

**ИЗСЛЕДВАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА МЕХАНИЧНОТО ВЪЗДЕЙСТВИЕ
ВЪРХУ ПРЕХОДА СЪКЛОВИДНО – ВИСОКОЕЛАСТИЧНО
СЪСТОЯНИЕ В ЧАСТИЧНО КРИСТАЛНИ ПОЛИЕСТЕРНИ ВЛАКНА****INFLUENCE OF THE STRAIN STRESS ON THE GLASS TRANSITION IN
PARTIALLY CRYSTALLINE POLYESTER FILAMENTS****Valentin Velev***Konstantin Preslavsky University,
9712, Shumen, Bulgaria***Rene Androsch***MLU, Halle-Wittenberg,
Center of Engineering Sciences
06217, Merseburg, Germany***Anton Popov***University "Prof. Dr. Assen Zlatarov" - Burgas,,
8000, Burgas, Bulgaria***Lilyana Veleva***Bulgarian Academy of Science,
National Institute of Meteorology and Hydrology
9700, Shumen, Bulgaria***Nina Arhangelova***Konstantin Preslavsky University
9712, Shumen, Bulgaria***Hristo Hristov***Konstantin Preslavsky University
9712, Shumen, Bulgaria***Nikolai Uzunov***Konstantin Preslavsky University
9712, Shumen, Bulgaria***Yordan Denev***University "Prof. Dr. Assen Zlatarov" - Burgas,,
8000, Burgas, Bulgaria***Hans-Joachim Radusch***MLU, Halle-Wittenberg,
Center of Engineering Sciences,
06217, Merseburg, Germany***Abstract**

There are present part of the new experimental results obtained in the frame of a large scale studying of the influence of heat mechanically treatment parameters on the structural development in partially crystalline poly (ethylene terephthalate) (PET) yarns. It is investigated the influence of the strain stress on the filaments glass transition. The samples heat mechanical treatment was realized at isothermal conditions at temperature of 80 °C, close above the fibers glass transition temperature and under applied constant strain stress. The processed fibers were subjected to structural analyses using differential scanning calorimetry (DSC). There is established relationship between the applied strain stress values and the running of samples relaxation transition.

Keywords: poly (ethylene terephthalate), filaments, strain stress, heat - mechanical treatment, differential scanning calorimetry.

ВЪВЕДЕНИЕ

Характерно за полимерните системи е, че в зависимост от температурата те могат да съществуват в състояния с качествено различни физични свойства. Температура-

та на преход между две от тези състояния а именно - съкловидно и високоеластично, известна още като температура на встъкляване (T_g) е важна тяхна характеристика, за определянето на която, както и за изяснява-

не на релаксационния ѝ характер, се прилагат различни физични методи [1-4].

Известно е, че физичните и технологични свойства на анизотропните полимерни системи са в пряка зависимост от надмолекулната структурна организация в ориентирани полимери [5]. Широко разпространен в последните години метод за доразвитие на надмолекулната структурна организация в ориентирани полимерни системи е термомеханичната им модификация (ТММ). В резултат на термомеханична модификация може да се наблюдава промяна на якостта, температурата на кристализация, плътността, модула на еластичност и други характеристики третираните полимери.

Един от вариантите на ТММ прилаган с цел подобряване на деформационно – якостните свойства на полимерни влакна е безразрушителното едноосно ориентационно изтегляне. Тази допълнителна обработка на влакната е придружена от температурно зависимите алтернативни и конкурентни процеси на ориентация на част от сегментите в макромолекулите и същевременно разрушаване на пренатоварените верижни сегменти. Ориентационното изтегляне е предпоставка за усъвършенстване на поддръждането и взаимното разположение на макромолекулните верижни сегменти в полимерната система.

В последните години са публикувани редица статии посветени на изследване влиянието на предварителната ориентация, температурата и приложеното външно механично въздействие, върху структурните промени в ориентирани полимерни системи [6-8].

Резултатите от експерименти с подобен характер са докладвани и в предишни наши работи [9,10]. Основните варианти на провежданото в нашите лаборатории термомеханично модифициране на ориентирани полимерни материали са два:

- с постоянно действащо приложено към пробата механично напрежение на опън;

- ориентационно изтегляне на пробата с постоянна скорост до предварително определена стойност.

