

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1965

Том VII

№ 12

УДК 678.01 : 53+678.742

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНОВОГО
ВОЛОКНА

Ю. Д. Андриченко, Т. В. Дружинина, Ю. А. Зубов,
А. А. Конкин, Д. Я. Цванкин

Физико-механические свойства ориентированных полимеров связаны не только с химическим строением молекулярной цепи, но и со структурой самого материала. Изменяя структуру полимера, можно широко изменять свойства материала в нужном направлении.

Под структурой полимеров обычно понимают комплекс характеристик, которые могут быть получены методом рентгенографии, спектроскопии и др. Для кристаллических полимеров внутренняя структура кристаллических областей — кристаллитов — весьма стабильна и за некоторыми исключениями не меняется в процессе самых различных обработок. Поэтому в последнее время большое внимание уделяется изучению более крупных образований, которые относят к надмолекулярной структуре. Такими надмолекулярными или точнее — надкристаллическими образованиями в ориентированном кристаллическом волокне являются фибриллы. Большое число рентгеновских и электронномикроскопических снимков свидетельствует о том, что фибриллы в большинстве синтетических волокон состоят из областей различной электронной плотности, т. е. из кристаллических и аморфных участков, чередующихся вдоль оси фибриллы. Доказательством существования структурной неоднородности вдоль фибриллы является так называемый большой период, который обнаруживается на малоугловых рентгеновских снимках, полученных с ориентированных волокон.

В связи с тем, что наиболее четко изменение структуры и механических свойств полимеров при различных обработках проявляется у высокоориентированных систем, для исследования было взято полиэтиленовое волокно. Целью настоящей работы являлось установление связи между структурой и механическими свойствами полиэтиленового волокна. При изучении изменений в структуре кристаллических полимеров особый интерес представляют данные об ориентации и размерах кристаллических и аморфных областей, которые характеризуют внутреннюю структуру полимерной фибриллы. Поэтому структуру исследовали методом рентгенографии в больших и малых углах. Определяли также двойное лучепреломление и плотность волокон. Изменения структуры и свойств полиэтиленового волокна исследовали в зависимости от степени вытяжки.

Условия эксперимента и обработка результатов

Волокна были получены из линейного полиэтилена формованием из расплава при скорости 35 м/мин. Для исследования применяли полиэтиленовое волокно различной степени вытяжки, которую осуществляли при 110° в среде жидкого теплоносителя. Степень вытяжки варьировали от 270 до 1900%. Усадку волокна определя-

ли при 90° в течение 40 мин. Результаты механических испытаний волокон приведены на рис. 1, 2.

Все рентгеновские измерения проводили на медном излучении с фильтром. Измерение ориентации кристаллитов производили на ионизационном аппарате УРС-50И. Счетчик устанавливали на рефлекс 110 и далее при неподвижном счетчике производили вращение образца вокруг первичного пучка. При этом на самописце записывали распределение интенсивности по азимуту (рис. 3). Полуширину этого распределения (ширина на половине высоты, в градусах) принимали за характеристику дисперсии осей c , т. е. за величину ориентации кристаллитов и макромолекул в образце. Для изучения ориентации измеряли также двойное лучепреломление. Величину двойного лучепреломления (Δn) определяли компенсационным способом при помощи поворотного кальцитового компенсатора КПК (Берека). Данные по измерению ориентации в процессе вытяжки приведены в табл. 1.

Для изучения больших периодов вначале были получены рентгенограммы в камере с двумя точечными диафрагмами. Расстояние образец — пленка составляло 260 мм. На всех рентгенограммах вытянутых волокон имелся один штрих на первой слоевой линии. Распределение интенсивности вдоль меридиана малоугловой текстурорентгенограммы было изучено при помощи камеры с коллиматором Кратки. Регистрацию излучения проводили ионизационным способом. Полуширину первичного пучка составляла $\sim 1.7^\circ$. Измерения производили начиная с $10-15'$. Кривые распределения интенсивности (без

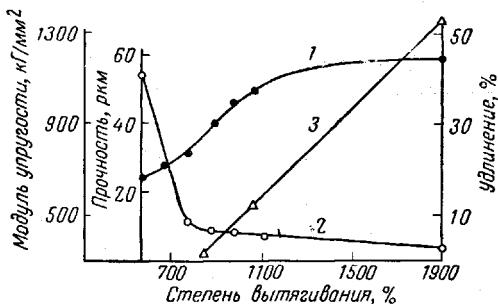


Рис. 1. Зависимость механических свойств полиэтиленового волокна от степени вытяжки:
1 — прочность; 2 — удлинение; 3 — модуль упругости

