

С67

4821-

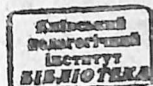
МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. А. М. ГОРЬКОГО

СОТНИКОВ А. В.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОВЫХ
ВОЗДЕЙСТВИЙ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ
СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

Специальность 054 Молекулярная физика

412 (рук)



- 76

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Киев — 1968 год

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100313909

Работа выполнена на кафедре физики Луганского машино-
строительного института.

Научный руководитель кандидат физико-математических
наук, доцент Арьев А. М.

Официальные оппоненты:

Доктор физико - математических наук,
заслуженный деятель наук УССР, профессор Голик А. З.
Кандидат физико-математических наук, доцент Зеленев Ю. В.

Внешняя рецензия Днепропетровский Госуниверситет.

Автореферат разослан « . . . » 19 г.

Защита диссертации состоится « . . . » 19 г.
на заседании Совета физико-математического факультета Ки-
евского педагогического института им. А. М. Горького (г. Ки-
ев, бульвар Шевченко 22/24).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке.

Ученый секретарь Совета.

В настоящее время в области молекулярной физики, и в частности физики полимеров, основной задачей является установление корреляции между структурой полимеров на молекулярном и, в особенности, на надмолекулярном уровне с его физическими свойствами, так как многие физические свойства вещества связаны с происходящими в нем релаксационными процессами.

Установив корреляцию между структурой полимера и развитием в нем релаксационных процессов, можно, в известной мере, судить о тех свойствах, какими будет обладать полимер в тех или иных условиях.

В процессе эксплуатации полимер подвергается различным тепловым, механическим и т. п. воздействиям. Поэтому представляется весьма важным получить информацию о характере тех изменений, которые вызываются в полимерах внешними воздействиями. В результате этих воздействий в полимерах происходят структурные изменения, которые в свою очередь вызывают изменения в характере протекания релаксационных процессов.

Поэтому, зная, как изменения в надмолекулярной структуре полимера влияют на протекание процессов диэлектрической релаксации, можно судить и о диэлектрических свойствах полимера.

С другой стороны, при наличии достаточно полной информации о корреляции между релаксационными диэлектрическими потерями в полимере и его структурой в ряде случаев можно решить и обратную задачу — судить о структуре полимера по его диэлектрическим свойствам.

Постановка задачи. Целью данной работы явилось изучение влияния деформаций плоскорадиального растяжения и термической обработки пленки из частично кристаллического

полимера на его надмолекулярную структуру, а также изучение корреляции между процессами структурообразования на надмолекулярном уровне и релаксационными диэлектрическими потерями в таких полимерах.

В качестве объекта исследования выбран типичный, частично кристаллический, полимер полиэтилентерефталат, который обладает в основном фибриллярной структурой, достаточно податливой по отношению к внешним тепловым и механическим воздействиям. Он нашел широкое применение в качестве электрической изоляции конденсаторов.

Теоретическое значение данной работы состоит в том, что выяснено влияние термообработки и деформации на надмолекулярную структуру ПЭТФ и изменения надмолекулярной структуры на диэлектрические релаксационные процессы; установлена корреляция между изменениями надмолекулярной структуры и релаксационными процессами; установлено, что в интервале температур термообработки 20—180°C преобладает упорядочение в аморфной области, а в области кристаллической идет процесс слияния мелких кристаллов в более крупные агрегаты. При температурах термообработки выше 200°C преобладает процесс образования новых центров кристаллизации из аморфной фазы.

Практическое значение данной работы состоит в том, что дается прогноз изменения диэлектрических свойств пленки ПЭТФ, которая в условиях эксплуатации, например, в качестве диэлектрика конденсатора подвергается длительным тепловым воздействиям.

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.

Существенное влияние на диэлектрические потери полимеров оказывает деформация. У кристаллических полимеров растяжение должно привести к изменению межмолекулярного взаимодействия и, следовательно, к соответствующим изменениям надмолекулярной структуры. Изменяются и условия релаксации. Это, в свою очередь, должно вызвать изменение частот, соответствующих максимумам диэлектрических потерь. При растяжении происходит процесс разрушения кристаллических образований, что вызывает изменение величины максимумов диэлектрических потерь.

Если при растяжении полимера кристаллы распадаются и образуются новые аморфные области, то общая площадь

поверхности кристаллических областей также уменьшается. Соответственно уменьшается роль тех диэлектрических потерь, которые связаны с релаксацией вблизи этих поверхностей, т. е. потерь среднечастотной релаксации. Максимум среднечастотных потерь должен уменьшаться по абсолютной величине.

Когда при растяжении большие кристаллические агрегаты распадаются на ряд более мелких кристаллических образований, общая поверхность кристаллических областей растет и потери среднечастотной релаксации должны увеличиваться.

В процессе термообработки полимера, если рост кристаллов происходит за счет аморфных областей, потери высокочастотной релаксации должны уменьшаться, а среднечастотной — увеличиваться. Если же рост кристаллов или их агрегирование происходит вследствие слияния мелких кристаллов, то потери среднечастотной релаксации должны уменьшаться.

Отсюда, наблюдая за характером изменения диэлектрических потерь в процессе деформации, разрушения или роста кристаллов, можно делать определенное заключение об изменениях в надмолекулярной структуре полимеров.