Обект на настоящето изследване е едноосно ориентиран частично кристален поли-

етилентерефталат (ПЕТ). ПЕТ е кристализиращ термопластичен полимер притежаващ висока термична устойчивост и добри механични свойства, поради което намира широко практическо приложение основно под формата на влакна и фолии.

Въпреки множеството изследвания на полиетилентерефталат (ПЕТ), въпросът за влиянието на предварителната ориентация и приложеното към пробата механично напрежение на опън, върху протичането на прехода от стъкловидно във вискоеластично състояние известен още като α - преход [11] не е напълно изяснен.

Конкретната цел на термомеханичното модифициране на неизтеглен едноосно ориентиран ПЕТ, бе да се внесе допълнителна яснота относно влиянието на приложеното към пробите напрежение на опън върху протичането на релаксационния α - преход във влакната.

В настоящата работа са представени резултати от експеримент, в който частично кристални ПЕТ влакна, бяха подложени на едновременно топлинно и механично въздействия. Пробите са модифицирани в изотермични условия при температура 80°C и при различни стойности на приложеното към тях напрежение на опън.

ОБРАЗЦИ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ

Изследваните ПЕТ - влакна имат следните основни изходни характеристики:

- скорост на овлажняване $V_l = 2280 \text{ m/min}$;
- брой на единичните влакна в комплексната нишка 32;
- линейна плътност $\rho_l = 48 \text{ dtex}$;
- диаметър на единичното влакно $d = 14,5 \text{ }\mu\text{m}$;
- двойно пречупване $\Delta n \cdot 10^3 = 4,32$;
- степен на кристалност $\alpha = 23,7 \text{ \%}$.

МЕТОДИ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ

Изследваните проби бяха подложени на термомеханично модифициране с помощта на установката за термомеханични обработки на ориентирани полимерни материали [12]. В предварително нагрятата до 80°C

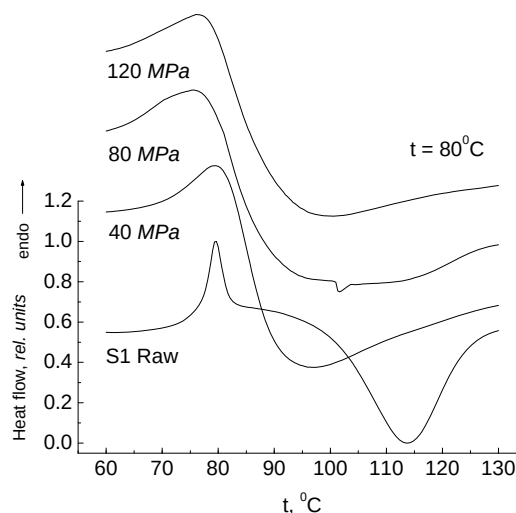
пещ на установката, бе поставен сноп ПЕТ влакна с начална дължина 0,1 m. Едновременно с поставянето на влакната в пещта, към тях бе прилагано напрежение на опън със стойности 40 MPa, 80 MPa и 120 MPa. Комбинираното термомеханично въздействие върху пробите бе с продължителност 120 s. След това приложеното напрежение се сменя и снопа ПЕТ влакна бе охлаждан при стайна температура.

Третираните по описания начин влакна бяха подложени на структурни анализи с използване на диференциален сканиращ калориметър DSC “Mettler Toledo”- 820. Методиката на анализа изисква предварителното хомогенизиране на пробите. За целта, изследваните влакна бяха нарязани на части с дължина по-малка от един милиметър.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

За да се установи ролята на приложеното към пробите напрежение на опън върху протичането на прехода стъкловидно – вискоеластично състояние, известен още като развстъкляване или като α - преход, обработените влакна бяха подложени на структурни анализи с използване на диференциална сканираща калориметрия (ДСК). ДСК термограмите на изследваните проби получени при скорост на нагряване 20 deg/min в температурния интервал от 60°C до 130°C са представени на фиг. 1. На ДСК кривите са отразени някои релаксационни и фазови преходи, а именно: прехода стъкловидно – вискоеластично състояние на системата и “студената” кристализация. От термограмите на Фиг.1 се вижда, че термомеханичното модифициране оказва съществено влияние върху протичането на описаните по-горе структурни промени във влакната.

