

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 5

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОПЛАСТИФИКАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН

*Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, А. Г. Повещенко,
С. Я. Френкель, А. Я. Сорокин*

Ориентированные аморфно-кристаллические полимеры, согласно современным представлениям об их надмолекулярной структуре, состоят из более или менее регулярно чередующихся вдоль оси ориентации кристаллических и аморфных участков. Эта периодичность в чередовании кристаллических и аморфных областей (так называемая большая периодичность) приводит к появлению рефлекса на малоугловых рентгенограммах, положение которого простым соотношением связано с величиной периода:

$$D\phi = n\lambda, \quad (1)$$

где D — величина большого периода, ϕ — угол, при котором наблюдается максимум интенсивности малоуглового рефлекса, n — порядок отражения, λ — длина волны применяемого рентгеновского излучения. Изменения надмолекулярной структуры при получении ориентированных полимерных систем в результате их растяжения при температурах, близких к температуре плавления, до сих пор исследованы явно недостаточно. Достоверно установлено лишь, что с ростом степени термопластификационной вытяжки, как правило, наблюдается улучшение ориентации и рост прочности систем (волокон или пленок).

Цель настоящей работы — изучение формирования и изменения надмолекулярной структуры при образовании ориентированных волокон из поливинилового спирта (ПВС). ПВС как объект исследования интересен тем, что, в отличие от всех других кристаллических полимеров, в ориентированных волокнах и пленках этого полимера большая периодичность иногда хорошо наблюдается, а иногда отсутствует. В работе [1] обнаружено уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса при увеличении термопластификационной вытяжки волокон, однако не было дано убедительной интерпретации этого факта. Хотя волокна, изученные в данной работе, формировали иным способом, мы повторили [2, 3] эти интересные опыты и с помощью целого ряда дополнительных измерений и исследований, предпринятых в настоящей работе, попытались предложить возможные объяснения наблюдаемых явлений.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Волокна формировали на лабораторном микростенде [4] из 18%-ного водного раствора ПВС в ацетоновую ванну (первый этап), а затем подвергали некоторому растяжению на воздухе (второй этап). Далее волокна проходили стадии термопластификационной вытяжки при температурах, близких к температуре плавления полимера (третий этап). Некоторые характеристики полученных волокон приведены в таблице.

К статье Б. М. Гинзбурга и др. с стр. 1191

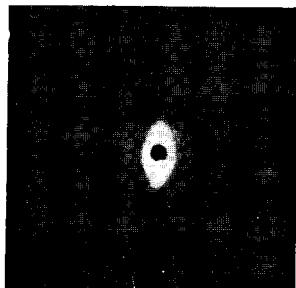


Рис. 1. Малоугловая рентгенограмма волокна из ПВС (степень вытяжки — 0%; ось волокна вертикальна; расстояние образец — пленка — 100 мкм)

На первых двух этапах мы исходили из технологических условий, обеспечивающих достаточно высокую прочность волокон и меняли только степень вытяжки на третьем этапе от нуля (т. е. волокно проходило через обогреваемую шахту без изменения своей длины) до 280%. При этом следует подчеркнуть три обстоятельства.

1. Поскольку длина обогреваемого участка шахты, в которой происходило рас-tяжение волокон, оставалась постоянной, то при изменении степени вытяжки изменилась и скорость вытяжки. Поэтому степень вытяжки является лишь условно вы-