Разделение потерь может быть осуществлено следующим образом. До деформации или до термообработки снимается частотный ход диэлектрических потерь. Находятся положения максимумов высокочастотной релаксации и среднечастотной релаксации. Затем, после окончания деформации или термообработки при той же температуре, вновь снимается частотный ход диэлектрических потерь. По изменению высоты соответствующих пиков можно судить об изменении распределения потерь, а следовательно, — и о природе структурных изменений.

В процессе термообработки происходит изменение структуры, а следовательно, и всех свойств полимеров.

Подвергая кристаллизующийся полимер той или иной термообработке, мы получаем возможность существенно изменить его надмолекулярную структуру — степень кристалличности, размеры кристаллов, тип симметрии и т. п. Соответственно изменяются и все свойства полимеров, в том числе и диэлектрические релаксационные потери. Представляется целесообразным, воздействуя на структуру полимера термообработкой, проследить за изменением его диэлектрических потерь.

В качестве объекта исследования выбран полиэтилене-

рефталат. ПЭТФ относится к числу наиболее изученных полимеров. Ряд работ был посвящен исследованию влияния ориентации и термообработки на его надмолекулярную структуру и физические свойства. Наиболее типичной его структурой является фибриллярная. Удлиненные «бусовидные» образования со средним расстоянием между центрами «бусинок» вдоль оси ориентации 700—800 Å расположены более или менее параллельно друг другу. В некоторых случаях удавалось получить пластинчатые монокристаллы исследуемого полимера, толщина которых порядка 100 Å и зависит от температуры. В зависимости от условий кристаллизации могут также образовываться сферолиты и дендриты. При оптимальных условиях монокристаллы имеют вид параллелограммов с острым углом 65° или веретенообразных параллелограммов с меньшим острым углом.

При травлении пленки ПЭТФ в парах ацетона или метилхлорида на ее поверхности возникают кристаллические образования разных форм: от пластинчатых и игольчатых до сложных сферолитных агрегатов. Их химический состав близок к составу элементарного звена ПЭТФ. Молекулярный вес порядка 1100, температура плавления кристаллов 300°. По мнению Томашполинского, Зубова, Марховой, эти низкомолекулярные кристаллы возникли на поверхности пленки под действием паров растворителя.

Ранее нами было установлено, что крупные кристаллические агрегаты (сростки) образуются во всем объеме пленки ПЭТФ, не подвергавшейся травлению, но испытывавшей отжиг. Их температура плавления, определенная по исчезновению двойного лучепреломления, равна 245°, что близко к температуре плавления ПЭТФ 255—264°C.

Является закономерной постановка вопроса о наличии и характере корреляции между процессами образования и разрушения таких агрегатов, с одной стороны, и процессами диэлектрической релаксации, с другой стороны. Для решения указанной задачи представляется целесообразным идти двумя путями: 1) подвергнуть пленку ПЭТФ термообработке; 2) деформировать ее, например, растянуть.

ГЛАВА ВТОРАЯ

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА. АППАРАТУРА.

В процессе многих исследований возникает необходимость изучения влияния термообработки и деформаций растяжения

на те или иные свойства полимерной пленки. Изучение диэлектрических свойств деформируемого полимера в процессе деформации усложняется необходимостью проведения соответствующих измерений в вакууме.

С этой целью нами была разработана и построена вакуумная установка для плоскорадиального растяжения полимерных пленок в широком интервале температур и скоростей. Она позволяет осуществить измерение $\text{tg}\delta$ пленки в процессе плоскорадиального или линейного растяжения при любой фиксированной температуре от -150° до $+350^\circ\text{C}$. При этом, в процессе измерения образец непрерывно находится в вакууме, а скорость деформации может регулироваться от $3,8 \cdot 10^{-3}$ до $2,1 \cdot 10^{-5}$ см/сек.

Измерения $\text{tg}\delta$ в процессе плоскорадиального растяжения проводятся в вакуумной камере с помощью соответствующего измерительного моста или куметра. Заданная температура полимерной пленки обеспечивается сменными термоэлементами. Контроль за температурой осуществляется при помощи электронного автоматического потенциометра типа ЭПР-09Р МЗ.

Управление работой установки осуществляется клавишным переключателем, а плавное изменение скорости растяжки — ЛАТРОм. Здесь можно производить как одноосное, так и плоскорадиальное растяжение полимерных пленок. Для осуществления линейного растяжения полимер закрепляют двумя кулачками, находящимися на одной прямой.

Преимущество данной установки состоит в том, что $\text{tg}\delta$ пленки без изменения положения последней можно измерить непосредственно в процессе деформации практически при любой заданной скорости и температуре в вакууме.

Для измерения частотно-температурного хода полимерных пленок в вакууме была разработана и изготовлена специальная экспериментальная установка.

С целью изучения тех изменений, которые возникают в надмолекулярной структуре при термообработке, нами была разработана и построена специальная камера с автоматическим регулированием температуры. Для наблюдения за образованием надмолекулярной структуры в процессе термообработки нами также разработана и построена установка, которая позволила в процессе нагревания и при любой выдержке при заданной температуре вести наблюдения над образованием и ростом кристаллических образований.

Для измерения толщины пленки в процессе деформации разработан и построен прибор, в основу измерения которого положен резонансный метод. Прибор фиксирует изменение толщины 0,5 мк.

Была также разработана методика кислородного травления пленок ПЭТФ, которая обладает рядом преимуществ по сравнению с другими способами подготовки образцов к наблюдению их структуры.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Третья глава диссертации посвящена изучению влияния термообработки на процессы образования и разрушения обнаруженных нами кристаллических сростков ПЭТФ и установлению корреляции между этими процессами и релаксационными диэлектрическими потерями в полимере.

