

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1964

УДК 678.01 : 53+678.742

К ВОПРОСУ О БОЛЬШИХ ПЕРИОДАХ В ВОЛОКНАХ ПОЛИПРОПИЛЕНА.

I. ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКИ (ОТЖИГА) НА ВЕЛИЧИНУ БОЛЬШИХ ПЕРИОДОВ

Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Г. С. Маркова, В. А. Каргин

Данная работа является продолжением исследований о природе больших периодов в синтетических кристаллических полимерных волокнах [1, 2]. При помощи рентгенографического метода под большими и малыми углами исследовалось влияние процессов вытяжки и отжига волокон полипропилена на величину больших периодов и на интенсивность малоуглового рефлекса.

В качестве объекта исследования были взяты моноволокна полипропилена из смолы Моплен; диаметр исходных волокон был равен 1,2 м.м. Рентгенографическое исследование проводили по методике, применявшейся ранее [1, 2].

Экспериментальные результаты

1. Влияние ориентации волокон. Волокна полипропилена вытягивали при $\sim 70^\circ$ до различных степеней (500 и 900 %) *. Рентгенограмма исходного волокна полипропилена приведена на рис. 1. Из рентгенограммы видно, что исходное волокно обладает текстурой, отличной от обычной аксиальной текстуры, в которой направление молекулярных цепей (ось с элементарной ячейки) совпадает с осью волокна и является осью текстуры. В последнем случае отражения, соответствующие векторам $H_{h\bar{k}0}$, перпендикулярным оси текстуры, должны лежать на экваторе рентгенограммы. Однако в исходном волокне этого не наблюдалось. В то время как рефлексы 040 и 060 лежали на экваторе, рефлекс 110 проявлялся на рентгенограмме в виде кольца, а рефлекс 130 — в виде дуги, длина которой существенно превышает угловую длину дуг рефлексов типа око.

Геометрический анализ дифракционной картины при помощи обратной решетки показывает, что такую текстуру можно рассматривать как набор аксиальных текстур, оси которых располагаются по всем направлениям в плоскости (a^*c^*) обратной решетки.

Дифракционная кривая интенсивности малоуглового рассеяния (рис. 2) при съемке исходного образца в положении А, когда плоскость первичного пучка перпендикулярна оси волокна, показывает дифракционный максимум, которому соответствует период 190 Å. При съемке образца в положе-

* Образцы волокон были любезно предоставлены Научно-исследовательским институтом синтетических волокон.