Некоторые характеристики свойств и структуры исследованных волокон из ПВС

	Степень вытяжки, %	0	60	100	160	220	280
	характеристика	1	2	3	4	5	6
1	Метрический номер волокна, m/e	235	360	435	570	730	780
2	Прочность при растяжении (200°), kG/mm^2	38	51	73	86	95	99
3	Начальный модуль упругости (20°), kG/mm^2	600	900	110	1350	1450	1500
4	Поперечный размер кристаллитов, $l_k, \text{\AA}$	80	80	70	80	60	50
5	Продольный размер кристаллитов *, $h_k, \text{\AA}$	105	105	105	105	—	—
6	Полуширина меридионального рефлекса, $\Delta\phi$ ($20=40^\circ$), угловые град.	1,7	1,7	1,7	1,6	1,5	1,4
7	Продольный размер аморфных «внутрифибрillлярных» участков *, $h^a, \text{\AA}$	27	28	29	38	—	—
8	Большой период ($h_a + h_k$), \AA	132	133	134	143	—	—
9	Большой период (по ф-ле 1), \AA	126	126	126	136	—	—
10	Полуширина малогоуглового рефлекса (по радиусу), q , угловые мин.	5	5,3	4,8	5,6	—	—
11	Интенсивности дифракционного фона под углом $2\theta=20'$, $\text{им}^2/\text{сек}$	19	18	17	14,5	10	5,5
12	Степень дефектности кристаллитов, $\Delta d/d, \%$	1	2	1	2	2	2
13	Положение рефлекса (200), град. и мин.	$22^\circ 50'$	$22^\circ 45'$	$22^\circ 40'$	$22^\circ 30'$	$22^\circ 30'$	$22^\circ 30'$
14	Положение рефлекса (101) и (101), град. и мин.	$19^\circ 40'$ $20^\circ 10'$	$19^\circ 40'$ $19^\circ 40'$				
15	Среднеквадратичное отклонение осей кристаллитов от оси волокна, угловые град. $\sqrt{\bar{\varphi}^2}$	5,4	4,8	4,1	3,6	3,1	3,0

* Эти величины определены из малоугловых измерений по методу Цванкина [6].

банным параметром, качественно характеризующим изменения режима получения волокон.

2. Волокна с различной степенью термопластификационной вытяжки — это различные волокна, полученные в различных технологических режимах. Нельзя, например, считать, что волокно со степенью вытяжки 160% — это волокно со степенью вытяжки 100%, дополнительно вытянутое до результирующей степени вытяжки 160%.

Общим для этих образцов является лишь исходное волокно (после первых двух этапов). Иными словами, степень термопластификационной вытяжки каждый раз является некоторой характеристикой процесса кристаллизации в ориентирующем внешнем поле.

3. Полученные волокна во всем интервале вытяжки от 0 до 280% являются высокоориентированными (вследствие ориентации на первых этапах их приготовления). Это обстоятельство существенно, так как в указанном интервале вытяжек не происходит качественного изменения малоугловых рентгенограмм: уже для невытянутых волокон наблюдаются только четкие штриховые рефлексы на первой слоевой линии (рис. 1, см вклейку к стр. 1185), а по мере возрастания степени вытяжки уменьшается их интенсивность.

Методика измерений и расчетов. Все рентгеновские исследования выполнены с помощью одной установки УРС-50И (CuK_α -излучение, Ni-фильтр), в дополнение к которой был изготовлен целый ряд приставок, позволяющих проводить исследования под малыми углами, измерения степени ориентации кристаллитов, а также проводить съемку и измерения под большими углами. Конкретные геометрические условия измерений описаны ранее [5].

Поперечный размер кристаллитов с учетом искажений кристаллической решетки определяли из уравнений типа:

$$(\Delta\varphi)^2 = (\Delta\varphi_{разм})^2 + (\Delta\varphi_{иск})^2, \quad (2)$$

которые составляли для рефлексов (100) и (200), где $\Delta\phi$ — экспериментально определяемая ширина радиального распределения рефлекса на полуспаде его интенсивности (с поправкой на ширину первичного пучка); $\Delta\phi_{разм} = 0,92 / l_k \cos \theta_m$; $\Delta\phi_{иск} = -4 \operatorname{tg} \theta_m \cdot \Delta d / d$; l_k — эффективный поперечный размер кристаллита; θ_m — половина угла, при котором наблюдается максимум интенсивности рефлекса; λ — длина волны; $\Delta d/d$ — «степень дефектности» кристаллической решетки (относительное изменение межплоскостных расстояний).