Термообработка производилась в специальной камере, позволявшей программировать скорость подъема и снижения температуры. Была выбрана скорость нагрева 0,5° в минуту и скорость охлаждения 1° за 1,5 минуты. Температура термообработки выбиралась с таким расчетом, чтобы охватить интервал кристаллизации полимера. Кроме того, учитывались результаты литературных данных, согласно которым в интервале температур 100—140°C у ПЭТФ наблюдается дезориентация аморфных областей, а между 160° и 180°C в этих областях происходит новое упорядочение. При температурах же выше 200°C вследствие плавления кристаллов наблюдается дезориентация кристаллических областей. Соответственно и были выбраны температуры термообработки. Продолжительность выдержки при температуре термообработки во всех случаях — 3 часа.

В исходном состоянии исследуемая пленка (ее толщина 25 мк) обладала высокой кристаллическостью. Так, определенная рентгенографически, она составляла 77%, а по спектрографическим данным — 71%.

Прошедшая отжиг пленка помещалась под объектив поляризационного микроскопа МИН-8, кроме того, с нее снимались угольные реплики, которые затем оттенялись хромом и фотографировались с помощью электронного микроскопа при

увеличении 10000 и 15000 раз. Снимались рентгенограммы пленок (УРС-50и) и спектрограммы (ИКС-14а); определялась плотность (флотационным методом), а также производились измерения $\text{tg}\delta$.

Термообработка ПЭТФ при температурах 100—200°C приводит к образованию кристаллических сrostков. Более высокие температуры термообработки вызывают распад крупных агрегатов на более мелкие образования.

Вплоть до температур, близких к 180°C, т. е. в области наибольшей скорости кристаллизации, определенная рентгенографически степень кристалличности этого полимера при термообработке не только не растет, но даже немного уменьшается. При дальнейшем повышении температуры термообработки она начинает возрастать. Тот же результат дает и инфракрасная спектроскопия. Определенная по полуширине пика на рентгенограмме относительная величина кристаллита до 180° остается практически неизменной, а с 200° довольно быстро растет.

Плотность полимера с повышением температуры термообработки почти непрерывно растет, хотя и с разной скоростью в различных интервалах температур. Наибольшая скорость ее роста — при температурах, превышающих 180°C. Известно, что плотность и кристалличность связаны между собой линейно, и, следовательно, различные методы определения кристалличности приводят к разным результатам.

Причиной указанного противоречия является то обстоятельство, что процесс кристаллизации полимера имеет многоступенчатый характер. В то же время различные методы определения кристалличности дают оценку развития этого процесса на разных уровнях. Естественно, что количественные характеристики развития различных процессов могут не совпадать.

Процесс кристаллизации, как известно, может идти одновременно или разновременно двумя путями: за счет роста числа центров кристаллизации и за счет роста объема имеющих кристаллических областей. Увеличение плотности полимера может обуславливаться как процессами кристаллизации, так и упорядочением в аморфных областях.

Для того, чтобы выяснить, какие процессы играют главную роль в том или ином температурном интервале термообработки ПЭТФ, обратимся к данным диэлектрических измерений. Температурный ход диэлектрических потерь на частоте $2,5 \cdot 10^3$ гц исходной и термообработанных пленок ПЭТФ дает

два максимума. Один — в области низких температур, другой — в области высоких температур. Аналогичная картина получается и на других частотах. Положение максимумов и их высота соответствуют литературным данным.

По мере повышения температуры термообработки положение первого максимума смещается сначала в сторону более низких температур, а когда температура термообработки превышает 180° в сторону высоких температур. Абсолютная величина диэлектрических потерь в этом максимуме с повышением температуры термообработки уменьшается. Поскольку, как известно, низкотемпературный максимум соответствует высокочастотным релаксационным процессам и отвечает за релаксацию полярных групп в аморфных областях, полученный результат говорит об увеличении порядка в аморфных областях.

Второй максимум относится к низкочастотным релаксационным потерям. Он отвечает за релаксационные дипольно-сегментальные потери и связан с кристаллическими участками. Можно представить себе, что дипольно-сегментальные потери, в основном, возникают за счет релаксации сегментов макромолекул вблизи поверхности кристаллических областей, а также в дефектных частях кристаллических областей. Именно по этой причине абсолютная величина дипольно-сегментальных потерь должна зависеть от протяженности границ кристаллических областей или, точнее, от отношения суммарной поверхности кристаллических областей к их объему. Тот факт, что при термообработке до температур ниже 180° эти потери уменьшаются, а выше 180° растут, говорит, очевидно, о том, что в интервале температур $20-180^\circ\text{C}$ отношение суммарной поверхности кристаллических областей к их объему уменьшается, а при более высоких температурах растет. Этого не могло бы быть в том случае, если бы в интервале $20-180^\circ\text{C}$ основным процессом был бы процесс образования новых центров кристаллизации.

Пользуясь известным методом Коул-Коула, были построены круговые диаграммы и найдены параметры распределения времен релаксации. Оказалось, что как для низкотемпературного максимума диэлектрических потерь, так и для высокотемпературного максимума в интервале температур $20-170^\circ$ параметр α растет, а при более высоких температурах — уменьшается.

