

Из полученных результатов следует, что величины времен релаксации процесса сегментальной подвижности и энергии активации являются одними и теми же при теплофизических и механических измерениях, а эквивалентные частоты и скорости нагревания — охлаждения можно рассчитывать по формуле (4). К этому можно добавить, что температуры стеклования, измеренные при одинаковых частотах в механическом и электрическом полях, совпадают [13].

При исследовании диэлектрических потерь в полимерах обычно строят графики зависимости  $\lg v - 1/T$  [14], которые аналитически выражаются следующим образом:

$$\lg v = \lg \frac{c}{2\pi B_\alpha} - \frac{U_\infty}{2,3k(T-T_0)} \quad (10)$$

Здесь  $v$  — частота, отвечающая положению максимума диэлектрических потерь. График зависимости по уравнению (10) для СКМС-10 представлен на рис. 3. При  $T \rightarrow \infty$ ,  $v \rightarrow v_0 = c/2\pi B_\alpha = 3 \cdot 10^{14}$  Гц.

Следовательно, можно считать, что температурные зависимости энергии активации и времени релаксации для сегментальной подвижности не зависят от метода исследований. Этот результат вносит большую ясность в природу процесса стеклования по сравнению с работой [8], где при использовании различных методов получали разные значения температуры стеклования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Баргенов Г. М. Докл. АН СССР, 1956, т. 110, № 3, с. 805.
2. Баргенов Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966.
3. Баргенов Г. М. Докл. АН СССР, 1951, т. 76, № 1, с. 227.
4. Волькенштейн М. В., Прицын О. Б. Ж. техн. физики, 1956, т. 26, № 10, с. 2204.
5. Bartenev G. M., Rasumovskaya I. V., Sanditov D. S., Lukyanov I. A., J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 10, p. 2147.
6. Mavrouannakis E. G. Polymer Letters, 1982, v. 20, № 8, p. 551.
7. Баргенов Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
8. Sobotka J., Donth E. Plaste und Kautschuk, 1982, V. 29, № 11, S. 660.
9. Баргенов Г. М., Воеводская М. В. Каучук и резина, 1966, № 3, с. 25.
10. Баргенов Г. М., Лялина Н. М., Стороженко В. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 3.
11. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Мир, 1963.
12. Баргенов Г. М., Лялина Н. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 350.
13. Электрические свойства полимеров / Под ред. Сажина Б. И. 2-е изд. Л.: Химия, 1977.
14. Михайлов Г. П., Борисова Т. И. Успехи химии, 1961, т. 30, № 7, с. 897.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18.V.1983

Киевский государственный  
педагогический институт

УДК 541.64:539(2+3)

## ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ ПРИ ЕГО ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКЕ

*Прокончуй Н. Р.*

Ориентационная вытяжка является основным технологическим приемом упрочнения полимерных пленок и волокон, широко используемым в исследовательской и производственной практике. Поэтому исследование ее механизма наряду с большим научным интересом имеет важное при-

кладное значение. К настоящему времени достаточно хорошо изучен структурный аспект ориентационной вытяжки: количественные зависимости степени ориентации [1, 2], числа цепей, несущих нагрузку, в единице поперечного сечения [3] и структурно-чувствительного коэффициента  $\gamma$  [4] от кратности вытяжки  $\lambda$ . Однако не менее важный, по всей вероятности, энергетический аспект остался мало изученным. Очевидно, что ориентационная вытяжка, сближающая макромолекулы и уплотняющая их упаковку, должна приводить к усилению межмолекулярного взаимодействия

