=252^{\circ}$, вероятно, вызван мелкими кристаллитами, которые не успели полностью разрушиться во время второй вытяжки. Высокотемпературный пик ($T_{\text{пл}}=280^{\circ}$) возникает в результате рекристаллизационных процессов во время сканирования в калориметре.

Как $T_{\text{пл}}'$, так и $T_{\text{пл}}''$ нарастают с повышением температуры отжига (табл. 3), свидетельствуя об улучшении исходной структуры, что приводит и к увеличению w_K (табл. 3).

В табл. 3 суммированы и результаты механических испытаний двадцатикратно вытянутых образцов. Видно, что разрушающее напряжение σ_p в 2 раза, а модуль упругости E в 1,5 раза выше, чем в случае пятикратно вытянутого неотожженного ПЭТФ (ср. табл. 2 и табл. 3, образец 1).

Эта разность становится еще значительней после отжига обоих образцов при $T_{\text{отж}}=260^{\circ}$: прочность увеличивается в 4, а модуль в 3 раза (ср. табл. 2, образец 6 и табл. 3, образец 3). Следует отметить, что максималь-

ные значения этих величин достигнуты после отжига при 200° и соответственно равны $\sigma_b=0,60$ ГПа, а $E=18,6$ ГПа (табл. 3, образец 2).

Столь большая разница в механических параметрах обоих материалов ($\lambda=5$ и 20) связана с неодинаковой надмолекулярной структурой. Основное различие сводится к выпрямлению цепей и, следовательно, к увеличению числа цепей, несущих внешнюю нагрузку. Это предположение можно подкрепить данными о числе и доле нагруженных проходных цепей (табл. 3). Они в 2 раза выше, чем в случае пятикратно вытянутого кабеля (табл. 2). То же самое наблюдается и при сравнении значений E_a (табл. 2 и 3).

Итак, путем комбинирования механической и термической обработки, при которой наряду с физическими процессами протекают и химические реакции, можно создать надмолекулярную структуру, характеризующуюся большим количеством проходных нагруженных цепей, и таким образом получить ПЭТФ с улучшенными механическими свойствами.

Поскольку химические процессы (дополнительная конденсация и реакции обмена) являются типичными для всех поликонденсационных полимеров, можно ожидать, что описанный подход улучшения механических параметров применим не только к ПЭТФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peterlin A. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 7. P. 1151.
2. Ultra High Modulus Polymers/Ed. by Gifford A., Ward I. M. L., 1979.
3. Prevorsek P. C., Kwon Y. D., Shurma R. K. // J. Mater. Sci. 1977. V. 12. P. 2310.
4. Peterlin A. // Colloid and Polymer Sci. 1987. V. 265. P. 357.
5. Перепелкин К. Е. // Структура и свойства волокон. М., 1985.
6. Привалко В. П. // Свойства полимеров в блочном состоянии. Киев, 1984.
7. Fakirov S. // Structure and Properties of Polymers. Sofia, 1985.
8. Ward I. M. // Structure and Properties of Oriented Polymers. L., 1975.
9. Kunugi T., Suzuki A., Mashimoto M. // J. Appl. Polymer Sci. 1981. V. 26. P. 1951.
10. Fakirov S., Schultz J. // Solid State Post Condensation in Linear Polycondensates. N. Y., 1989.
11. Евстатиев М. // Кандидатская диссертация. София, Университет, 1988.
12. Факиров С., Сеганов И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 766.

Университет им. Клиmenta Охридского,
София, Болгария

Поступила в редакцию
27.06.89

M. G. Yevstatiev, S. Kh. Fakirov

POLYETHYLENE TEREPHTHALATE HAVING IMPROVED MECHANICAL PROPERTIES

S u m m a r y

An attempt to improve mechanical properties of PETP by two-stage stretching with subsequent annealings at high temperatures to create the optimal supermolecular structure of a polymer is described. The obtained maximal values of tensile stress (0.60 GPa) and modulus of elasticity (18.6 GPa) are shown to correspond to two-fold amount of loaded chains comparing with five-fold stretched material.