Процессы образования новых центров кристаллизации, как и всякие процессы, приводящие к уменьшению степени кристалличности среды, должны вызывать увеличение числа наборов времен релаксации, а значит и уменьшение параметра α . Таким образом, в интервале температур 20—170°C мы имеем процессы, приводящие к увеличению однородности структуры исследуемого полимера. Диаграмма Коул-Коула, построенная по низкотемпературным максимумам, показывает, что при повышении температуры термообработки до 180°C набор времен релаксации сужается, откуда следует, что упорядоченность в аморфных областях увеличивается.

Этот результат расходится с данными о том, что в интервале 100—140°C происходит нарушение порядка в аморфных областях ПЭТФ. По нашим данным упорядочение в аморфных областях происходит во всем интервале температур термообработки 100—180°C. При более высоких температурах набор времен релаксации расширяется, порядок в аморфных областях уменьшается. Это может иметь место при кристаллизации из аморфной фазы. Поскольку такое предположение согласуется с результатами других методов, например, с характером зависимости плотности от температуры, то, по-видимому, процесс кристаллизации из аморфной фазы вызывает изменение также и в протекании дипольно-группового процесса релаксации.

Рост α , определенного по низкочастотным релаксационным максимумам, говорит, по-видимому, об увеличении степени порядка в кристаллической фазе за счет слияния мелких кристаллитов друг с другом и крупными кристаллитами, что и дает уменьшение отношения поверхности к объему, а также упорядочение внутри самих кристаллических областей.

Приведенные результаты очень хорошо коррелируют с тем, что дают непосредственные наблюдения в поляризованном свете и с помощью электронного микроскопа.

В области высоких температур термообработки параметр α уменьшается, что соответствует образованию новых центров, кристаллизующихся из аморфной фазы, уменьшению ее однородности и уменьшению размеров сферолитов за счет большой энергии теплового движения.

Применяя теорию абсолютных скоростей реакций к процессу релаксации диполей, получим:

$$n = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (1)$$

Отождествляя время одного поворота диполя π^{-1} со временем релаксации диполя τ , можем написать

$$\frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F}{RT}} = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}} \quad (2)$$

Таким образом, при наличии лишь одного набора времен релаксации, $\ln \tau$ является почти линейной функцией от T^{-1} .

Из (1 и 2) можно найти:

$$\frac{d(\ln \tau)}{d(T^{-1})} = \frac{\Delta H}{R} + T \quad (3)$$

Из (3) легко находится ΔH .

Величина ΔS может быть вычислена как

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T} \quad (4)$$

Строя графики зависимости $\ln f_m$ от обратной температуры при разных температурах термообработки, находим ΔH как тангенс угла наклона соответствующей прямой, а по уравнениям (2) и (4) — соответственно ΔF и ΔS .

Величины ΔF , ΔH и ΔS , вычисленные по прямой 2, характеризуют дипольно-сегментальные потери.

Абсолютное значение активационных характеристик, вычисленных из наклона прямой 1, оказывается типичным для дипольно-групповых потерь, а их постоянство говорит о том, что в данном интервале температур термообработки процессы образования новых кристаллов, по крайней мере, не являются основными. Если бы в данном интервале температур имело место интенсивное кристаллообразование, то термодинамические характеристики должны быстро возрастать.

В интервале температур термообработки 20—180°C наблюдается медленное, слабо выраженное убывание ΔF , ΔH и ΔS . Этот результат дает еще одно подтверждение отсутствия выраженного процесса образования кристаллов в полиэтиленерефталате при его обработке в данном интервале температур. Увеличение температуры термообработки до 210° приводит к возрастанию численных значений активационных величин. Эти величины становятся больше исходных. Мы получаем еще одно доказательство того, что если ПЭТФ термообработывается при температурах, превышающих 200°C, то при этом развивается кристаллизация из аморфной фазы.

С повышением температуры термообработки наименее вероятное время релаксации τ уменьшается. Особенно быстро

его уменьшение имеет место при температурах термообработки, превышающих 180°C . Действительно, в интервале температур $125\text{—}180^{\circ}\text{C}$, т. е. на 55°C , τ уменьшилось примерно в 4 раза, а в интервале температур термообработки $180\text{—}205^{\circ}\text{C}$, т. е. на 25°C , оно уменьшилось в десять раз. Видимо, в этом интервале температур произошли качественные изменения в механизме релаксационных процессов.

Результаты всех методов исследования приводят к выводу о том, что термообработка ПЭТФ при температурах ниже 180°C влечет за собой увеличение степени порядка как в аморфной, так и в кристаллической областях, но не к образованию новых центров кристаллизации. Их образование идет интенсивно только при термообработках, происходящих при более высоких температурах.

Возник вопрос о том, действительно ли кристаллические сrostки, которые в процессе термообработки по мере возрастания температуры растут и усложняются, после достижения определенной термообработки начинают распадаться на более мелкие кристаллические образования и отдельные кристаллы, или же при достаточно высокой температуре образование таких сложных агрегатов просто невозможно из-за большой энергии теплового движения. С целью решения поставленной задачи, пленка ПЭТФ в исходном состоянии была заложена в термостатирующую камеру и термообработывалась непосредственно под микроскопом. Термообработка велась посредством медленного ступенчатого подъема температуры с выдержкой на каждой ступени по 3 часа. В микроскопе замечен рост и усложнение кристаллических агрегатов вплоть до температуры термообработки 200°C . С момента достижения этой температуры наблюдается постепенный распад крупных сrostков, и, наконец, при температурах, превышающих 245°C , в поле зрения микроскопа крупных сrostков не видно вовсе.

