

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ВОЛОКНАХ

Известно [1], что, пока молекулярная масса (ММ) относительно мала, все физические и химические свойства полимеров изменяются с ее увеличением. Однако по достижении некоторого предела дальнейшее возрастание ММ перестает существенно отражаться на этих свойствах. Не является исключением в этом отношении и энергия межмолекулярного взаимодействия ( $E_{м.в}$ ). Молекулярное сцепление усиливается с ростом степени полимеризации, поскольку удлинение цепей сопровождается возрастанием числа контактов между ними. Начиная с определенной для каждого полимера длины цепи, дальнейшее ее увеличение не приводит к росту когезионной прочности материала [2]. Вместе с тем количественные данные по влиянию ММ на  $E_{м.в}$  в известной нам литературе отсутствуют. Не существует соответственно и количественных корреляций  $E_{м.в}$  — свойства для какого-либо материала из полимера с различной ММ. Это и послужило основанием для постановки настоящей работы, что впервые стало возможным лишь после разработки принципиально нового метода количественной оценки  $E_{м.в}$  в аморфной фазе полимерных материалов [3]. В качестве полимерной системы был выбран полиэтилентерефталат (ПЭТФ), отличающийся повышенными значениями  $E_{м.в}$  в кристаллической решетке [4] и нашедший широкое применение на практике [5].

**Экспериментальная часть.** Объектами исследования служили ПЭТФ волокна из полимера со среднечисловой молекулярной массой ( $\bar{M}_n$ ) от  $18 \times 10^3$  до  $38 \times 10^3$  (таблица), сформованные в лабораторных условиях. Вариация ММ ПЭТФ в процессе синтеза достигалась изменением времени (от 3 до 3,5 ч) и температуры (от 260 до 285 °С) процесса поликонденсации, определяющих полноту удаления этиленгликоля, выделяющегося в реакции, и глубину побочных деструктивных процессов. ММ определяли вискозиметрическим методом. Измерялась удельная вязкость ( $\eta_{уд}$ ) 0,5%-ных растворов ПЭТФ в метакрезоле при 20 °С. Затем по соотношениям, приведенным в [6], находились  $\eta_{уд}$  в трикрезоле при 20 °С и характеристическая вязкость ( $[\eta]$ ) в смеси фенол — тетрахлорэтан (1 : 1) при 25 °С;  $\bar{M}_n$  рассчитывалась двумя способами [5, 6]:

$$\bar{M}_n = (\eta_{уд} - 0,05) \cdot 10^5; [\eta] = 2,1 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,83}.$$

Результаты расчетов усреднялись. В работе использовали средние значения  $\bar{M}_n$  (таблица). Волокна формовали продавливанием расплава ПЭТФ из автоклава азотом через фильеру с диаметром отверстия 2 мм. Полученные изотропные образцы подвергались четырехкратной вытяжке при 85 °С на нагревателе с локальным нагревом. Механические свойства волокон определяли на приборе УМИВ-3 при 20 °С, зажимной длине образца 25 мм, диаметре волокон 40—50 мкм и скорости растяжения 5 мм/мин. Приведенные в работе значения прочности на разрыв ( $\sigma$ ), модуля упругости ( $E$ ) и удлинения при разрыве ( $\epsilon$ ) являются средними арифметическими 15 измерений. Погрешность определения  $\sigma$ ,  $\epsilon$  и  $E$  не превышала 2—3%;  $E_{м.в}$  в аморфных областях ПЭТФ волокон оценивалась с помощью метода [3], основанного на сопоставлении энергий активации механического разрушения ( $U_0$ ) и термоокислительной деструкции ( $E_{дес}$ ) по следующему уравнению (таблица):

$$E_{м.в} = U_0 - E_{дес}.$$

**Зависимость энергий активации механо- и термоокислительной деструкции  
ПЭТФ от удельной и характеристической вязкости  
и среднечисловой молекулярной массы полимера**