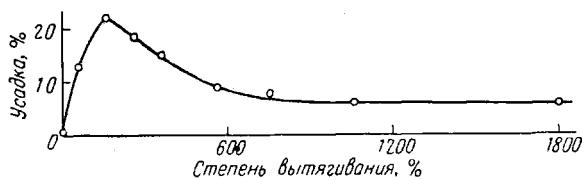


Рис. 2. Зависимость усадки волокна от степени вытяжки

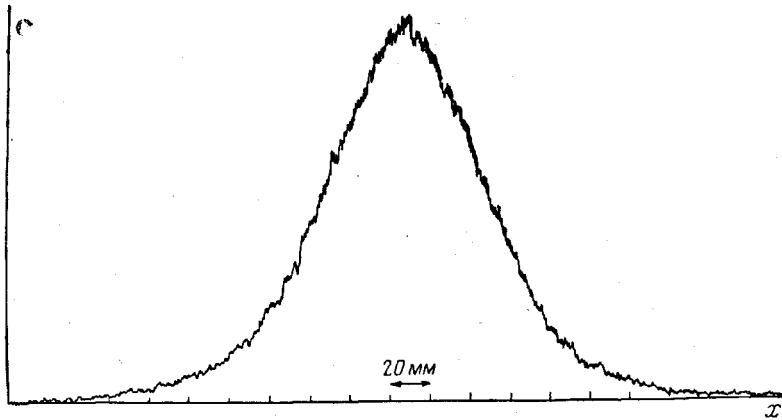


Рис. 3. Азимутальное распределение интенсивности рефлекса 110. Волокно вытянуто на 1070%. Масштаб по оси X — $1^\circ = 15,5$ мм

фона) приведены на рис. 4, б. Обработку данных по распределению интенсивности малоуглового рассеяния проводили по разработанной ранее схеме [1]. Расчеты основаны на определенной модели полимерной фибриллы. Предполагается, что вдоль фибриллы кристаллиты распределены статистически беспорядочно. Экспериментальные данные, необходимые для расчетов структурных характеристик, сводились к

определению положения центра максимума и его полуширины на кривых интенсивности. Для этого максимум отделяли от фона, как это показано на рис. 4, а, б. Расчет приводит непосредственно к получению величин a , e и c , где a и e — средние размеры соответственно кристаллита и аморфного промежутка, а $c = a + e$ — величина большого периода вдоль фибриллы. При изучении неориентированных систем появляется ряд дополнительных трудностей при получении значений a и e , поэтому для невытянутого полиэтиленового волокна они не определялись.

Таблица 1
Изменение ориентации кристаллитов в зависимости от степени вытяжки

Степень вытяжки, %	Двойное лучепреломление	Рентген (градусы)
0	0,0030	0
270	0,0037	45
770	0,0511	7
1070	0,0549	7
1900	--	7

но, что по мере увеличения степени вытяжки интенсивность максимума, после отделения от фона определяли относительное изменение плотности.

Степень кристалличности, вычисленная по данным плотности волокна (K_2), определяли по формуле:

$$K_2 = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} \cdot 100,$$

где ρ — плотность волокна, ρ_a — плотность аморфных участков, ρ_k — плотность кристаллитов. При расчете принимали $\rho_k = 1,00 \text{ г/см}^3$, $\rho_a = 0,855 \text{ г/см}^3$ [2]. Фактически плотность внутри кристаллитов за счет нарушения порядка может быть меньше.

Поэтому основной интерес представляет не абсолютная величина K_2 , а ее изменение при вытяжке волокна. Плотность образцов определяли методом градиентных труб в смеси метанол — вода. Полученные величины c , a , e , K_1 , ρ_k — ρ_a , ρ и K_2 приведены в табл. 2.