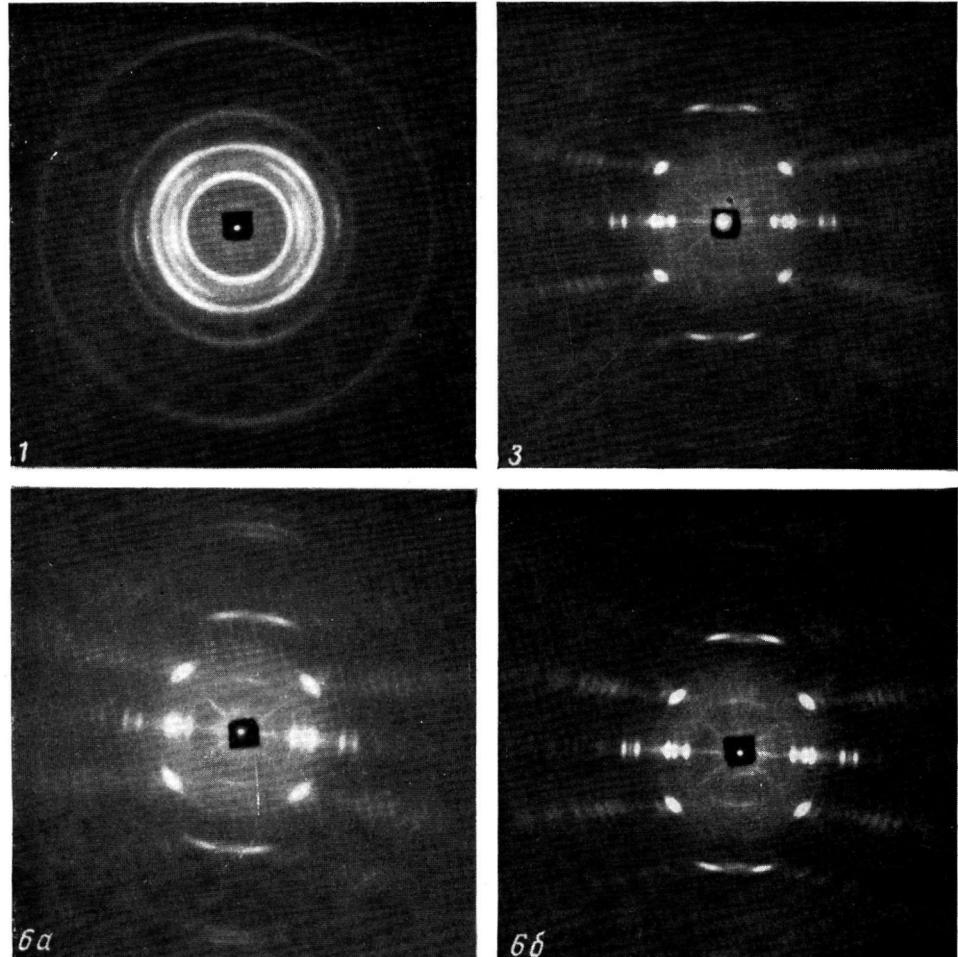


Рис. 1. Рентгенограмма исходного волокна.

Первичный пучок рентгеновских лучей перпендикулярен оси волокна

Рис. 3. Рентгенограмма волокна, вытянутого на 900%.

Рис. 6. Рентгенограммы волокон, вытянутых на 500%.

Первичный пучок перпендикулярен оси волокна; а — рентгенограмма исходного волокна; б — рентгенограмма волокна, отожженного при 167° в течение 2 час. в натянутом состоянии

нии В, отличающимся от положения А поворотом образца на 90° в плоскости, перпендикулярной первичному пучку, наблюдался монотонный спад интенсивности с увеличением угла рассеяния. Таким образом, дифракционные кривые указывают на существование меридианального рефлекса под малыми углами.

При последующей вытяжке исходного волокна до начальной стадии образования шейки наблюдался переход от указанной текстуры к аксиаль-