$\eta_{уд}$ в метакрезоле	$\eta_{уд}$ в трикрезоле	$[\eta]$ в смеси фенол-тетрахлорэтан (1:1)	$\bar{M}_n \times 10^3$ по уравнению $\bar{M}_n = (\eta_{уд} - 0,05) \cdot 10^5$	$\bar{M}_n \times 10^3$ по уравнению $[\eta] = 2,1 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0,82}$	$\bar{M}_n \times 10^3$	$U_0$ , кДж/моль	$E_{дес}$ , кДж/моль
0,21	0,245	0,64	19,5	17,7	18,6	213	192
0,23	0,265	0,70	21,5	19,8	20,7	228	196
0,28	0,30	0,80	25,0	23,1	24,0	235	197
0,32	0,34	0,93	31,0	27,8	29,4	239	198
0,42	0,43	1,2	38,0	37,9	37,95	242	200

Методики определения параметров  $U_0$  и  $E_{дес}$  детально описаны в работах [7, 8]. Погрешность определения  $E_{м.в.}$  — не более  $\pm 3$  кДж/моль. Температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) находили из термомеханических кривых, снятых на приборе УМИВ-3 в воздушной среде со скоростью подъема температуры 5 К/мин<sup>-1</sup>. Начальные напряжения на образцы составляли 1—2% от разрывных. Зажимная длина образцов — 20 мм, режим нагружения — квазистатический, вид деформации — растяжение. Термический анализ проводили на дериватографе фирмы «МОМ» типа ОД-103 при скорости нагревания 5 К/мин<sup>-1</sup>. Степень кристалличности определяли по теплоте плавления, найденной по разности площадей пиков плавления и холодной кристаллизации, фиксируемых на линиях ДТА при 250 и 120 °С. Слабую зависимость  $E_{дес}$  от  $\bar{M}_n$  (таблица) можно связать, по-видимому, с содержанием активных концевых групп, играющих роль инициаторов распада в процессе термоокислительной деструкции полимера. На параметр  $U_0$  количество концевых групп оказывает дополнительное влияние через  $E_{м.в.}$ , так как  $U_0 = E_{дес} + E_{м.в.}$ .

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 представлены зависимости механических свойств и  $T_{ст}$  от  $\bar{M}_n$ . Видно, что все характеристики в исследованном интервале  $\bar{M}_n$ , применяемом на практике для формирования волокна [5], значительно возрастают. Однако по достижении  $\bar{M}_n$   $25 \cdot 10^3$  дальнейший их рост становится малозаметным. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными по влиянию ММ на свойства как ПЭТФ, так и других полимеров [5, 9—15]. Увеличение  $\sigma$  в области малых ММ объясняется [11] ростом гибкости макромолекул, усилением межмолекулярного взаимодействия и уменьшением хрупкости полимера. При этом предполагается [11], что, начиная с определенной величины ММ, разрушение обусловлено разрывом не межмолекулярных связей, а химических, поэтому прочность при дальнейшем увеличении ММ не изменяется. Зависимость  $T_{ст}$  от ММ объясняется [9] влиянием числа концов цепей на плотность упаковки макромолекул, так как

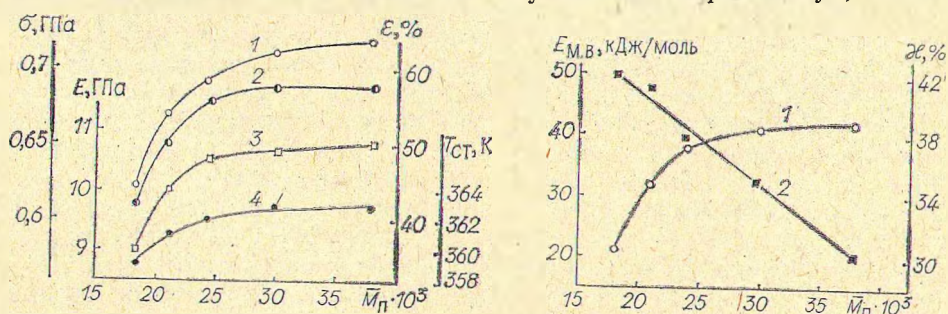


Рис. 1. Зависимость механических свойств и температуры стеклования ПЭТФ волокон от среднечисловой молекулярной массы полимера: 1 —  $\sigma$ , 2 —  $\epsilon$ , 3 —  $E$ , 4 —  $T_{ст}$