Оценку продольных размеров кристаллитов проводили по методу, предложенному Цванкиным [6]. Кроме того, определяли ширину радиального распределения интенсивности меридионального рефлекса, расположенного под углом $2\theta = 40^\circ$.

Для «нулевой» степени вытяжки (а также для волокна, отожженного в свободном состоянии) рефлексы 101 и 101 разрешаются на дифрактограммах, что свидетельствует, как показал Банн [7], о моноклинной элементарной ячейке. Однако уже для степеней вытяжки 60% и более рефлексы 101 и 101 сливаются друг с другом, что может быть связано с изменением угла γ между осьми a и c и переходом решетки из моноклинной в ромбическую. Отметим, что Муни, в отличие от Банна, считает ячейку кристаллитов ПВС псевдоромбической [7]. Несмотря на указанные изменения при вытяжке ввиду незначительного различия между $\sin 91^\circ 42'$ и $\sin 90^\circ$, при определении объема элементарной ячейки кристаллитов ПВС полагали, что постоянная решетки b и угол γ остаются неизмененными при любых степенях вытяжки и равны соответственно 2,52 Å и 91°42' [7]. Значение постоянных решетки a и c определяли по положениям экваториальных рефлексов 001, 100, 200, 101 и 101. Исходя из объема элементарной ячейки, вычисляли плотность кристаллитов.

В качестве характеристики ориентации кристаллитов использовали среднеквадратичный угол отклонения осей кристаллитов от оси волокна $\bar{\gamma}_{\varphi^2}$ [8]:

$$V_{\varphi^2} = \beta_{1/2} / 0,83, \quad (3)$$

где $\beta_{1/2}$ — полуширина азимутального распределения интенсивности экваториального рефлекса 101.

Результаты и их обсуждение

С ростом степени термопластификационной вытяжки интенсивность малоуглового рефлекса уменьшается, а при некоторых вытяжках рефлекс вообще исчезает (рис. 2). Одновременно наблюдается рост прочности волокон и улучшение их ориентации (таблица, п.п. 2, 15).

Для модели (рис. 3) интенсивность малоуглового рефлекса пропорциональна поперечным размерам кристаллита и зависит от отношения продольного размера кристаллита к величине большого периода и от квадрата разности плотностей кристаллических и аморфных участков:

$$I \sim l_k \cdot \sin^2 \left(\pi \frac{h_k}{D} \right) (\rho_k - \rho_a)^2, \quad (4)$$

Рис. 3. Модель строения ориентированного полимера, для которой справедлива формула (4):

1 — кристаллит; 2 — аморфная область

где I — интегральная интенсивность малоуглового рефлекса, а ρ_k и ρ_a — соответственно плотности кристаллических и аморфных участков.

Эта модель строения ориентированных полимеров является довольно грубой, однако ее использование оправдывается по следующим соображениям. Во-первых, рассчитанное пространственное распределение интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных такой моделью, качественно имеет

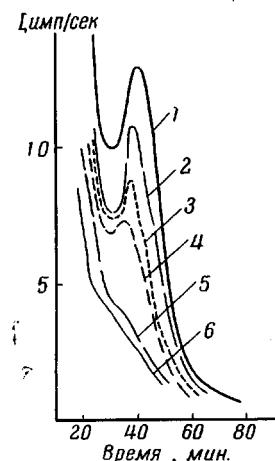
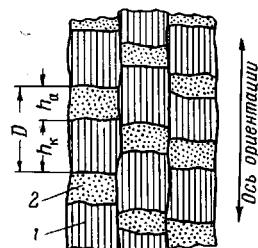


Рис. 2. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для волокон из ПВС с различной степенью вытяжки:

1 — 0; 2 — 60; 3 — 100; 4 — 160; 5 — 220; 6 — 280%



такой же вид, что и экспериментально наблюдаемое распределение интенсивности. Во-вторых, такой же вид имеет картина рассеяния света от более реальной оптической модели (рис. 4). Однако преимуществом принятой нами модели является возможность проведения сравнительно несложного расчета, позволяющего количественно связать характеристики картины рассеяния с параметрами надмолекулярной структуры (формула 4) [10].

