

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АМОРФНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПРИ ОТЖИГЕ В СВОБОДНОМ СОСТОЯНИИ

Важное место в проблеме предотвращения ухудшения физико-химических свойств полимерных материалов при старении занимают вопросы, связанные с влиянием стабилизирующих добавок на надмолекулярную структуру полимера в конденсированном состоянии. Как правило, стабилизирующие добавки вводятся в полимер еще до формования изделий, поэтому надмолекулярная структура полимера формируется в присутствии указанных добавок и может существенно отличаться от структуры нестабилизированного полимера [1—3]. В связи с тем что особенности надмолекулярной структуры полимерных материалов во многом определяют их физико-химические свойства [4], исследование влияния стабилизирующих добавок на надмолекулярную структуру защищаемого полимера представляет принципиальный интерес.

В настоящей работе исследовано влияние двух термостабилизаторов: 4-(4'-фенилазофениламино)-5-метокси-1,2-бензохинона (АХ) и фосфористой кислоты (ФК) на надмолекулярную структуру аморфного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и ее изменения, происходящие при отжиге полимера в свободном состоянии. ФК используется в качестве термостабилизатора ПЭТФ в промышленности; АХ по ингибирующей активности в процессах термоокислительной деструкции, протекающих в расплаве полимера, значительно превосходит ФК [5, 6]. Ранее при исследовании влияния указанных добавок на термостабильность ориентированных волокон ПЭТФ отмечалось отрицательное влияние АХ на изменение их прочностных свойств при тепловом старении, что предположительно объяснялось влиянием АХ на надмолекулярную структуру полимера [7, 8]. Однако углубленное исследование структуры стабилизированного ПЭТФ до сих пор не проводилось.

В качестве объекта исследования использовали невытянутые пленки и волокна из нестабилизированного ПЭТФ, а также из ПЭТФ, содержащего добавки АХ и ФК в количестве 0,09 мас.%. Для получения волокон использовали опытную установку могилевского производственного объединения «Химволокно» им. В. И. Ленина. Пленки ПЭТФ получали путем быстрого охлаждения расплава ПЭТФ между металлическими пластинами, покрытыми тефлоновыми пленками.

Рентгенограммы получали на установке ДРОН-1, при этом использовали CuK_α -излучение с $\lambda = 1,5402 \text{ \AA}$. ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20. Оптическую плотность структурно-чувствительных полос поглощения D рассчитывали по методу базовой линии, каждое значение D — среднее из измерений на 10 отдельных образцах, погрешность определения не превышала 4,0%.

ДТА проводили на дериватографе системы Э. Паулик, Ф. Паулик, Л. Эрдеи в токе аргона (навеска 220 мг, чувствительность 1/1, скорость нагревания $5^\circ/\text{мин}$). Ошибка измерения температуры не превышала 1° .

Усадку волокон измеряли в процессе их ступенчатого нагрева в интервале температур $20\text{—}200^\circ\text{C}$, время отжига при каждой температуре 1 ч. Каждое значение усадки — среднее из измерений на 5 образцах, погрешность измерения не превышала 1%.

Диаграммы изометрического нагрева (ДИН) снимали на установке УМИВ-3 в интервале температур от комнатной до 200°C , скорость нагрева $5^\circ/\text{мин}$.

При измерении скорости звука в волокнах *V* в качестве генератора электрических импульсов, подаваемых на пьезопреобразователь, использовали электростимулятор ЭСЛ-1, а для измерения временных интервалов — осциллограф С-1-54. Каждый результат — среднее из 6 измерений, погрешность измерения не превышала 25 м/с. Нагревание волокон также осуществляли при ступенчатом подъеме температуры, время отжига при каждой температуре 1 ч.

Рентгенографическое исследование, результаты которого приведены на рис. 1, свидетельствует о том, что все исследуемые образцы до отжи-

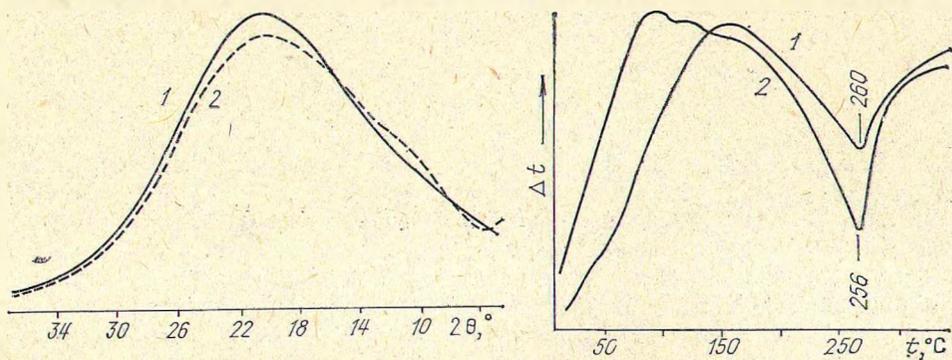


Рис. 1. Рентгенограммы невытянутых пленок ПЭТФ, снятые до термообработки с добавкой ФК (1), с добавкой АХ (2)