До сих пор рассматривались процессы, происходящие при изменении температуры отжига с фиксированной продолжительностью выдержки при заданной температуре. С целью выявления продолжительности термообработки на надмолекулярную структуру пленка ПЭТФ подвергалась длительной термообработке непосредственно под микроскопом. Длительная (до девяти суток) термообработка велась при трех фиксированных температурах: 125 , 180 и 200° , выбор которых диктуется следующими, ранее установленными, фактами. Температура 125°C лежит в той области, где доминируют процессы

упорядочения в обеих фазах и процесс агрегации, но нет кристаллизации из аморфной фазы; 180°C являются пограничной температурой, а 200°C относятся к той области температур, в которой доминирует процесс кристаллизации из аморфной фазы. Характер видимой в микроскоп картины надмолекулярной структуры изучаемой пленки изменяется уже к концу первого часа термообработки. Картина становится более четкой. Наряду с образованиями правильной формы появляются и такие образования, которые могут возникнуть вследствие беспорядочного объединения нескольких более мелких кристаллических образований.

Процесс агрегации кристаллов продолжается в течение первых двух суток после начала термообработки при температуре 180°C . Дальнейшая термообработка при 180°C не дает существенного изменения геометрических размеров видимых образований. Аналогичная картина наблюдалась нами также при температурах 125 и 200°C .

Некоторое увеличение кристалличности и размеров кристаллитов имеет место только при весьма длительной термообработке. Плотность, определенная флотационным методом, при этом непрерывно растет, хотя и с разными скоростями в различных интервалах температур. Плотность пленки ПЭТФ растет тем быстрее, чем выше температура термообработки.

Тангенс угла диэлектрических потерь в течение первых двух суток термообработки при 180°C не изменяется, но начинает уменьшаться при более длительной термообработке.

Видимая в поляризационный микроскоп надмолекулярная структура пленки ПЭТФ в течение первых двух суток изменяется. Эти изменения сводятся к увеличению геометрических размеров кристаллических сростков. Продолжается развитие процесса агрегации. Образуются крупные сложные сростки кристаллов. В дальнейшем этот процесс прекращается. При термообработке, продолжающейся свыше двух суток, размеры указанных сростков не изменяются.

Возможно, что такая вторичная кристаллизация вызвана теми напряжениями, которые возникают в полимере вследствие развития процессов агрегации. При этом растет кристалличность полимера и его плотность. Развитие процесса кристаллизации, естественно, вызывает уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь.

Интересно отметить, что характер изменения $\text{tg}\delta$ в зависимости от продолжительности термообработки также существенно зависит от той температуры, при которой производи-

лась термообработка. При температурах термообработки ниже 180°C в течение 8—10 часов термообработки $\text{tg}\delta$ ПЭТФ остается практически неизменным. Это соответствует очень медленному, слабо выраженному процессу агрегации без кристаллизации. При температурах же термообработки выше 180° увеличение ее продолжительности приводит к заметному снижению $\text{tg}\delta$, как и должно быть при развитии процессов кристаллизации из аморфной фазы.

Если при непродолжительной термообработке при температуре 180°C основными процессами являются процессы агрегации кристаллических образований, упорядочения в аморфных и кристаллических областях, но не процесс образования новых центров кристаллизации, то после двухсуточной термообработки при этой температуре положение меняется. При продолжительной (свыше 2-х суток) термообработке основным кристаллизационным процессом становится процесс образования новых центров кристаллизации.

Интересно отметить, что согласованность в изменении кристалличности, определенной рентгенографически и по плотности, при термообработке продолжительностью свыше 2-х суток, говорит о том, что в этом случае кристаллизационные процессы шли на всех уровнях примерно одинаковым образом.

Исходя из общетермодинамических соображений, нами выведена формула, выражающая зависимость $\text{tg}\delta$ от продолжительности и температуры термообработки:

$$\text{tg}\delta = \text{tg}\delta_0 + \frac{4\pi TV\sqrt{2}}{E^2(\epsilon_0^1 - \epsilon_1^1)} \left\{ \text{cm} \left[1 - (1 - \lambda(\infty)) e^{-\frac{kt^n}{1 - \lambda(\infty)}} - x_0 \right] - (S - S_0) \right\} - 1$$

для $\text{tg}\delta > 0$ (5)

$$\text{tg}\delta = \text{tg}\delta_0 - \frac{4\pi TV\sqrt{2}}{E^2(\epsilon_0^1 - \epsilon_1^1)} \left\{ \text{cm} \left[1 - (1 - \lambda(\infty)) e^{-\frac{kt^n}{1 - \lambda(\infty)}} - x_0 \right] - (S - S_0) \right\} + 1$$

для $\text{tg}\delta < 0$

Из (5) следует, что на изменение $\text{tg}\delta$ при термообработке может влиять любой процесс, вызывающий изменение энтропии, а также кинетики кристаллизации.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ ПЛОСКОРАДИАЛЬНОГО РАСТЯЖЕНИЯ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Четвертая глава диссертации посвящена изучению влияния деформации плоскорадиального растяжения на надмолекулярную структуру и диэлектрические потери ПЭТФ.