Из широкоугловых измерений следует, что поперечный размер кристаллитов (таблица, п. 4) не меняется в пределах погрешности резуль-

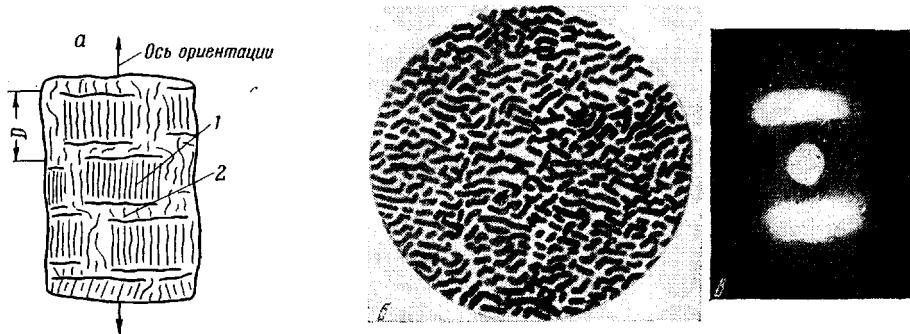


Рис. 4. Различные типы моделей ориентированных полимеров:

a — вилонизмененная модель рис. 3 (1 — кристаллит, 2 — аморфная область); *b* — оптическая модель, соответствующая рис. 4, *a*; *c* — картина фраунгофера дифракции света от модели, изображенной на рис. 4, *b*.

татов измерений, и лишь при самых высоких вытяжках, когда рефлекс уже исчез, видна тенденция к его уменьшению.

Ширина радиального распределения интенсивности меридионального рефлекса не меняется с ростом вытяжки (таблица, п. 6) и лишь при самых больших вытяжках, но опять-таки уже после исчезновения малоуглового рефлекса, слегка уменьшается. Эта полуширина непосредственно связана с продольным размером кристаллитов. Продольные размеры кристаллитов, оцененные методом Цванкина по результатам малоугловых измерений, также остаются почти неизменными (таблица, п. 5).

Принимая во внимание, что величина большого периода остается практически постоянной вне зависимости от степени (таблица, п.п. 8, 9), можно сделать вывод, что и второй сомножитель в формуле (4) сильно не меняется.

Остается третий сомножитель — квадрат разности плотностей. Плотность кристаллитов может меняться двояким образом: 1) могут изменяться параметры и объем элементарной ячейки, что должно приводить к изменениям положений широкоугловых рефлексов; 2) может увеличиваться степень дефектности кристаллической решетки. Положение основных рефлексов в интервале всех вытяжек меняется весьма незначительно, но небольшие смещения все же наблюдаются (таблица, п.п. 13, 14). Плотность кристаллитов при этом уменьшается, но не более, чем на 1%. В то же время разность плотностей кристаллических и аморфных участков в ПВС, по данным Сакурада, составляет 5,65%, а по данным работы [11], — 6,15%.

Степень дефектности кристаллов, определяемая по изменению ширины двух порядков (100) и (200) одного и того же отражения также остается неизменной и не превышает 1—2%.

Остается еще одна причина, кроме изменения ρ_a , по которой, может происходить уменьшение высоты пика, но не интегральной интенсивности малоуглового рефлекса. Определяемая величина большого периода является статистически средней величиной, и расширение распределения по величинам больших периодов может привести к уменьшению пика. Однако одновременно при этом должно наблюдаться уширение рефлекса и

возрастание интенсивности вне рефлекса. Измерения показывают, что ширина рефлексов почти не меняется, а интенсивность дифракционного фона не только не возрастает, но значительно падает (таблица, п.п. 10, 11 и рис. 2). Следовательно в качестве основной причины следует признать рост плотности аморфных участков.

