

УДК 541.64 : 539.3

**УПРОЧНЕНИЕ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА  
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ ПОЛИМЕРА**

*Прокончук Н. Р., Бондарева О. М., Лопатик Д. В.,  
Шингель И. А., Осипенко Н. Ф.*

Исследованы механические свойства и структура мононитей из ПЭТФ, содержащего звенья 2,5-дихлортерефталевой и 2,5-дибромтерефталевой кислот, выполняющие роль внутримолекулярных стабилизаторов. Установлено, что полученные мононити отличаются повышенными прочностью и модулем упругости. Наблюдаемый эффект упрочнения рассмотрен с позиции кинетической концепции прочности твердых тел. Проанализировано влияние введенных модификаторов на энергию активации процесса механодеградации нитей и межмолекулярного взаимодействия в них. Сформулировано условие, при котором введение стабилизаторов в полимерные материалы должно сопровождаться улучшением их прочностных и упругих свойств.

В работе [1] были рассмотрены новые детали флуктуационного механизма разрушения полимерных материалов, позволившие предложить оригинальные пути упрочнения пленок и волокон. Важнейший из них заключается в избирательном ингибировании радикальных реакций с участием кислорода воздуха введением в полимер модификаторов, играющих роль внутримолекулярных стабилизаторов [1, 2]

$$U_0 = E_{\text{дес}} + E_{\text{мв}}, \tag{1}$$

где  $U_0$  — энергия активации механического разрушения,  $E_{\text{дес}}$  — энергия активации термоокислительной (а не термической, как принято считать [3]) деструкции;  $E_{\text{мв}}$  — энергия межмолекулярного взаимодействия в полимерном материале. В работе [4] при сопоставлении механических свойств, а также параметров  $U_0$  и  $E_{\text{дес}}$  ряда полимеров в среде аргона и на воздухе получены новые убедительные доказательства справедливости соотношения (1), согласующегося с установленным в последнее время [5] дилатонным механизмом прочности твердых тел. В работе [4] показано, что при испытаниях в инертной среде (по сравнению с воздушной) всегда имеет место возрастание прочностных и упругих характеристик на величину, определяемую разницей  $E_{\text{дес}}$  в аргоне и на воздухе.

В связи с этим представлялось важным получить прямые экспериментальные доказательства возможности упрочнения полимеров внутримолекулярным ингибированием реакции термоокислительной деструкции полимера, протекаемой на воздухе в поле механических сил при сравнительно низких температурах, например при комнатной.

Материалы и методика эксперимента. В качестве объекта исследования был выбран ПЭТФ, нашедший широкое применение на практике [6], поставившей в последнее время острую проблему получения высокопрочных и высокомодульных нитей технического назначения из этого полимера. Внутримолекулярную стабилизацию ПЭТФ осуществляли введением в макромолекулы атомов хлора и брома соседней полиэстерификацией терефталевой кислоты с рассчитанным количеством 2,5-дихлортерефталевой (ДХТК) или 2,5-дибромтерефталевой (ДБТК) кислот этиленгликолем. Были синтезированы образцы ПЭТФ, содержащие 1, 3, 5 и 7 мол. % ДХТК и ДБТК. Подробно синтез описан в работе [7], а способ получения ДХТК и ДБТК в работах [7, 8]. Мононити формовали в лабораторных условиях продавливанием расплава ПЭТФ из автоклава азотом через фильеру с диаметром отверстия 2·10<sup>-3</sup> м. Полученные образцы (с удельной вязкостью в *m*-крезоле 0,26–0,28) подвергали четырех- и пятикратной вытяжке  $\lambda$  при 85° на нагревателе с локальным нагреванием.

Механические свойства мононитей определяли на приборе УМИВ-3 при 20° и относительной влажности воздуха 65%. Зажимная длина образцов  $2,5 \cdot 10^{-2}$  м, диаметр мононитей  $(4-9) \cdot 10^{-5}$  м, скорость растяжения  $8,3 \cdot 10^{-3}$  м/с. Приводимые в работе значения прочности на разрыв  $\sigma$ , модуля упругости  $E$  и относительного удлинения при разрыве  $\epsilon$  являются средними величинами 15 измерений. Погрешность определения  $\sigma$ ,  $E$  и  $\epsilon$  не превышала 2-3%. Энергию межмолекулярного взаимодействия в аморфных областях ПЭТФ-волокон оценивали по методу [2] с погрешностью не более  $\pm 2$  кДж/моль. Методики определения  $U_0$  и  $E_{\text{пес}}$  подробно описаны в работах [9, 10].