Обсуждение результатов

Структурные изменения в процессе вытяжки полимерных материалов довольно сильно сказываются на механических свойствах. Рассмотрим изменение механических свойств полиэтиленовых волокон в зависимости от степени вытяжки. Как видно из рис. 1, наиболее резкое изменение прочности и удлинения волокна происходит при его вытяжке примерно на 800—1000%. Прочность волокна возрастает почти вдвое, удлинение падает до 7%. При увеличении степени вытяжки до 1900% относительное изменение этих показателей невелико. Усадка волокна в основном изменяется, если степень вытяжки его не превышает 800%. В дальнейшем она остается постоянной, равной 5—6%. Обращает на себя внимание изменение модуля упругости волокон. Модуль упругости непрерывно возрастает при вытяжке. При максимальной достигнутой степени вытяжки волокна (1900%) он становится равным 1350 кГ/мм^2 , т. е. примерно в 2,5 раза больше, чем у волокна, вытянутого на 1000%.

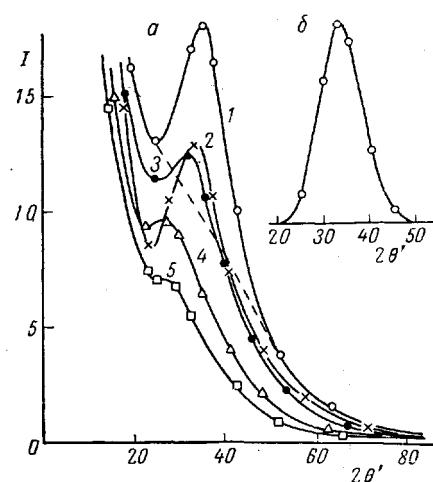


Рис. 4. а — Распределение интенсивности вдоль меридиана малоугловых текстуррентгенограммы при различных степенях вытяжки волокна (1 — волокно вытянуто на 270, 2 — 770, 3 — 1070, 4 — 1680, 5 — 1900%); б — максимум, отделенный от фона, для кривой 1. Интенсивность выражена в произвольных единицах

Как показывают рентгеновские данные, в исходном волокне отсутствует ориентация кристаллитов. Волокно обладает изотропной структурой и его рентгенограмма состоит из дебаевских колец. При вытяжке образуется обычная текстура c , в которой оси макромолекул параллельны оси текстуры. Увеличение степени вытяжки приводит к уменьшению дисперсии осей с кристаллитов около оси текстуры. После вытяжки на 270% волокно еще мало ориентировано. Однако вытяжка волокна на ~800%

Таблица 2

Влияние степени вытяжки на изменения структурных характеристик полиэтиленового волокна

Степень вытяжки, %	Большой период c , Å	Размер кристаллита a , Å	Размер аморфного промежутка e , Å	K_1 , %	$\rho_K - \rho_a$	ρ_r , г/см ³	K_2 , %
0	220	—	—	—	—	0,9435	61
270	173	120	53	69	10	0,9448	61,5
770	182	130	52	71	8	0,9452	62
1070	185	139	46	75	4	0,9563	70
1680	205	160	45	78	3	—	—
1900	212	165	47	78	2	0,9589	72

приводит к почти полной ориентации и дальнейшее увеличение степени вытяжки не изменяет дисперсии кристаллитов около оси текстуры. Данные по двойному лучепреломлению в общем согласуются с рентгеновскими. В отличие от рентгеновских данных, величина $\Delta\rho$ непрерывно возрастает при вытяжке волокна. Эти различия, вероятно, могут быть объяснены тем, что величина двойного лучепреломления зависит не только от ориентации элементов структуры, но и от кристалличности.

Величина большого периода (табл. 2) в основном изменяется на первых стадиях вытяжки (до 270%). Увеличение степени вытяжки, особенно до 1000%, мало влияет на величину c . Кристалличность волокна и $\Delta\rho$ заметно изменяются при более высоких вытяжках. При этом кристалличность растет от 70 до 78%, а разность плотностей уменьшается примерно в 4–5 раз. Плотность волокна непрерывно возрастает при вытяжке. Однако наиболее резкое изменение наблюдается при увеличении степени вытяжки от 770 до 1070%.

Следовательно, структурные изменения, происходящие при вытяжке полиэтиленового волокна, можно разделить на две стадии. На первой стадии, при вытяжке волокна до 800%, вначале происходит рекристаллизация, затем постепенная ориентация кристаллитов вдоль оси волокна. Признаком рекристаллизации является главным образом уменьшение большого периода от 220 до 173 Å. Процесс ориентации, при котором фибриллы, очевидно, почти полностью выпрямляются, сопровождается небольшим увеличением размеров кристаллитов и аморфных областей таким же образом, как и при отжиге волокна [3]. Плотность при этом почти не меняется.