Рис. 2. Влияние молекулярной массы ПЭТФ на энергию межмолекулярного взаимодействия (1) и степень кристалличности (2) волокон

теория стеклования Гиббса—Ди Марцио [12] предсказывает зависимость в определенных границах  $T_{ст}$  от свободного объема. Степень кристалличности полимеров при увеличении ММ уменьшается [5, 13] (рис. 2). Из рис. 2 следует, что ПЭТФ волокна с увеличением ММ претерпевают заметную аморфизацию. В связи с этим по мере повышения ММ ПЭТФ как изотропные, так и ориентированные волокна становятся менее плотными [5]. На рис. 2 представлена также зависимость  $E_{м.в}$  от  $\bar{M}_п$ , из которой следует, что при изменении  $\bar{M}_п$  с  $17 \cdot 10^3$  до  $27 \cdot 10^3$   $E_{м.в}$  возрастает вдвое (с 20 до 40 кДж/моль). При дальнейшем увеличении  $\bar{M}_п$  до  $37 \cdot 10^3$   $E_{м.в}$  повышается всего лишь на 2 кДж/моль. Таким образом, функциональная связь  $E_{м.в}$  ( $\bar{M}_п$ ) подобна зависимостям исследо-

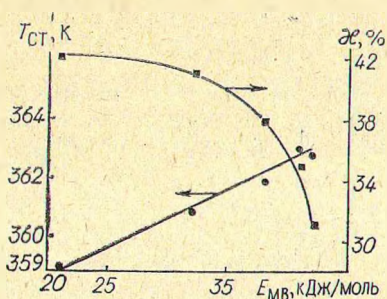


Рис. 3. Взаимосвязь температуры стеклования и степени кристалличности с энергией межмолекулярного взаимодействия в ПЭТФ в волокнах

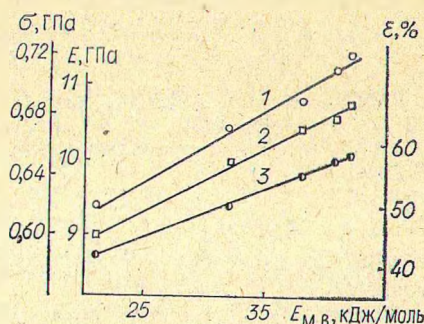


Рис. 4. Корреляции между механическими свойствами и энергией межмолекулярного взаимодействия для волокон на основе ПЭТФ: 1 —  $\sigma$ , 2 —  $E$ , 3 —  $\epsilon$

ванных свойств от  $\bar{M}_п$  (рис. 1). Это указывает на существование непосредственной связи между  $E_{м.в}$  и свойствами волокон с различной ММ, что иллюстрируется рисунками 3, 4. Температура стеклования незначительно увеличивается с возрастанием  $E_{м.в}$  (рис. 3). Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую:  $T_{ст} = 0,2E_{м.в} + 354,7$  К.

Полученный результат согласуется с теорией стеклования Гиббса — Ди Марцио [12], в соответствии с которой  $T_{ст}$  слабо зависит от  $E_{м.в}$  и в основном определяется жесткостью полимерной цепи.