Для подтверждения этого вывода необходимы, однако, более надежные измерения продольных размеров кристаллитов с учетом искажений решетки, хотя бы по двум порядкам отражения одного и того же рефлекса. Это возможно проделать, например, на капроне, на рентгенограммах которого имеются четкие меридиональные рефлексы.

Согласно модели Хоземана — Бонара, принимаемой сейчас большинством исследователей, часть молекул, образующих кристаллиты, складывается на их границе и возвращается обратно в кристаллит, а другая часть проходит в смежные кристаллиты (так называемые «проходные» молекулы), причем именно эта часть молекул ответственна за прочность, деформируемость и другие механические свойства системы.

Полученный нами результат — увеличение плотности аморфных участков, — согласно модели Хоземана — Бонара, означает рост числа проходных цепей за счет уменьшения числа складывающихся цепей (рис. 5), так как естественно полагать, что с ростом степени вытяжки одновременно происходит улучшение ориентации аморфных участков. Косвенно об этом можно судить также по улучшению ориентации кристаллитов (таблица, п. 15).

Следует подчеркнуть, что речь идет только об увеличении плотности тех аморфных участков, которые, чередуясь с кристаллическими, приводят к появлению малоуглового рефлекса. На основании полученных результатов еще нельзя судить об изменении плотности «межфибриллярных» аморфных участков (рис. 4, а). Измерения интегральной плотности волокон с различной степенью вытяжки (интегральная плотность волокон увеличивается с ростом вытяжки) не могут дать существенно новой информации, так как относятся к изменениям плотности аморфных участков обоих типов.

Эффект уменьшения интенсивности малоуглового рефлекса при увеличении степени вытяжки наблюдался не только для ПВС [1—3]. В систематическом и подробном исследовании волокон из полиэтилена [12] установлена та же закономерность. В работе [13] было обнаружено резкое снижение интенсивности рефлекса для сильно вытянутого волокна из полипропилена.

Наконец, аналогичные явления наблюдались нами на волокнах из полиэтилентерефталата * (рис. 6). Волокна с различной степенью вытяжки получали из исходного волокна с метрическим номером 48 путем растяжения на воздухе при 180° , а затем дополнительно прогревали в изометрическом режиме при 180° в течение 1 часа. Таким образом, для таких распространенных полимеров, как полистилен, полипропилен, поливиниловый спирт и полиэтилентерефталат, эффект бессспорно наблюдается (полное исчезновение рефлекса обнаружено только для ПВС [2—3]). По-видимому, нет никаких принципиальных затруднений для его обнаружения и на других кристаллизующихся полимерах с гибкими цепями. Однако этот вывод не распространяется на полимеры с жесткими цепями, не способными к складыванию, так как на рентгенограммах этих полимеров малоугловой рефлекс может вообще отсутствовать.

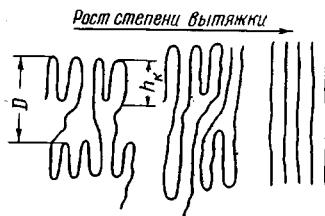


Рис. 5. Схематическое изображение структурных изменений в полимере при увеличении степени вытяжки (на основе модели Хоземана — Бонара)

* Авторы благодарны В. Г. Тиранову за предоставление образцов.

Ослабление малоуглового рефлекса при увеличении степени вытяжки сопровождается не только ростом прочности и начального модуля упругости, но и чисто внешними изменениями образцов в местах их разрушения при растяжении. Для волокон с небольшой степенью вытяжки поверхность разрушения является гладкой, тогда как для волокон со степенью вытяжки более 200% в результате разрушения происходит расщепление волокна на целый ряд более тонких волоконец. Возможно, что при исчезновении малоуглового рефлекса «внутрифибриллярные» аморфные участки сильно упрочняются, и разрушение происходит по «межфибриллярным» цепям, что внешне и проявляется в расщеплении волокон.