На второй стадии, при вытяжке волокна более чем на 800%, ориентация фибрил и кристаллитов не изменяется, а происходят только «внутрифибриллярные» структурные изменения. Это проявляется в основном в увеличении размеров кристаллитов и, следовательно, в росте степени кристалличности. Повышение плотности волокна, по-видимому, связано с уплотнением аморфных областей. Это приводит к уменьшению величины $\Delta\rho$, уменьшению интенсивности и практически к исчезновению большого периода у максимально вытянутых волокон. Значительное падение интенсивности и величины $\Delta\rho$ при небольшом изменении плотности волокон подтверждает, что и в случае, когда интенсивность большого периода

велика, разница $\rho_k - \rho_a$ сравнительно мала. Однако нельзя отрицать возможности уменьшения плотности кристаллитов при очень сильной вытяжке образцов, что также могло уменьшить величину $\Delta\rho$. В любом случае, резкое ослабление интенсивности большого периода при высокой степени вытяжки волокна показывает, что получаются однородные, хорошо ориентированные фибриллы [4].

Сопоставление полученных результатов показывает, что изменение механических свойств волокон при вытяжке связано с изменениями структуры полимера. Поскольку прочность в основном возрастает при вытяжке волокна на 800—1000 %, то, очевидно, ее изменение связано с процессами, происходящими на обеих стадиях структурных превращений. Следовательно, на прочность влияют как ориентация кристаллитов, так и увеличение степени кристалличности. Дальнейшая вытяжка волокна, приводящая к ослаблению большого периода и получению однородных по плотности фибрилл, очень мало сказывается на прочности, но вызывает резкое увеличение модуля упругости. Это еще раз показывает, что обратимая деформация волокон непосредственно связана с процессами, происходящими внутри фибрилл.

Усадка волокна определяется энергией межмолекулярного взаимодействия. На первой стадии вытяжки (от 60 до 700 %), когда имеется возможность значительного изменения плотности упаковки кристаллитов, наблюдается резкое изменение усадки. Увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия в процессе ориентации приводит к тому, что усадка остается постоянной величиной. Это также указывает на образование в волокне относительно стабильной структуры.

В заключение следует отметить, что рентгеновские данные о кристалличности (K_1) удовлетворительно согласуются с величинами k_2 , что подтверждает реальность той схемы строения фибриллы, которая была положена в основу расчетов при вычислении a , e , c , K_1 .

Выводы

1. Исследовано влияние степени вытяжки полиэтиленового волокна на структурные превращения и механические свойства.

2. При вытяжке на 800 % происходит почти полная ориентация кристаллитов. Большой период при вытяжке волокна вначале уменьшается, а затем растет до 212 Å. Возрастают также плотность и кристалличность. При большой степени вытяжки в волокне образуются практически однородные фибриллы.

3. Прочность зависит как от ориентации кристаллитов, так и от степени кристалличности. Модуль упругости зависит в основном от структурной однородности полимерного материала.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

26 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Я. Цвянкин, Высокомолек. соед., 6, 2078, 2083, 1964.
- R. L. Miller, L. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 55, 643, 1961.
- Ю. А. Зубов, Д. Я. Цвянкин, Высокомолек. соед., 7, 1848, 1965.
- Ю. А. Зубов, Д. Я. Цвянкин, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 406, 1964.

STUDING OF STRUCTURE AND PROPERTIES
OF POLYETHYLENE FIBER

*Yu. D. Andrichenko, T. V. Drudzinina, Yu. A. Zubov,
A. A. Konkin, D. Ya. Tsvankin*

S u m m a r y

The changes of polyethylene fiber structure and properties were studied in dependence with the degree of stretching. The fibers were formed from linear polyethylene. The degree of stretching varied from 270 to 1900%. For these fibers the mechanical properties and some of the structural characteristics were determined.

The crystals orientation is completed at 800% stretching and then it is not changed. The large period firstly decreases from 200 Å to 173 Å and than grows to 212 Å. At high degrees of stretching the intensity of the large period is greatly reduced which is apparently related to the forming of homogeneous fibrillas. At stretching the fiber the crystallinity as determined with the aid of large period and density data increases. The growth of fiber strength is connected with the crystallites orientation as well as with the degree of crystallinity increase. The elastic modulus sharply grows with the increase of large period. Obviously its value depends on the homogeneity of polymer fibrillas.