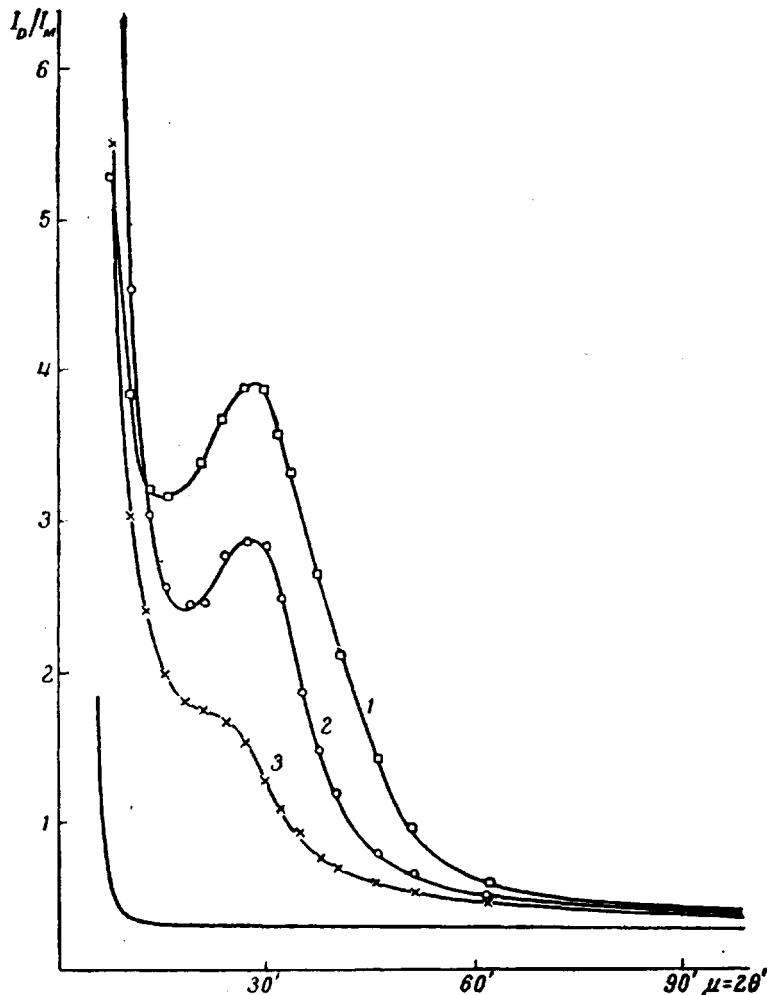


Рис. 2. Зависимость интенсивности и положения дифракционного максимума от степени вытяжки исходного волокна.

Степень вытяжки, %: 1 — 0; 2 — 500; 3 — 900.
На этом рисунке и на следующих сплошной линией обозначен паразитический фон

ной. При вытяжке волокна на 900% происходила почти идеальная ориентация кристаллических областей осью c в направлении вытяжки (рис. 3). Положение малоуглового дифракционного максимума при вытяжке волокон до 500% в пределах ошибки опыта ($\pm 12 \text{ \AA}$) оставалось неизменным (рис. 2), а его интенсивность несколько уменьшалась. При степени вытяжки 900% дифракционный максимум был либо очень слабым, либо практически исчезал.

Влияние термообработки (отжига). Отжиг исходных и вытянутых на 500 и 900% волокон был проведен при различной температуре в течение 2 час. в свободном и натянутом состояниях.

Установлено, что характер изменения величины большого периода в зависимости от температуры отжига одинаков как для исходных, так и для вытянутых до 500% волокон. Так, после отжига при 140–150° величина большого периода изменялась мало (~ 30 –40%) по сравнению с ее значением в исходных волокнах. При температуре выше 165° (т. е. вблизи температуры плавления полимера) увеличение большого периода было очень резким (в 2–2,5 раза по сравнению с его значением в исходных волокнах). Отжиг сопровождался также значительным увеличением интенсивности малоуглового рефлекса. Изменение положения меридианаль-

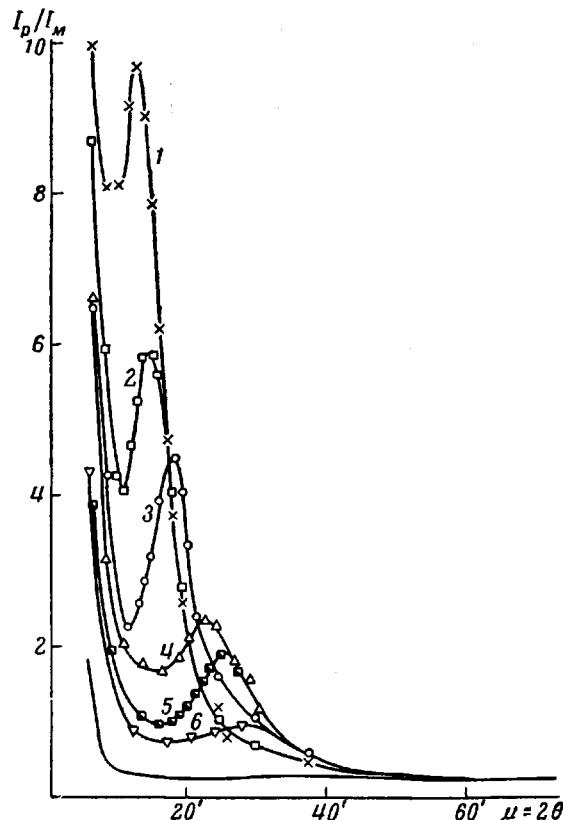


Рис. 4. Дифракционные кривые для волокна, вытянутого на 500% и отожженного в течение 2 час. при различных температурах в свободном состоянии

1 – 165°; 2 – 161°; 3 – 150°; 4 – 140°; 5 – 130°; 6 – 100°

ного рефлекса и его интенсивности в зависимости от температуры отжига для вытянутых на 500% волокон, находившихся при прогреве в свободном состоянии, показано на рис. 4.