Известно, что процессы, связанные с разрушением исходной структуры полимеров, оказывают существенное влияние на характер протекания механических релаксационных процессов и на величину равновесного модуля упругости. Естественно ожидать влияния изменения надмолекулярной структуры и на процессы диэлектрической релаксации, поскольку релаксируют в обоих случаях одни и те же молекулы и группы. В отдельных работах изучалось влияние деформации растяжения на структуру и различные, в том числе и диэлектрические, свойства полимеров и, в частности, полиэтилентерефталата.

В большинстве случаев при этом рассматривалось одноосное растяжение, а ПЭТФ специально аморфизировался, либо имел в исходном состоянии низкую степень кристалличности. Крупных кристаллических агрегатов авторы указанных работ не наблюдали. Представляет интерес сопоставить влияние деформации плоскорадиального растяжения на состояние обнаруженных нами сростков и диэлектрические потери ПЭТФ.

Была построена специальная установка, позволяющая осуществлять плоскорадиальное растяжение пленок в вакууме в широком интервале температур и скоростей с измерением $\text{tg}\delta$ в процессе растяжения. Процессы разрушения крупных кристаллических сростков отчетливо видны уже при деформации порядка 30%. Этим определялась предельная степень растяжения исследуемой пленки, принятая в настоящей работе.

Если такой деформации подвергается пленка, не прошедшая отжига, то в результате деформации изменяется только абсолютная величина, но не положение максимума диэлектрических потерь, $\text{tg}\delta$ при растяжении увеличивается. Определенные рентгенографически кристалличности исходного и растянутого полимера практически одинаковы. Нет существенного изменения и в плотности.

Таблица № 1.

Пленка ПЭТФ	Темпе- ратура растяже- ния t°C	tgδ · 10 ⁴ до растяжения	tgδ · 10 ⁴ после рас- тяжения	η% по рентген. до рас- тяжения	η% по рентген. после рас- тяжения	Плотность $\rho \frac{г}{см^3}$	
						до рас- тяжения	после рас- тяжения
Исходн.	25	171	188	77	76	1,3675	1,3679
125	25	168	157	74	75	1,3770	1,3791
125	165	159	149	76	78	1,3778	1,3796
180	25	158	150	73	75	1,3785	1,3808
180	170	101	92	74	75	1,3791	1,3813
200	25	118	115	75	77	1,3810	1,3820
200	175	96	84	76	78	1,3815	1,3829
205	25	117	113	78	81	1,3872	1,3889
205	175	110	102	79	82	1,3881	1,3894

Все это говорит об отсутствии глубоких структурных изменений в пленке ПЭТФ, растянутой в исходном состоянии при степени растяжения порядка 30%.

Наблюдаемое изменение tgδ в этом случае, в основном, по-видимому, определяется энтропийными процессами.

Определенный по диаграмме Коул-Коула, параметр распределения времен релаксации α при деформации растяжения исходной пленки изменяется: у исходного $\alpha=8^\circ$, а у растянутого $\alpha=13^\circ$. Как для дипольно-группового, так и для дипольно-сегментального движения параметр α после растяжения увеличивается не меньше, чем в 1,5 раза. Увеличение параметра α , как известно, говорит об уменьшении ширины спектра времен релаксации. В данном случае оно может быть связано с энтропийными процессами — процессами ориентации полимерных цепей при растяжении.

Термообработанные пленки ПЭТФ.

Уменьшение численных значений tgδ термообработанных пленок отмечается, как видно из таблицы № 1, для всех температур термообработки в интервале 100—205°C. Это верно также при всех температурах деформации предварительно термообработанных пленок.

Абсолютная величина изменения tgδ при деформации у термообработанных пленок ПЭТФ оказалась значительно меньше, чем у нетермообработанных. Чем выше температура термообработки, тем меньше абсолютная величина изменения tgδ при деформации растяжения.

У исходного ПЭТФ изменение /tgδ/ при деформации растяжения, равной 30%, 14% исходной величины. При таком

же растяжении пленки ПЭТФ, предварительно термообработанной при 125°C, $\text{tg}\delta$ равно 11%. Для температуры термообработки 180° абсолютная величина $\text{tg}\delta$ равна 4% и при температуре термообработки 200—205°C растяжка приводит к уменьшению $\text{tg}\delta$ всего на 2,5%.

Кристалличность, определенная рентгенографически, у термообработанных пленок ПЭТФ при деформации изменяется очень мало — на 2—3%, но в сторону возрастания. Плотность у термообработанных пленок после деформации выше, чем до деформации. Интересно отметить, что при температурах термообработки 125—180°C возрастание плотности несколько выше, чем при более высоких температурах термообработки 200—205°C.

В пленке, прошедшей термообработку, имеют место структурные изменения. Когда деформируется пленка ПЭТФ, прошедшая термообработку, в ней, вероятно, идет не только процесс упорядочения в аморфной и кристаллических фазах, но и процесс кристаллизации из аморфной фазы под действием силового поля. Естественно, что при этом $\text{tg}\delta$ должен уменьшаться. Уменьшение $\text{tg}\delta$ по указанным причинам, очевидно, происходит быстрее и превалирует над его энтропийным ростом. Отсюда результирующее уменьшение $\text{tg}\delta$ при деформации таких пленок. При достаточно больших степенях деформации крупные кристаллические агрегаты начинают разрушаться. При малых деформациях в сродках образуются трещины, которые постепенно расширяются и в конце концов он распадается на ряд осколков. Это позволяет предполагать, что кристаллические агрегаты являются центрами концентрации напряжений в растягиваемой пленке.