Температуру стеклования находили из кривых дифференциального термического (ДТА) и термомеханического (ТМА) анализа. Кривые ТМА снимали на приборе УМИВ-3 в воздушной среде со скоростью подъема температуры 0,083 град/с. Начальные напряжения на образцы составляли 1-2% от разрывных. Зажимная длина образцов  $-2,0 \cdot 10^{-2}$  м, режим нагружения - квазистатический, вид деформации - растяжение. ДТА проводили на дериватографе фирмы МОМ типа ОД-103 при скорости нагревания 0,083 град/с.

ИК-спектры образцов регистрировали на спектрофотометре UR-20. Оптические плотности  $D$  определяли по пиковой интенсивности полос методом базовой линии и относили их к единичной толщине  $d$  слоя моноволокон. Значение поглощения  $D/d$  соответствующих индивидуальных полос пропорциональны концентрациям *транс*- или *гос*-изомеров. Конформационный набор характеризовали с помощью полос поглощения 838, 846  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ -маятниковые колебания *транс*-изомеров в аморфных и мезоморфных областях) и 898  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ -маятниковые колебания *гос*-изомеров в аморфных областях волокон) [11].

Рентгенографические исследования проводили на установке ДРОН-2 с использованием  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения, отфильтрованного никелем. Степень кристалличности ( $\kappa$ , %) определяли рентгенографически и по теплотам плавления, найденным по разности площадей пиков плавления и холодной кристаллизации, фиксируемых на линиях ДТА.

Плотность образцов  $\rho$  оценивали флотационным методом в смеси толуол - четыреххлористый углерод; плотность аморфной части волокон  $\rho_{\text{ам}}$  рассчитывали по формуле

$$\rho_{\text{ам}} = \frac{\rho - \rho_{\text{кр}} \cdot \kappa}{1 - \kappa}$$

где  $\rho_{\text{кр}}$  - плотность кристаллов ПЭТФ, равная  $1,455 \cdot 10^{-6}$  г/м<sup>3</sup>.

В работе детально исследованы образцы ПЭТФ, содержащего 5 мол. % ДХТК и 5 мол. % ДБТК, поскольку это количество сомономера обеспечивало максимальные значения прочности и модуля упругости. Из рис. 1 следует, что введение в макромолекулу ПЭТФ звеньев ДБТК и особенно ДХТК существенно сказывается на прочности волокон, рассчитанной на предразрывное сечение  $S/(1+\epsilon)$  (ср. кривые 1, 2 и 4) как при комнатной температуре, так и во всем исследованном температурном интервале, заключенном между  $\beta$ - и  $\gamma$ -релаксационными переходами, наблюдающимися в ПЭТФ. Упрочняющее действие внутримолекулярных стабилизаторов проявляется в равной мере как при четырех-, так и пятикратной вытяжках (ср. кривые 1 и 4 с 3 и 5) и достигает 22-24%. Такое повышение прочности имеет не только теоретическое значение, а представляет также практический интерес. Поэтому целесообразно рассмотреть наблюдаемый эффект упрочнения с позиции кинематической концепции прочности твердых тел [3, 5], согласно которой

$$\sigma = \left( U_0 - RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right) \gamma^{-1}, \quad (2)$$

где  $\tau$  - долговечность материала;  $\tau_0$  - коэффициент, равный периоду собственных колебаний атомов в твердом теле ( $10^{-13}$  с);  $\gamma$  - структурночувствительный коэффициент;  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - температура испытаний, К.

С учетом соотношения (1) уравнение (2) преобразуется к виду [1, 2]

$$\sigma = \left( E_{\text{дес}} + E_{\text{мв}} - RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right) \gamma^{-1} \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что при постоянных условиях испытаний на разрывной машине (в нашем случае  $\tau=1$  с, зажимная длина образцов  $2,5 \cdot 10^{-2}$  м) и заданной температуре (например, 293 К) прочность определяется тремя параметрами:  $E_{\text{дес}}$ ,  $E_{\text{мв}}$  и  $\gamma$ . Для изученных образцов волокон



в интервале температур определения  $U_0$  и  $\gamma$  наклон линий  $\sigma-T$  на рис. 1 практически одинаков, что указывает на примерное равенство значений  $\gamma$  у всех образцов. Проведенный расчет показал, что при заданном значении  $\lambda$  изменение  $\gamma$ , соответствующего предразрывному состоянию образца, с введением ДБТК и ДХТК не превышает 4% (таблица). Очевидно, что наблюдаемое увеличение прочности полученных волокон при внутримолекулярном ингибировании ПЭТФ (таблица) мало зависит от  $\gamma$  и в соответствии с уравнением (3) обусловлено в основном соответствующими изменениями  $E_{дес}$  и  $E_{мв}$ .