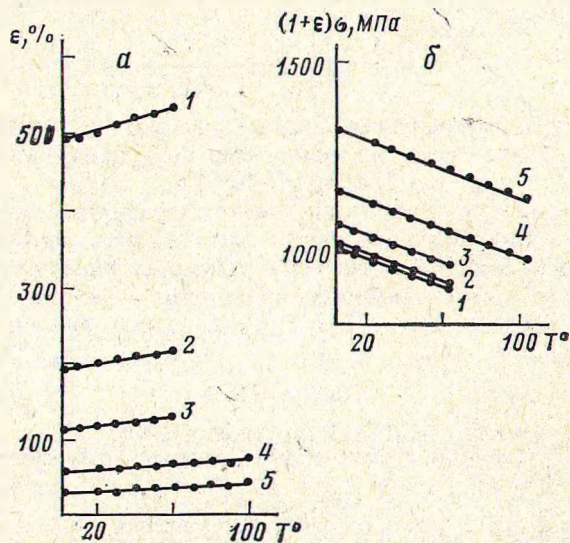


Рис. 1. Температурные зависимости относительного удлинения при разрыве (а) и прочности в расчете на предразрывное сечение (б) ПЭТФ волокон при  $\lambda=1$  (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4) и 5 (5)

$E_{\text{мв}}$  [5]. Вместе с тем обнаружить в литературе количественные корреляции между  $E_{\text{мв}}$  и  $\lambda$  не удалось. Поэтому основная задача настоящей работы заключается в том, чтобы восполнить в какой-то мере этот пробел.

В качестве объекта исследования был выбран ПЭТФ, способный сильно изменять физическую структуру (от полностью аморфного до глубоко закристаллизованного состояния) в зависимости от  $\lambda$  [2]. Кроме того, нити из ПЭТФ могут быть вытянуты макроскопически однородно до больших значений  $\lambda$  [2].

Моноволокна ПЭТФ диаметром 70 мкм вытягивали на нагревателе с локальным нагреванием при  $85^\circ$  от 2 до 5 раз. Значения  $E_{\text{мв}}$  в аморфных областях ПЭТФ волокон оценивали с помощью метода [6], основанного на сопоставлении энергий активации механического разрушения  $U_0$  и термоокислительной деструкции  $E_d$  по уравнению  $E_{\text{мв}}=U_0-E_d$ . Поскольку нахождение параметров уравнения Журкова должно проводиться в условиях неизменности структуры образцов в процессе их испытания, определение  $U_0$  и  $\gamma$  для изотропных и слабоориентированных волокон в исходном состоянии невозможно. Поэтому в настоящей работе рассматривается предразрывное состояние образцов со стабильной структурой (т.е. величины  $E_{\text{мв}}$ ,  $U_0$  и  $\gamma$  к моменту начала собственно разрушения полимера, когда деформирование на разрывной машине при испытаниях на прочность уже завершено). Доказательством соблюдения условия стабильности структуры в этом случае служила слабая линейная зависимость удлинения при разрыве от температуры  $\epsilon(T)$  во всем интервале измерений прочности для определения  $U_0$ ,  $\gamma$ ,  $E_{\text{мв}}$  (рис. 1).

Методики определения параметров  $U_0$  и  $E_d$  детально описаны в работах [7, 8]. Температурные зависимости прочности  $\sigma(T)$  определяли на приборе УМИВ-3. Зажимная длина моноволокон составляла 25 мм. Погрешность определения разрывной нагрузки и деформации на приборе не превышала 2–3%. Точность регулирования температуры при термостатировании  $\pm 2^\circ$ . Каждое значение предела прочности  $\sigma$  и удлинения при разрыве  $\epsilon$  представляет собой среднее арифметическое 10 изме-

рений. Термогравиметрические кривые (из которых с помощью соответствующей обработки получали значения  $E_n$ ) получали на дериватографе фирмы МОМ типа ОД-103 при скорости нагревания 5 град/мин. Степень кристалличности  $\kappa$  определяли по теплотам плавления  $\Delta H_{пл}$ , найденным методом ДТА по разности площадей пиков при 250 и 120°. Плотность образцов в предразрывном состоянии  $\rho$  оценивали флотационным методом в смеси толуол —  $CCl_4$ , плотность аморфных областей волокон  $\rho_a$  рассчитывали по формуле  $\rho_a = (\rho - \rho_k \cdot \kappa) / (1 - \kappa)$ , где  $\rho_k$  — плотность кристаллов ПЭТФ, равная 1,455 г/см<sup>3</sup>.