На рис. 5, а и б представлены графики зависимости величины большого периода от температуры отжига для исходных и вытянутых на 500% волокон. Как видно из рис. 5, б, большой период в волокнах, вытянутых на 500%, возрастает более резко после отжига в натянутом состоянии, чем после отжига в свободном состоянии. Так, большой период в волокнах, отжигавшихся при 165° в натянутом состоянии, был равен 250 Å, а при 167° он возрастал до 422 Å.

На рис. 6, а и б приведены рентгенограммы волокон, вытянутых на 500% до и после отжига в натянутом состоянии при 167°. Из рентгенограммы видно, что при отжиге происходит значительное улучшение трехмер-

ной упорядоченности в кристаллических областях, причем ориентация последних не ухудшается. При таком режиме отжига волокно несколько увеличивается в длину (на 2–3%). Таким образом, при отжиге волокна, вытянутого на 500% при 167°, наблюдалось увеличение длины волокна, резкое увеличение его кристалличности (прежде всего в смысле улучшения трехмерного порядка в кристаллических областях) и возрастание большого периода. После отжига этого же волокна в свободном состоянии при 165° происходила его усадка. В этом случае также обнаружено значительное возрастание трехмерной упорядоченности в кристаллических обла-

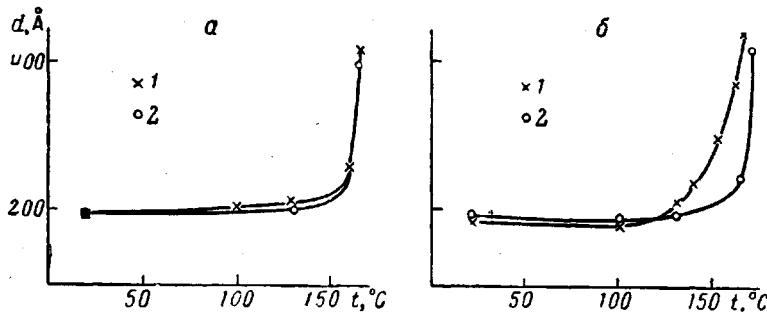


Рис. 5. Зависимость величины большого периода от температуры отжига: а — для исходного волокна, находящегося в свободном и натянутом состояниях:

1 — в свободном состоянии; 2 — в натянутом состоянии
б — в свободном и натянутом состояниях для волокна, вытянутого на 500%:
1 — в натянутом состоянии; 2 — в свободном состоянии

стях, но в отличие от предыдущего случая, происходит рассеяние текстуры. Большой период после отжига увеличился до 440 Å.

При отжиге исходного волокна при температурах, вплоть до температуры плавления, исходная текстура сохранялась без изменений. Кристалличность возрастала вместе с ростом большого периода. Малоугловой рефлекс все время оставался на меридиане рентгенограммы.

Весьма интересным является характер малоуглового рассеяния для волокон, вытянутых на 900%. После отжига этих волокон в натянутом состоянии при всех температурах, вплоть до температуры плавления, малоугловой рефлекс либо не был обнаружен, либо был очень слабым. После отжига в свободном состоянии появлялся дифракционный максимум; при 130° его интенсивность была еще довольно слабой и возрастала по мере повышения температуры отжига. Величина большого периода также росла с повышением температуры отжига и достигала 500 Å после термообработки при 165°.

Для выяснения влияния продолжительности отжига на величину большого периода волокна, вытянутые на 500%, подвергали отжигу в течение 2 и 6 час. при 130° в свободном состоянии. Кривые интенсивности малоуглового рассеяния для обоих образцов практически совпали.

Следует отметить, что ни в одном из исследуемых образцов экваториальные рефлексы под малыми углами не были обнаружены.