Исчезновения малоуглового рефлекса можно, очевидно, добиться не только с помощью термопластикационной вытяжки, но и другими путями: кристаллизацией при температурах, близких к температуре плавления полимера [14], кристаллизацией под давлением [15], полимеризацией монокристаллов мономеров [16] и т. д. Во всех указанных работах исчезновение малоуглового рефлекса связывается с отсутствием регулярного складывания макромолекул, а вопрос о складывании и соотношении числа складывающихся и проходных молекул имеет первостепенное значение, особенно для понимания структурно-механических корреляций и свойств ориентированных полимерных систем.

Рис. 6. Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для волокон из полистилентерефталата

Степень вытяжки:
1 — 310; 2 — 330; 3 — 350;
4 — 420; 5 — 450%

Вопрос же о том, что означает полное исчезновение малоуглового рефлекса со структурной точки зрения при увеличении степени термопластикационной вытяжки и установление взаимосвязи этого эффекта с изменениями механических свойств волокон, является предметом дальнейших исследований.

Выводы

Показано, что с ростом степени термопластикационной вытяжки предварительно ориентированных волокон из поливинилового спирта происходит постепенное уменьшение максимума интенсивности рассеянных рентгеновских лучей под малыми углами вплоть до его полного исчезновения. Измерения других структурных параметров (радиального распределения интенсивности экваториальных и меридиональных широкоградусовых рефлексов, ширины малоуглового рефлекса, дифракционного фона вблизи малых углов рассеяния и т. д.) позволяют сделать вывод, что увеличение степени термопластикационной вытяжки приводит к росту плотности аморфных участков, входящих в большие периоды.

По крайней мере, еще для трех полимеров (полиэтилен, полипропилен, полистилентерефталат) наблюдается уменьшение интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса при увеличении степени вытяжки. По-видимому, нет никаких принципиальных затруднений для обнаружения подобного эффекта и для других аморфно-кристаллических полимеров с гибкими цепями.

Институт
высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Mochizuki, J. Chem. Japan, 81, 44, 1960.
2. Б. М. Гинзбург, А. Я. Сорокин, В. И. Рабинович, Л. А. Лайус, Е. Б. Миловская, С. Я. Френкель, Тезисы XII научной конференции Ин-та высокомолекулярных соединений, изд-во «Наука», 1965, стр. 47.
3. Б. М. Гинзбург, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., 8, 1234, 1966.
4. А. Я. Сорокин, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Хим. волокна, 1965, № 2, 2.
5. Б. И. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Л. А. Лайус, Н. А. Адрова, Высокомолек. соед., 8, 278, 1966.
6. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2083, 1964.
7. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, изд-во «Химия», 1965, стр. 451.
8. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 5, 2185, 1963.
9. R. Bonart, R. Noseman, Makromolek. Chem., 39, 105, 1960.
10. А. А. Ястребинский, Диссертация, 1965.
11. R. P. Wells, Textile Res. Journal, 1960, № 9, 668.
12. Ю. Д. Андрichenko, Т. В. Дружинина, Ю. А. Зубов, А. А. Конкин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 2127, 1965.
13. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 406, 1964.
14. S. S. Pollock, W. A. Robinson, R. Chiang, P. J. Flory, J. Appl. Phys., 33, 237, 1962.
15. T. Arakawa, B. Wunderlich, International Symposium on Makromolekular Chemistry, Prague, 1965, Preprint 42.
16. А. И. Слуцкер, А. Е. Громов, В. С. Пшежецкий, Физика твердого тела, 6, 456, 1964.

EFFECT OF THERMOPLASTICIZING DRAWING ON SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLYMER FIBERS

*B. M. Ginsburg, Sh. Tuichiev, A. G. Poveshchenko, S. Ya. Frenkel,
A. Ya. Sorokin*

Summary

Fibers of polyvinylalcohol and polyethyleneterephthalate with different degree of thermoplasticizing elongation are studied by means of wide and low angle X-ray diffraction. On the basis of the data obtained and literature data on other polymers (polyethylene, polypropylene) considerations about change of supermolecular structure of oriented fibers at growth of degree of thermoplasticizing elongation are discussed.