Рис. 2. Кривые ДТА невытянутых волокон ПЭТФ, предварительно отожженных в свободном состоянии в течение 2 ч при 150 °С с добавкой ФК (1), с добавкой АХ (2)

га находятся в аморфном состоянии. Это связано с фиксированием неупорядоченной структуры расплава, которое происходит при его быстром охлаждении во время формования волокон или пленок.

Как видно из таблицы, отжиг пленок при температурах, превышающих температуру стеклования полимера $t_c = 81^\circ\text{C}$ [9], сопровождается возрастанием значений D полос поглощения 845 и 973 cm^{-1} , чувствительных к присутствию кристаллической фазы в полимере [10], а также возрастанием D полосы 988 cm^{-1} , характеризующей складчатую структуру кристаллитов ПЭТФ [11]. Добавки ФК и АХ при этом поразному влияют на ход температурных зависимостей D структурно-чувствительных полос в ИК-спектрах поглощения. Так, в спектрах образцов с добавкой ФК величины D_{845} и D_{973} практически не изменяются при увеличении температуры отжига от 150 до 215 °С, тогда как в спектрах образцов с добавкой АХ указанные величины возрастают на 40%. Возрастание D_{988} в образцах с ФК начинается только при 180 °С, в то время как в образцах с добавкой АХ — уже при 150 °С. Следовательно, добавка АХ в большей степени по сравнению с ФК способствует кристаллизации ПЭТФ, протекающей при отжиге пленок в свободном состоянии.

Необходимо отметить, что значения D полос, чувствительных к присутствию кристаллической фазы, у неотожженных пленок с добавками ФК и АХ ниже, чем у стабилизированных пленок. Это означает, что степень упорядоченности в аморфном состоянии для стабилизированного ПЭТФ ниже, чем для нестабилизированного. В случае ФК наблюдаемое явление связано, по-видимому, с химическим присоединением стабилизатора к концевым гидроксильным группам ПЭТФ [9], а в случае АХ — с разрыхлением доменной структуры аморфного полимера твердыми частицами, образующимися в ПЭТФ из АХ (в расплаве ПЭТФ АХ частично разлагается с образованием твердых неплавких продуктов).

Кривые ДТА волокон ПЭТФ с добавками ФК и АХ, снятые после отжига образцов в течение 2 ч при 150 °С, также отличаются (рис. 2). Основное их отличие заключается в том, что площадь эндотермического

Экстинкция структурно-чувствительных полос поглощения в ИК-спектрах
полиэтилентерефталата, см⁻¹

Температура отжига, °С	ПЭТФ		ПЭТФ с добавкой ФК			ПЭТФ с добавкой АХ		
	D_{845}/d	D_{973}/d	D_{845}/d	D_{973}/d	D_{988}/d	D_{845}/d	D_{973}/d	D_{988}/d
20	46,0	117,5	30,0	69,8	0	43,5	81,8	0
150	54,4	132,5	67,9	155,7	4,6	106,6	236,6	5,2
180	60,2	148,1	63,4	151,3	5,1	117,2	267,4	12,3
215	64,8	152,2	65,5	154,4	11,1	138,5	292,0	13,7

Примечание. d — толщина пленки, см.

пика плавления кристаллической структуры образца с добавкой АХ превосходит соответствующую площадь пика образца с добавкой ФК. Этот факт подтверждает отмеченную выше более высокую способность ПЭТФ, стабилизированного АХ, к кристаллизации при его отжиге в свободном состоянии. Отсутствие на дериватограммах эффектов, связанных с расстеклованием полимера и его холодной кристаллизацией, связано с тем, что для ДТА использовались уже закристаллизованные образцы. Этим же можно объяснить и то, что пики плавления имеют несимметричную форму с более широким низкотемпературным крылом, которое следует рассматривать как наложение эффектов плавления кристаллических структур, образовавшихся при предварительном прогреве полимера при 150 °С, а также плавления этих же структур, рекристаллизованных в процессе ДТА [12]. Расположение максимума плавления ПЭТФ с добавкой АХ при более низкой температуре (256 °С) по сравнению с ПЭТФ с добавкой ФК (260 °С) указывает на то, что появляющиеся в нем кристаллические образования менее совершенны по своей структуре.