Ранее было показано, что процесс агрегации связан с уменьшением диэлектрических потерь. Естественно, что противоположный ему процесс разрушения агрегатов, приводящий к увеличению отношения площади поверхности кристаллитов к их объему, должен вызвать увеличение диэлектрических потерь. У термообработанных пленок деформации, превышающие некоторую величину α , приводят уже не к уменьшению, а к увеличению $\text{tg}\delta$. Для пленок, термообработанных при 125°, $\alpha=8\text{—}10\%$, для пленок, термообработанных при 180°, $\alpha=10\text{—}12\%$, для температуры термообработки 205° — α близко к 6%. По-видимому, при таких деформациях начинается разрушение кристаллических агрегатов, что и приводит к росту $\text{tg}\delta$. В результате абсолютная величина изменения $\text{tg}\delta$ у термообработанных пленок оказывается значитель-

но меньше, чем у нетермообработанных. Скорость деформации на характер зависимости $\lg \delta$ от степени деформации не влияет.

Параметр распределения времен релаксации α при деформации плоскорадиального растяжения термообработанных пленок возрастает (пленка, термообработанная при 180°C в течение 3-х часов, α до растяжения равно 14°, а после растяжения — 17°), но увеличение это значительно меньше, чем для пленок, не проходивших термообработку. В процессе кристаллизации полимеров параметр α уменьшается. Естественно, что при разрушении кристаллических агрегатов эта величина должна расти. Оба указанные процесса в той или иной степени взаимокompенсируют друг друга. Отсюда и уменьшение изменения параметра α при деформации по сравнению с тем, что имеет место для исходной, т. е. нетермообработанной пленки.

Тем же методом, что и выше, были вычислены активационные характеристики пленки ПЭТФ в исходном и деформированном состояниях.

Таблица № 2.

Исходная пленка				Деформированная пленка			
ΔH	ΔF	ΔS	$\tau_{\text{сек}}^{-1}$	ΔH	ΔF	ΔS	$\tau_{\text{сек}}^{-1}$
68	40	64	2,5.10 ⁻⁷	37	29	20	1,5.10 ⁻⁷

Как видно из таблицы 2, деформация плоскорадиального растяжения приводит к резкому уменьшению энтропии, теплосодержания и свободной энергии полимерной пленки.

Выше было показано, что в том случае, когда термообработка приводит к развитию кристаллизации из аморфной фазы (температуры, превышающие 180°), все активационные характеристики возрастают. Соответственно уменьшение численного значения таких характеристик должно говорить о наличии процесса, обратного кристаллизации, процесса разрушения имеющихся в пленке кристаллитов. Микрофотографии, сделанные в поляризованном свете, и электронномикроскопические снимки действительно показывают разрушение кристаллических сrostков в процессе деформации.

Найдено выражение, связывающее величину $\lg \delta$ со степенью деформации, температурой для малых деформаций.

Для линейного растяжения оно имеет вид:

$$\operatorname{tg} \delta_{\text{изм.}} = \operatorname{tg} \delta_0 - \frac{4\pi NKT}{\epsilon^1 E_1 E_2} \left[\alpha_2 E_1 \left(\gamma_2 - \frac{1}{\gamma_2^2} \right) - \alpha_1 E_2 \left(\gamma_1 - \frac{1}{\gamma_1^2} \right) \right]$$

а для плоскорадиального: (6)

$$\operatorname{tg} \delta_{\text{изм.}} = \operatorname{tg} \delta_0 - \frac{2\pi NKT}{\epsilon^1 E_1 E_2} \left[\alpha_2 E_1 \left(4\gamma_2 - \frac{1}{\gamma_2^2} \right) - \alpha_1 E_2 \left(\gamma_1 - \frac{1}{\gamma_1^2} \right) \right]$$

Найдено также изменение теплосодержания при растяжении:

$$\Delta H_{\text{пл. рад}} = \frac{1}{2} (T - 1) NK \left(4\gamma - \frac{1}{\gamma^2} \right) \quad (7)$$

ВЫВОДЫ

Проведенное нами исследование влияния термической обработки и деформации плоскорадиального растяжения на структуру и диэлектрические свойства пленки полиэтилен-терефталата позволяет сделать определенные заключения о тех физических процессах, какие протекают в этом полимере.

Имеется также возможность сопоставления результатов, полученных различными методами, что обеспечивает более объективную оценку полученных результатов и создает определенные возможности для их более углубленной трактовки.

Основные результаты работы можно представить в виде следующих выводов:

1. Показано, что в интервале температур 100—200°C повышение температуры термообработки приводит к росту видимых в микроскоп сростков кристаллов. Определяемая рентгенографически степень кристалличности при этом, вплоть до температуры 180°, уменьшается, а при более высокой температуре возрастает с повышением последней. С той же температуры начинается и рост кристаллитов. При температурах термообработки, превышающих 200°C, кристалличность растет, а образовавшиеся при более низких температурах термообработки крупные сростки распадаются.

2. Показано, что процесс агрегации кристаллов при термообработке при 180°C продолжается только в течение первых двух суток после начала термообработки. Дальнейшая термообработка существенных изменений видимых в микроскоп образований не дает.

Степень кристалличности в течение первых двух суток

термообработки не изменяется, а затем начинает медленно расти за счет кристаллизации из аморфной фазы.