Результаты исследования, представленные на рис. 1 и в таблице, показывают, что если исключить предшествующее разрушению деформирование, т. е. если рассматривать предразрывное состояние образцов, то  $\gamma$  не зависит от  $\lambda$ . Образцы, используемые для получения температурной

Зависимость деформационно-прочностных, энергетических и структурных параметров ПЭТФ от кратности вытяжки

$\lambda$	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$\gamma$ , $\frac{\text{кДж} \cdot \text{м}^2}{\text{моль} \cdot \text{МН}}$	$U_0$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta H_{пл}$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$\kappa$ , %	$\rho$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$\kappa'$ , %	$\rho \cdot 10^6$ , г/м <sup>3</sup>	$\rho_a \cdot 10^6$ , г/м <sup>3</sup>
1	167	500	0,144	214	2,3	3	0	0	1,333	1,329
2	334	200	0,141	216	6,1	8	1,6	2	1,341	1,331
3	480	117	0,141	222	18,2	24	15,6	21	1,363	1,334
4	706	60	0,141	234	28,0	37	31,2	41	1,381	1,338
5	980	30	0,141	255	53,0	70	57,2	75	1,385	—

Примечание.  $E_n$  не зависит от  $\lambda$  и составляет для всех образцов 196 кДж/моль,  $\Delta H_{пл}$  кристаллов ПЭТФ — 76 кДж/кг [9];  $\Delta H_{пл}$ ,  $\kappa$  и  $\Delta H'_{пл}$ ,  $\kappa'$  — теплоты плавления и степени кристалличности для предразрывного и исходного состояния образцов соответственно.

зависимости прочности в процессе испытания, подвержены существенной и различной по величине деформации, которая представляет собой дополнительную ориентационную вытяжку, но в других условиях, чем на термоградиентном утюге. При этом оказывается, что чем больше исходная  $\lambda$ , тем меньше  $\varepsilon$  при испытании. К моменту обрыва все образцы независимо от исходного состояния имеют примерно одинаковую суммарную кратность вытягивания:  $\lambda(1+\varepsilon) \approx \text{const}$ . Поэтому как подвергнутые, так и не подвергнутые предварительной термовытяжке образцы к моменту действия максимального разрывного напряжения (к моменту начала разрушения) практически не отличаются по  $\gamma$ :  $\gamma = \gamma_0 / \lambda(1+\varepsilon) \approx \text{const}$ . Однако они сильно различаются по  $E_{мв}$  в аморфных областях, а следовательно, и по  $U_0$ , так как ориентационная вытяжка на утюге не адекватна деформированию на разрывной машине при испытаниях на прочность (хотя  $\lambda(1+\varepsilon) \approx \text{const}$ ). Структурными аргументами в пользу неравнозначности этих процессов служат различные значения  $\kappa$ ,  $\rho$  и  $\rho_a$  образцов с разной  $\lambda$ , находящихся в предразрывном состоянии (таблица). Вытяжка при 85° на утюге (по сравнению с деформированием при 20° на разрывной машине) вызывает сильную кристаллизацию и заметное увеличение плотности аморфных прослоек.

Энергия межмолекулярного взаимодействия, как видно из рис. 2, резко возрастает при  $\lambda \geq 3$ . Этот результат коррелирует с лит. данными [2], согласно которым при  $\lambda \geq 3$  резко ускоряется кристаллизация, сильно возрастает фактор ориентации, существенно улучшаются физико-механические показатели. Таким образом, влияние  $\lambda$  на прочность при разрыве осуществляется исключительно через  $E_{мв}$ : 
$$\sigma = \left( E_n + E_{мв} - RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right) \gamma^{-1},$$

поскольку  $\gamma$ ,  $E_n$ ,  $T$ ,  $\tau$  и  $\tau_0$  — постоянные величины, не зависящие от  $\lambda$ .