При необработената проба се наблюдава наличие на ресурс за реорганизация на надмолекулната ѝ структура, както и липса на замразени напрежения в аморфните ѝ области. Доказателство за това са ясно изразените преходи стъкловидно - вискоеластично състояние и “студена” кристализация при тези влакна в сравнение с останалите проби.



Фиг. 1. ДСК термограми на термомеханично модифицирани в изотермични условия ПЕТ влакна. Кривите са отместени по вертикала за яснота.

ДСК кривите на термомеханично модифицираните ПЕТ влакна показват, че нарастването стойностите на приложеното ориентиращо напрежение на опън, води до монотонно изместване към по-ниските температури на процеса на развстъкляване. Освен това се наблюдава понижаване на температурата на протичане, както и намаляване на интензивността на “студената” кристализация.

Термомеханичните обработки бяха реализирани при температура 80°C, малко по-висока от температурата на встъкляване на пробите, определена в друга наша работа на 74°C [13]. Прилагането на ориентиращи опънови напрежения със стойности 40 MPa, 80 MPa и 120 MPa в процеса на термомеханичната модификация на влакната, при тази сравнително ниска температура, близка до температурата на α - прехода, води до замразяване на напрежения във верижните сегменти на макромолекулите, които впоследствие релаксират с поглъщане на енергия при последващо температурно сканиране, в целия нискотемпературен интервал до пълно развстъкляване на полимерната система. От ДСК кривите се вижда също, че при напрежение 120 MPa “студената” кристализация е с най-ниска интензивност. Данните за степента на кристалност получени на базата на резултатите от

ДСК анализите показват, че същата проба обработена под напрежение 120 МРa е с най-висока степен на кристалност $\alpha = 39,4$ %. За сравнение, при приложените нарежения 40 МРa и 80 МРa, степента на кристалност е съответно $\alpha = 34,2$ % и $\alpha = 37,4$ %. Този факт е поредното доказателство за ролята на напрежението на опън в протичането на структурните промени в изследваните ПЕТ влакна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Частично кристални ПЕТ влакна бяха термомеханично модифицирани при температура 80⁰С и при различни стойности на приложеното напрежение на опън;

С помощта на диференциална сканираща калориметрия са изследвани преходите стъкловидно - вискоеластично състояние и “студената” кристализация;

Увеличаването стойностите на приложеното към влакната ориентиращо напрежение, води до:

- монотонно изместване към по-ниските температури на развстъкляването и “студената” кристализация;

- намаляване на интензивността на “студената” кристализация;

- нарастване степента на кристалност на изследванети проби.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Rabek J. F., *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, Toronto, 1980;
- [2] Betchev Ch. D., *Polymer testing*, 14, 163, 1995.
- [3] Факиров С., *Методи на термичен анализ*, София, 1990.
- [4] Selivansky D., *Thermochimica Acta*, 134, 283 - 289, 1988.
- [5] Yoon K. J., Desai P., Abhiraman A. S., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 24, 1665 – 1674, 1986.
- [6] Kattan M., Dargent E., Grenet J., *Polymer*, 43, 1399 – 1405, 2002.
- [7] Sanjay R., Yefeng Yao, Dirk R. Lippits, Gunther W. H. Hohne, Robert Graf, Hans W. Spiess, Piet J. Lemstra, *Macromol. Rapid Commun.*, 30, 826–839, 2009.
- [8] Dupaix R. B., Boyce M. C., *Polymer*, 46, 4827-4838, 2005.
- [9] Velev V., Dimov T., Popov A., Betchev Ch., *J. Theor. Appl. Mech.*, 39, 3, 79–88, 2009.
- [10] Velev V., Betchev Ch., *Thermochimica Acta*, 473, p. 50 – 53, 2008.
- [11] Bershtein V. A., Egorov V. M., *Differential Scanning Calorimetry of Polymers*, Ellis Horwood Ltd, 1994.
- [12] Велев В., *Годишник на ШУ “ЕП. К. Преславски”*, Шумен, т. XVI B1, 136-143, 2006.
- [13] Dimov T, Velev V, Iliev I and D. Betchev Ch *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 9, 2 275 – 77, 2007.