Обсуждение результатов

Рассмотрим вначале связь между большим периодом и ориентацией кристаллитов в образце. Величина большого периода при вытяжке исходного волокна полипропилена не меняется, но интенсивность малоуглового

рефлекса становится меньше. В волокнах, вытянутых на 900 %, большой период проявляется очень слабо, либо отсутствует и появляется лишь после отжига волокон в свободном состоянии. Единственная причина, за счет которой мы можем отнести исчезновение большого периода, в данном случае состоит в исключительно высокой степени ориентации кристаллических областей. Этот факт является весьма неожиданным и, насколько нам известно, пока не наблюдался при исследовании полимеров.

Основной причиной роста большого периода при отжиге волокон является улучшение трехмерного порядка в кристаллических областях (и, может быть, рост их размеров). В зависимости от условий, при которых происходили отжиг и кристаллизация, образец сокращался или удлинялся. Соответственно сокращение образца вызывает ухудшение текстуры, а удлинение образца, по крайней мере, не ухудшает текстуру. В любом случае для дальнейшей кристаллизации и увеличения большого периода, очевидно, необходимо создать условия, облегчающие подвижность сегментов молекулярной цепи. Поэтому резкое увеличение большого периода и повышение кристалличности происходило лишь вблизи температуры плавления.

Что касается изменения характера текстуры и дисперсии ориентаций кристаллических областей, то они не меняют величины большого периода, если эти факторы не связаны с изменением кристалличности образца.

Относительно наиболее интересного вопроса о происхождении большого периода пока можно высказать лишь некоторые соображения. В этой связи изложенные выше результаты исследования мы попытаемся сопоставить с результатами по исследованию монокристаллов полиэтилена, описанными в работе [3].

Установленная в этой работе зависимость величины большого периода от температуры отжига кристаллов полиэтилена качественно очень хорошо согласуется с аналогичной зависимостью, найденной нами для волокон полипропилена. Полученные результаты были связаны авторами с увеличением размера складки, происходящим при переукладке цепей.

Допуская существование цепей складчатой конформации в волокнах и принимая предположение авторов относительно возможности увеличения размера складки, мы допускаем, что при отжиге волокон вблизи температуры плавления, когда подвижность молекулярных цепей или их сегментов высока, может происходить переукладка цепей с увеличением размера складки.

Увеличение размера складки должно приводить, с одной стороны, к увеличению большого периода и, с другой стороны, к улучшению кристалличности, так как при этом уменьшается количество перегибов цепи, которые содержат, по-видимому, наибольшее количество дефектов.

В заключение заметим, что вообще увеличение большого периода происходит в том случае, когда тем или иным способом увеличивается подвижность молекулярных цепей. Это увеличение подвижности может создаваться либо прогревом образца, либо набуханием полимера в различных средах [2].

Выводы

1. В исходном полипропиленовом волокне найден большой период, равный 190 Å.
2. Установлена зависимость величины большого периода для полипропиленового волокна от степени вытяжки и температуры отжига. При этом обнаружено, что в пределах ошибки опыта величина большого периода не зависит от степени вытяжки. При больших степенях вытяжки (900 %) малоугловой рефлекс исчезает.

3. Увеличение большого периода связано прежде всего с кристаллизацией волокна и происходит вблизи температуры плавления.

4. Величина большого периода не зависит от типа текстуры.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
29 I 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Х. Разиков, Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 760, 1963.
2. Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 1171, 1963.
3. W. O. Statton, P. H. Geil, J. Appl. Polymer Sci., 3, 357, 1960.

LARGE PERIODS IN POLYPROPYLENE FIBERS

I. EFFECT OF ORIENTATION AND THERMAL TREATMENT (ANNEALING) ON THE SIZE OF THE LARGE PERIODS

Yu. A. Zubov, D. Ya. Tsvankin, G. S. Markova, V. A. Kargin

Summary

The changes in the large period and in the low angle reflex intensities of polypropylene fibers have been investigated in relation to the degree of stretch and the annealing temperature. Large stretching (900%) has been shown to considerably lower the intensity of the low angle reflex. During annealing of the fiber the large period sharply increases near the melting point, the increase always being associated with improvement in the three-dimensional ordering of the crystalline regions. Suggestions regarding the nature of the large period in polypropylene fibers have been made.