Различия в значениях  $E_{мв}$  связаны прежде всего, по-видимому, с разным содержанием кристаллической фазы и различной плотностью аморфных областей (таблица). Поэтому представлялось интересным рассмотреть взаимосвязь  $E_{мв} - \kappa$  и  $E_{мв} - \rho_a$ . Оказалось, что между  $\kappa$ ,  $\rho_a$  и  $E_{мв}$  су-

ществуют линейные корреляции (рис. 3). Значение  $E_{\text{мв}}$  (70 кДж/моль), полученное экстраполяцией этой зависимости к  $\kappa=100\%$ , хорошо согласуется со значением  $E_{\text{мв}}$  для кристаллической решетки ПЭТФ (60–72 кДж/моль), полученным расчетным методом [9]. Последнее обстоятельство свидетельствует во многом о справедливости установленных

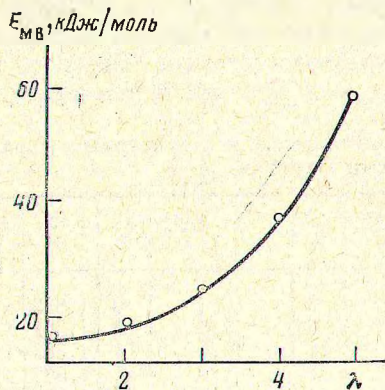


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $E_{\text{мв}}$  в аморфной фазе ПЭТФ от  $\lambda$

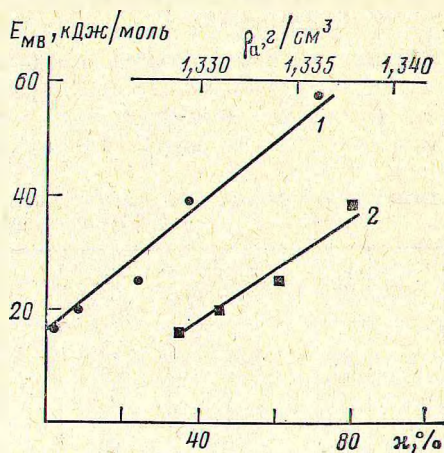


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости  $E_{\text{мв}}$  в аморфной фазе ПЭТФ от степени кристалличности  $\kappa$  (1) и от плотности аморфных областей  $\rho_a$  (2)

в настоящей работе корреляций  $E_{\text{мв}}-\lambda$  и  $E_{\text{мв}}-\kappa$ . Подобные корреляции могут быть установлены аналогичным образом и для других пленко- и волокнообразующих полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Носов М. П. В кн.: Теория формирования химических волокон / Под ред. Серкова А. Т. М.: Химия, 1975, с. 178.
2. Грибанов С. А., Айзенштейн Э. М. Хим. волокна, 1981, № 3, с. 8.
3. Веттегрень В. И., Савицкий А. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 3, с. 186.
4. Савицкий А. В., Фролова И. Л. В кн.: III Междунар. симп. по хим. волокнам.— Калинин, 1981, т. 5, с. 99 (Препринт / ВНИИСВ).
5. Шиц Л. А. В кн. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 1048.
6. Прокопчук Н. Р. Докл. АН БССР, 1982, т. 26, № 11, с. 1020.
7. Прокопчук Н. Р. Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн., 1981, № 4, с. 62.
8. Прокопчук Н. Р., Батура Л. Н., Богданович И. А. Изв. АН БССР. Сер. хим. 1982, № 2, с. 46.
9. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Под ред. Малкина А. Я. М.: Химия, 1976. 414 с.

Институт физико-органической химии АН БССР

Поступила в редакцию 16.VII.1982