Анализ данных таблицы показывает, что введение в ПЭТФ звеньев ДБТК существенно ингибирует процесс термоокислительной деструкции расплава полимера ( $E_{дес}$  возрастает от 196 до 222 кДж/моль). Причем звенья ДБТК по сравнению со звеньями ДХТК обладают более эффективной стабилизирующей способностью. Наибольшая устойчивость к термоокислению бромсодержащего ПЭТФ подтверждается данными ДТА (рис. 2). Величина экзоэффекта окисления, предшествующего эндоэффекту плавления ПЭТФ и фиксируемого по отклонению линии ДТА вверх от нулевой линии (область, обозначенная на рис. 2 штриховой линией) убывает в ряду ПЭТФ — ПЭТФ+ДХТК — ПЭТФ+ДБТК. Кроме того, полученный результат соответствует проведенным ранее [7] оценкам огнестойкости ПЭТФ и ПЭТФ, модифицированного ДБТК, по методу определения кислородных индексов. Большая эффективность ДБТК по сравнению с ДХТК согласуется также с данными по горючести ПЭТФ, модифицированного тетрачлор- и тетрабромдиолами [14].

Вместе с тем волокна, содержащие звенья ДБТК, кроме повышенного значения  $E_{дес}$  (на 26 кДж/моль) характеризуются пониженным значением  $E_{мв}$  (на 21 кДж/моль) при близких значениях  $\gamma$  (таблица). Поэтому суммарный эффект возрастания  $U_0$ , обуславливающий в основном наблюдаемое возрастание  $\sigma(1+\epsilon)$ , составляет всего лишь 5 кДж/моль.

Таким образом, в данном случае значительное возрастание прочности, вызванное эффективным обрывом цепной реакции распада макромолекул ПЭТФ в механическом поле под воздействием кислорода воздуха, сильно нивелировано существенным понижением энергии межмолекулярного взаимодействия в материале. Падение  $E_{мв}$  в ПЭТФ-волокнах при введении в них ДБТК подтверждается (таблица) понижением температуры стеклования и возрастанием степени кристалличности из-за увеличения подвижности цепей настолько, что 4-кратная вытяжка для этих волокон оказывается

**Энергетические, структурные, деформационно-прочностные и упругие характеристики полиэтилентерефталатных волокон**

Параметр	Значения параметра				
	ПЭТФ	ПЭТФ + + 5% ДБТК	ПЭТФ + + 5% ДХТК	ПЭТФ	ПЭТФ + + 5% ДХТК
$\lambda$	4	4	4	5	5
$\sigma$ , ГПа	0,66	0,74	0,87	0,98	1,22
$\epsilon$ , %	55	46	47	25	21
$U_0$ , кДж/моль *	234	239	264	254	284
$E$ , ГПа	8,60	9,20	11,70	17,50	21,20
$E_{дес}$ , кДж/моль **	196	222	216	196	216
$E_{мв}$ , кДж/моль	38	17	48	58	68
$\gamma$ , кДж/МПа·моль	0,157	0,154	0,150	0,149	0,146
$\chi$ ***, %	38/35	58/63	21/24	75	42
$(D_{898}/d) \cdot 10^{-3}, м^{-1}$ **** $T_c$	6,1	3,0	8,2	—	—
по данным ТМА	86	75	93	87	95
по данным ДТА	69	57	78	70	80
$\rho \cdot 10^{-6}$ , г/м <sup>3</sup>	1,382	1,381	1,384	—	—

\* Значения  $U_0$ , полученные в настоящей работе, находятся в пределах интервала величин, приводимых для ПЭТФ [12, 13].

\*\*  $E_{дес}$  не зависит от кратности вытяжки, поскольку термоокислительной деструкции подвержен перегретый расплав полимера.

\*\*\* Числитель — данные ДТА, знаменатель — данные рентгеноструктурного анализа.

\*\*\*\* Величина  $D_{898}/d$  пропорциональна количеству аморфной фазы в волокне.