Волокна, использованные в настоящей работе, имели некоторую степень ориентации, вызванную фильерной вытяжкой. Поэтому при отжиге в свободном состоянии происходило сокращение (усадка) волокон. Результаты исследования влияния добавок ФК и АХ на усадку волокон, протекающую при нагревании их в свободном состоянии в интервале температур от комнатной до 200 °С, приведены на рис. 3 (кривые 1, 2). Из рисунка видно, что сокращение волокон, а следовательно, и разориентация структурных элементов начинаются при 70°, но при 100 °С сокращение практически завершается. Вероятно, дальнейшему сокращению препятствует кристаллизация, протекающая выше t_c полимера. Природа стабилизирующей добавки сказывается на температурах начала и завершения, а также на величинах температурного коэффициента и максимума усадки. Так, в волокнах с добавкой АХ сокращение начинается при более высокой, а заканчивается при более низкой температуре по сравнению с волокном с добавкой ФК. Температурный коэффициент усадки волокон с АХ выше, а максимальная величина сокращения ниже, чем в волокнах с ФК (34 и 40% соответственно).

В процессе нагревания ориентированных полимеров с закрепленными концами можно фиксировать возникающие внутренние напряжения [13]. Данные рис. 3 (кривые 3, 4) свидетельствуют о том, что внутренние напряжения проявляются только в волокнах с добавкой ФК и не проявляются в волокнах с добавкой АХ. Пик на диаграмме изометрического нагрева волокна с добавкой ФК наблюдается в области температур 82—124 °С; максимум внутренних напряжений, равный 0,08 гс/текс, проявляется при 100 °С.

На рис. 4 приведены результаты акустических исследований волокон ПЭТФ с добавками ФК и АХ. Из него можно видеть, что отжиг волокон

при 100 и 130 °С сопровождается резким падением V в течение первых 5—10 мин, после чего V мало изменяется с увеличением продолжительности отжига. Величина V , достигаемая после 5—10 мин отжига, зависит от температуры и природы стабилизатора. Более высокие значения V отмечаются при более низких температурах отжига. При одной и той же температуре отжига V в волокнах с добавкой АХ выше, чем в волокнах с ФК.

Резкое уменьшение V в первые минуты отжига может быть обусловлено дезориентацией макромолекул, частично ориентированных фильерной вытяжкой. Более замедленная разориентация ПЭТФ с АХ обуслов-

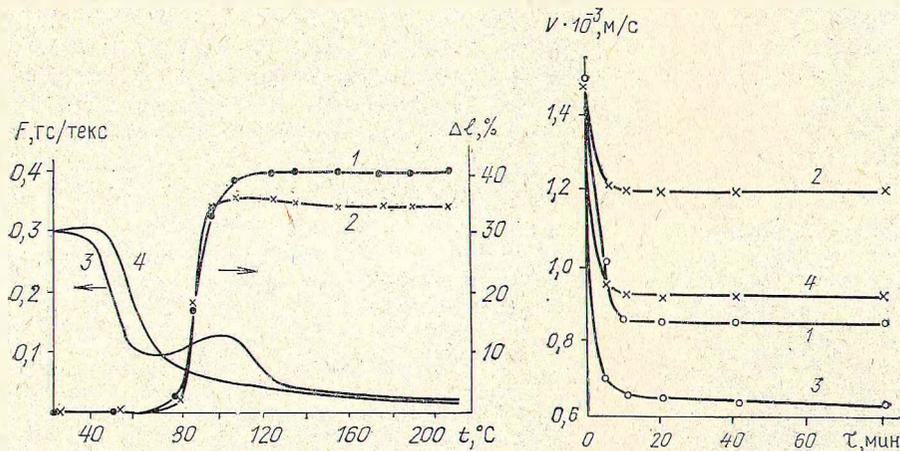


Рис. 3. Температурные зависимости усадки (1, 2) и внутренних напряжений, возникающих в процессе изометрического нагрева (3, 4) невытянутых волокон ПЭТФ с добавкой ФК (1, 3), с добавкой АХ (2, 4)

Рис. 4. Временные зависимости скорости распространения звука в волокнах ПЭТФ при их свободном отжиге при температурах 100 °С (1, 2) и 130 °С (3, 4) с добавкой ФК (1, 3), с добавкой АХ (2, 4)

ливается более низкой подвижностью макромолекул в этом образце. Можно предположить, что за первые 5—10 мин термообработки волокон происходит основной процесс образования упорядоченности, создается структурная сетка, узлами которой являются кристаллические образования. Эта сетка препятствует дальнейшей разориентации макромолекул волокна.