Функция  $\kappa(E_{м.в})$  не является линейной (рис. 2). Вначале с ростом  $E_{м.в}$   $\kappa$  снижается незначительно. Однако по достижении  $E_{м.в}$ , равного 35 кДж/моль, снижение  $\kappa$  ускоряется, а при  $E_{м.в}$  больше 40 кДж/моль  $\kappa$  начинает резко падать. Такой характер зависимости и от  $E_{м.в}$  обусловлен соответствующим влиянием  $E_{м.в}$  на подвижность макромолекул ПЭТФ и скорость кристаллизации полимера, так как связь между ММ и скоростью кристаллизации также не линейна [5].

Между прочностью, модулем упругости, удлинением при разрыве и энергией межмолекулярного взаимодействия существуют линейные корреляции (рис. 4). В результате обработки экспериментальных данных получены следующие выражения:

$$\sigma = 0,0046E_{м.в} + 0,52 \text{ ГПа}; E = 0,08E_{м.в} + 7,3 \text{ ГПа и}$$

$$\epsilon = 0,81E_{м.в} + 24,3\%.$$

Полученная в настоящей работе линейная корреляция  $\sigma - E_{м.в}$  еще раз подтверждает уравнение, связывающее прочность и энергию межмолекулярного взаимодействия [8].

Линейную функциональную связь между модулем упругости и  $E_{м.в}$  легко объяснить, если учесть характер функции  $\sigma(E_{м.в})$  и то, что между прочностью и модулем упругости имеется взаимосвязь [16], осуществляемая через параметр  $U_0$ . Проведенное в [8] обоснование линейной зави-

симости между  $\varepsilon$  и  $E_{м.в}$  дополнительно подтверждается результатами настоящей работы (рис. 4).

Таким образом, влияние молекулярной массы на энергию межмолекулярного взаимодействия, механические характеристики и температуру стеклования адекватно, что приводит к существованию линейных корреляций между  $E_{м.в}$  и  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $E$ ,  $T_{ст}$ . Это указывает на важную роль энергии межмолекулярного взаимодействия при влиянии молекулярной массы полимера на свойства материала. По-видимому, установленная закономерность свойственна не только полиэтилентерефталату, а присуща всем полимерам.

Автор выражает благодарность Л. И. Мишкиной и О. М. Бондаревой за предоставление образцов ПЭТФ волокон.

### Summary

With reference to poly(ethyleneterephthalate) fibres, quantitative relationships have been stated for the first time between the intermolecular interaction energy and polymer molecular weight and between fibres properties and the intermolecular interaction energy.

### Литература

1. Френкель С. Я.—В кн.: Энциклопедия полимеров.— М.: Советская энциклопедия, 1974, т. 2, с. 100—133.
2. Шиц Л. А.—В кн.: Энциклопедия полимеров.— М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 1040—1051.
3. Прокопчук Н. Р.—ДАН БССР, 1982, т. 26, № 11, с. 1020—1023.
4. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров.— М.: Химия, 1976.— 416 с.
5. Петухов Б. В. Полиэфирные волокна.— М.: Химия, 1976.— 272 с.
6. Айзенштейн Э. М., Живина М. И.—Химические волокна, 1964, № 2, с. 74—75.
7. Прокопчук Н. Р.—Весті АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук, 1981, № 4, с. 62—66.
8. Прокопчук Н. Р.—Весті АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук, 1982, № 3, с. 30—36.
9. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров.— М.: Химия, 1975.— 350 с.
10. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты.— М.: Химия, 1979.— 440 с.
11. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров.— М.: Высш. школа, 1972.— 320 с.
12. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров.— М.: Химия, 1978.— 312 с.
13. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций.— М.: Химия, 1978.— 312 с.
14. Keipath S. E., Boyer R. F.—J. Appl. Polym. Sci., 1981, vol. 26, N 6, p. 2077—2085.
15. Engelaere J. C., Savrot J. P., Rietsch F.—Polymer, 1982, vol. 23, N 5, p. 766—770.
16. Веттегрень В. И., Кусов А. А., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я.—Высокомолек. соед. Сер. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1958—1967.

Институт физико-органической химии  
АН БССР

Поступила в редакцию  
03.05.83