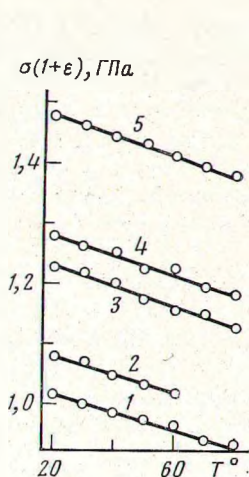


Рис. 1

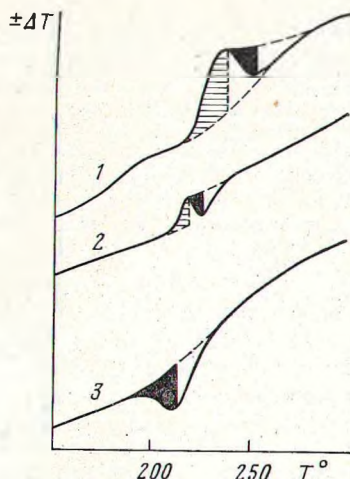


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость прочности от температуры для ПЭТФ (1, 3) и ПЭТФ, содержащего по 5 мол. % звеньев ДБТК (2) и ДХТК (4, 5). Степень вытяжки  $\lambda=4$  (1, 2, 4) и 5 (3, 5)

Рис. 2. Кривые ДТА для ПЭТФ (1), ПЭТФ+5% ДХТК (2), ПЭТФ+5% ДБТК (3).  $\lambda=4$ , чувствительность гальванометра ДТА 1/1,5. Темная область — плавление, заштрихованная — окисление полимера

предельной. Об этом же свидетельствует (рис. 3) уменьшение плотности аморфных областей волокон и понижение в этих областях концентрации *транс*-изомеров.

В отличие от ДБТК звеня ДХТК, по-видимому, прежде всего вследствие меньших геометрических размеров атомов хлора по сравнению с атомами брома (0,994 против 1,415 Å [15]) не разрушают структуры аморфных областей ПЭТФ-волокон (рис. 3) и  $E_{мв}$  не только не понижается, а возрастает на 10 кДж/моль вследствие образования водородной связи С—Н...Cl—С [16]. Поэтому, несмотря на то, что звеня ДХТК по сравнению с ДБТК несколько менее эффективны как ингибиторы термоокислительной деструкции ПЭТФ ( $E_{дес}$  ниже на 6 кДж/моль), суммарный эффект возрастания  $U_0$ , а соответственно и  $\sigma$ , в случае ДХТК гораздо выше (30 кДж/моль против 5 кДж/моль и 0,26 ГПа против 0,06 ГПа). Возрастание  $E_{мв}$  при введении в ПЭТФ волокна ДХТК коррелирует с данными по возрастанию  $T_c$  и понижению степени кристалличности, полученными в настоящей работе (таблица) и в работе [14] для ПЭТФ, модифицированного тетрахлордиолом. Дополнительным аргументом в пользу роста  $E_{мв}$  является увеличение плотности аморфных областей у волокон, содержащих ДХТК, и возрастание в этих областях концентрации *транс*-изомеров (рис. 3). Кроме того, ИК-спектры образцов с ДХТК по сравнению со спектрами ПЭТФ, и особенно ПЭТФ с ДБТК, характеризуются заметным сужением характерных полос поглощения и улучшением разрешения, что связывается обычно с более сильным межмолекулярным взаимодействием.

Рассмотренное влияние ДХТК на  $E_{дес}$ ,  $E_{мв}$ ,  $U_0$  и  $\sigma \cdot (1+\epsilon)$  справедливо также и для волокон с 5-кратной вытяжкой (образцы 3 и 5 в таблице). Из таблицы видно также, что стабилизация ПЭТФ приводит к возрастанию не только прочности, но и модуля упругости. Рост модуля упругости может быть объяснен взаимосвязью, существующей между прочностными и упругими свойствами полимеров [17] и осуществляемой через параметр  $U_0$ .

На основании рассмотренного в настоящей работе энергетического подхода к проблеме упрочнения полимерных материалов можно заключить, что введение стабилизаторов в полимер всегда сопровождается возрастанием его  $\sigma$  и  $E$  на величину, определяемую эффективностью ингибирования радикальных реакций с участием кислорода воздуха, протекаемых в поле



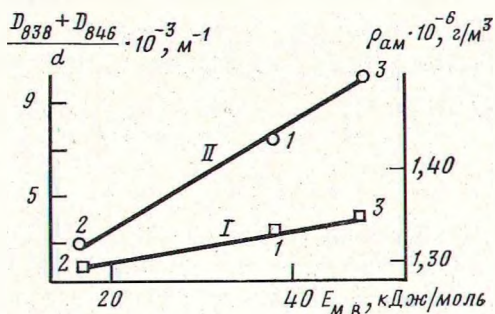


Рис. 3. Взаимосвязь плотности аморфных областей  $\rho_{ам}$  (I) и суммарного поглощения  $D/d$  полос 838 и 846  $cm^{-1}$  (II) с энергией межмолекулярного взаимодействия: 1 - ПЭТФ, 2 - ПЭТФ+5% ДБТК, 3 - ПЭТФ+5% ДХТК;  $\lambda=4$