Более высокие значения V в образцах ПЭТФ с добавкой АХ подтверждают то, что процесс образования кристаллической структуры в этих волокнах протекает более интенсивно. Величина V в них стабилизируется уже через 5 мин после начала термообработки, т. е. кристаллизация быстро прекращает процесс усадки волокна. У образцов, стабилизированных ФК, этот процесс более длителен и V (особенно это заметно при 100 °С) стабилизируется лишь после 10—15 мин отжига.

Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что добавка АХ в большей степени по сравнению с добавками ФК способствует кристаллизации ПЭТФ. Обе стабилизирующие добавки способствуют появлению зародышей кристаллизации: ФК — за счет создания неоднородностей в местах химического присоединения к концевым группам ПЭТФ, АХ — за счет высокой нуклеирующей активности поверхности твердых частиц, образующихся при термическом разложении АХ в расплаве ПЭТФ. Кроме того, частицы АХ или продуктов его термических превращений заполняют межсферолитное пространство и ограничивают рост сферолитов в рыхлоупакованных молекулярных зонах, примыкающих к твердой поверхности стабилизатора. Все это вместе взятое способствует быстрому росту большого числа мелких сферолитов в образцах ПЭТФ с добавкой АХ. Этим можно объяснить более высокие значе-

ния величин D и V в отожженных образцах с добавкой АХ (таблица, рис. 4), различие в характере кривых ДТА отожженных образцов (рис. 2), а также разницу в температурных зависимостях усадки и внутренних напряжений образцов с добавками ФК и АХ.

Влияние стабилизирующих добавок сказывается также и на внутреннем строении сферолитов, в частности на структуре кристаллитов, входящих в их состав. Кристаллиты могут быть образованы как вытянутыми проходными цепями, так и сложенными макромолекулами [14]. Температурные зависимости экстинкции полосы поглощения 988 см^{-1} в ИК-спектрах стабилизированных образцов, приведенные в таблице, указывают на то, что отжиг в свободном состоянии их сопровождается образованием более совершенных складчатых кристаллитов, содержание складок в которых растет с повышением температуры. При этом во всем исследованном температурном интервале присутствие АХ в большей мере по сравнению с ФК способствует образованию складок в кристаллитах ПЭТФ.

Summary

The DTA, X-ray diffraction and other methods have been employed to study crystallization of commercial polyethylene terephthalate stabilized by the additives H_3PO_3 and 4-(4'-azophenylamino)-5-methoxy-1,2-benzoquinone.

Литература

1. Мачюлис А. Н., Торнау Э. Э. Диффузионная стабилизация полимеров.— Вильнюс: Минтис, 1974.— 255 с.
2. Брагинский Р. П., Финкель Э. Э., Лещенко С. С. Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов.— М.: Химия.— 204 с.
3. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепных полимеров.— М.: Химия, 1977, с. 85.
4. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров.— М.: Химия, 1967.— 230 с.
5. А. с. 487090 (СССР). Бюл. изобрет., 1979, № 35.
6. Матусевич П. А., Матусевич Ю. И., Соловьева Л. В., Кумачев А. И.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1981, № 2, с. 108—112.
7. Матусевич П. А., Круль Л. П., Кумачев А. И., Михайловская С. Н.— ДАН БССР, 1978, т. 22, № 8, с. 634—636.
8. Матусевич П. А., Круль Л. П., Кумачев А. И., Михайловская С. Н.— Изв. вузов. Сер. хім., т. 22, № 9, с. 1104—1107.
9. Петухов Б. В. Полиэфирные волокна.— М.: Химия, 1976, с. 110.
10. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров.— М.: Химия, 1976, с. 306.
11. Mosheria K. K., Bell J. P.— J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1973, vol. 11, N 9, p. 1779—1791.
12. Holdsworth P. J., Turner-Jones A.— Polymer, 1971, vol. 12, N 3, p. 159—208.
13. Лайус Л. А., Кувшинский Е. В.— Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 1, с. 52—56.
14. Перепечко И. И., Гречишкин В. А.— Высокомолек. соед., 1973, т. А15, № 5, с. 1016—1023.

НИИ физико-химических проблем БГУ
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
21.05.82

УДК 677.494.6+677.862.25

В. М. СИДЕРКО, Г. М. ПАВЛЮЧЕНКО, Л. Н. БАБАРИКО

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕПЕЙ ПОЛИСТИРОЛА, ПРИВЫТЫХ К ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНОМУ ВОЛОКНУ

Известно [1—3], что привитые сополимеры целлюлозы со стиролом обладают повышенной гидрофобностью, светостойкостью и устойчивостью к действию микроорганизмов и минеральных кислот. Длина