Размеры кристаллитов в процессе термообработки при неизменной температуре в течение первых двух суток не изменяются, а затем начинают расти.

Таким образом, после 48-часовой термообработки при 180°C изменяется характер кристаллизационных процессов в ПЭТФ.

3. Пользуясь методом круговых диаграмм Коул-Коула, показано, что в результате термообработки пленки ПЭТФ изменяется параметр распределения времен релаксации α . С повышением температуры термообработки параметр α увеличивается вплоть до 170°C. При дальнейшем повышении температуры термообработки параметр α уменьшается. Число наборов времен релаксации от температуры термообработки не зависит. Увеличение продолжительности термообработки вплоть до 9 суток не изменяет числа наборов времен релаксации и значение параметра α . Величина наименьшего времени релаксации τ , как показали наши измерения, с повышением температуры термообработки уменьшается. Наибольшая скорость его уменьшения приходится на температуры, превышающие 180°C.

4. Между изменением активационных характеристик ΔF , ΔH и ΔS , вычисленных для дипольно-сегментальных потерь, и температурой термообработки наблюдается корреляция. Характер изменения диэлектрических потерь ПЭТФ в зависимости от термообработки согласуется с результатами структурных исследований. Выведена формула, выражающая зависимость $\lg \delta$ от длительности и температуры термообработки. Она дает качественное совпадение с экспериментом.

5. Показано, что изменение $\lg \delta$ в процессе плоскорадиального растяжения полимерной пленки возможно как за счет энтропийных процессов, так и за счет кристаллизации или рекристаллизации. Выведена формула, выражающая зависимость $\lg \delta$ от степени растяжения за счет энтропийных процессов. Для нетермообработанных пленок в определенном интервале деформаций она дает удовлетворительное качественное совпадение с экспериментом.

6. В процессе плоскорадиального растяжения пленки ПЭТФ при температурах ниже температуры стеклования наблюдали деформацию и разрушение кристаллических сростков, являющихся, по-видимому, центрами концентрации напряжений.

7. Сопоставление результатов диэлектрических измерений со структурными исследованиями позволило сделать определенные заключения о характере протекания структурных изменений в кристаллических полимерах под влиянием термообработки и деформации. Установлен характер корреляции между диэлектрическими релаксационными процессами и изменениями в аморфной и кристаллических областях полимеров.

8. Имеется определенное различие между физическими процессами, протекающими в исследуемом полимере, в том случае, когда растягиваемая пленка находится в исходном состоянии, и теми физическими процессами, которые происходят в предварительно термообработанной пленке. В первом случае главную роль играют процессы энтропийного происхождения. В термообработанной пленке главную роль играет процесс кристаллизации из аморфной фазы под действием силового поля.

9. Скорость деформации в пределах, исследованных в данной работе, существенного влияния ни на процессы структурообразования, ни на диэлектрические характеристики не оказывает.

10. Показано, что обнаруженные нами в пленке полиэтилентерефталата крупные кристаллические сростки, имеющие температуру плавления 245°C , оказывают существенное влияние на протекание релаксационных процессов в этом полимере.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих статьях:

1. Влияние термообработки на надмолекулярную структуру полиэтилентерефталата. Сборник «Термическая обработка полимерных материалов». Цинтихимнефтемаш. Москва. 1966 год. (совместно с Арьевым А. М. и Мерзляковым В. В.).

2. Кислородное травление пленки полиэтилентерефталата. «Механика полимеров», издательство «Зинате». Рига. 1967 год. (совместно с Арьевым А. М.).

3. Изучение изменений надмолекулярной структуры полиэтилентерефталата под влиянием тепловых и механических воздействий. «Полимеры в машиностроении», т. V, издательство Львовского Государственного университета 1968 год. (совместно с Арьевым А. М. и Мерзляковым В. В.).

4. Влияние термической обработки полиэтилентерефталата на его диэлектрические свойства. Сборник научных работ студентов ЛМИ, издательство Львовского Госуниверситета. 1967 год (совместно с Харченко Е. и др.).

5. Влияние длительности выдержки после термообработки на диэлектрические свойства полиэтилентерефталата. Сборник научных работ студентов ЛМИ, издательство Львовского Госуниверситета. 1967 год (совместно с Харченко Е. и др.).

Основные результаты диссертации доложены на:

1. XIV Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям (1964 г. Ленинград);
2. 1-й Украинской межвузовской конференции по применению полимеров в машиностроении (1965 г. Луганск);
3. семинаре-школе обмена передовым опытом по термической обработке полимерных материалов (1965 г. Москва);
4. республиканских семинарах по физике, физико-химии и механике полимеров (1966 г., 1967 г. Киев);
5. семинаре группы лабораторий института высокомолекулярных соединений АН СССР (1967 г. Ленинград);
6. XVI Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям (1967 г. Рига);
7. совещании по релаксационным явлениям в полимерах (1967 г. Москва);
8. заседании кафедры химии электроматериалов и конструирования радиоаппаратуры МЭИС (1967 г. Москва);
9. объединенном заседании кафедр физики СВЧ, радиотехники, электрофизики Днепропетровского Госуниверситета (1968 г.);
10. семинаре лаборатории полимеров кафедры физики твердого тела педагогического института им. В. И. Ленина (1968 г., Москва);
11. научных конференциях профессорско-преподавательского состава ЛМИ (1963 г., 1964 г., 1966 г., 1967 г., 1968 г., Луганск).