механических сил. Однако этот эффект чаще всего не реализуется в чистом виде, а замаскирован сопутствующим разупрочнением материала вследствие понижения  $E_{мв}$ . В результате суммарное действие стабилизаторов сводится к малому влиянию на  $U_0$ ,  $\sigma$  и  $E$  полимеров как в сторону их увеличения, так и уменьшения в зависимости от соотношения величин  $E_{дес}$  и  $E_{мв}$ . Именно этим можно объяснить существующее мнение [6] об отсутствии влияния термостабилизаторов на теплоустойкость и механические свойства ПЭТФ и малочисленность данных [7, 18] об упрочняющем действии ингибиторов на полимерные материалы. В связи с этим предложенный в работе [1] путь упрочнения пленок и волокон введением модификаторов, играющих роль внутримолекулярных стабилизаторов, существенно увеличивает  $E_{дес}$  и мало сказывающихся на  $E_{мв}$ , в настоящей работе получил убедительное экспериментальное подтверждение.

Результаты настоящей работы показывают также, что для существенного улучшения прочностных и упругих свойств материалов с помощью стабилизаторов к последним наряду с требованием эффективного ингибирования термоокислительной деструкции полимера, протекающей в поле механических сил, должно предъявляться обязательное условие усиления, или по крайней мере сохранения, существующего в материале межцепного взаимодействия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук Н. Р. Докл. АН БССР, 1983, т. 27, № 9, с. 828.
2. Прокопчук Н. Р. Докл. АН БССР, 1982, т. 26, № 11, с. 1020.
3. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
4. Прокопчук Н. Р. Рукопись деп. в ВИНТИ. М., Деп. № 3307-85.
5. Журков С. Н. Физика твердого тела, 1983, т. 25, № 10, с. 3149.
6. Петухов Б. В. Полиэфирные волокна. М.: Химия, 1976. 272 с.
7. Лопатик Д. В., Бондарева О. М., Прокопчук Н. Р., Тучковская А. В., Осипенко И. Ф., Ковалев В. И., Пацей В. Ф., Прокопчик Н. И. Изв. АН БССР. Сер. хим., 1981, № 5, с. 88.
8. Хохрякова Н. А., Бальков Б. Г., Мицкевич Н. И., Арико Н. Г., Ковалев В. И. А. с. 883006 (СССР). — Оpubл. в Б. И., 1981, № 43, с. 97.
9. Прокопчук Н. Р. Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. наук, 1981, № 4, с. 62.
10. Прокопчук Н. Р. Пласт. массы, 1983, № 10, с. 24.
11. Баранова С. А., Пахомов П. М., Клюшник Б. Н., Грибанов С. А., Геллер В. Э., Шаблыгин М. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 104.
12. Влохович А., Линек М. Acta Polymerica, 1981, В. 32, № 8, S. 445.
13. Bartenev G. M., Karimov S. N., Sermatov D. Acta Polymerica, 1983, В. 34, № 1, S. 44.
14. Prasadarao M., Pearce E. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1982, v. 20, № 7, p. 1669.
15. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. Мищенко К. П. и Равделя А. А. Л.: Химия, 1972. 200 с.
16. Пиментелл Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 462 с.
17. Веттегрень В. И., Кусов А. А., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1958.
18. Кязимова Т. Г., Гусейнов М. М., Бабаев Р. С., Асланова Э. Г. Пласт. массы, 1983, № 3, с. 53.

REINFORCEMENT OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FIBERS  
BY INTRAMOLECULAR STABILIZATION OF A POLYMER

*Prokopchuk N. R., Bondareva O. M., Lopatik D. V.,  
Shingel' I. A., Osipenko I. F.*

S u m m a r y

Mechanical properties and structure of PETP filaments containing 2,5-dichloroterephthalic and 2,5-dibromoterephthalic acids units playing the role of intramolecular stabilizers have been studied. The obtained monofilaments have the elevated strength and modulus of elasticity. The observed effect is discussed from the view-point of the kinetic concept of the strength of solids. The influence of introduced modifiers on the activation energy of mechanodegradation of filaments and of intermolecular interaction in them is analysed. The condition of improvement of the strength and elastic properties of polymeric materials after introducing of stabilizers is formulated.