

УДК 541.6:678.674:539.37/38

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Ж. Г. Василенко, Н. В. Михайлов, В. А. Берестнев

Свойства полимерных материалов в большой степени определяются их надмолекулярной организацией. Одним из основных технологических приемов, определяющих надмолекулярную структуру волокна, является ориентационная вытяжка.

Как известно, многими исследователями ориентационная вытяжка рассматривалась ранее с точки зрения изменения молекулярной упорядоченности полимера: увеличения молекулярной ориентации, изменения симметрии кристаллической ячейки, увеличения степени кристалличности [1]. Особенности технологического режима ориентационной вытяжки (в частности высокие скорости деформирования) и специфика геометрической формы объекта не позволяют полностью перенести представления, основанные на изучении морфологии пленок и блоков полимеров в ходе их деформации [2] в область ориентационной вытяжки волокон.

Изучение информации о структурных надмолекулярных перестройках, происходящих при вытяжке волокна, позволяет конкретизировать представления о механизме ориентационной вытяжки и выяснить, какие из структурных элементов полимера перемещаются и претерпевают качественные изменения в процессе деформации, формируя структуру волокна с определенным комплексом механических свойств.

На примере моноволокна из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) мы изучали электронно-микроскопическим методом морфологию неориентированного волокна и ее изменения на различных стадиях ориентационной вытяжки.

Объектом исследования служили моноволокна, сформованные при температуре расплава 275° и температуре отверждающей жидкости (воды) — 95°. Исходные аморфные волокна были подвергнуты ориентационной вытяжке при температуре вблизи температуры стеклования (T_c) — 70° и выше T_c — 100° и скорости вытяжки 60 м/мин. Рассматривали моноволокна, вытянутые в 2, 3, 4 и 5 раз. Препараторы для электронной микроскопии готовили путем репликации сколов моноволокон по описанной ранее методике [3].

Электронно-микроскопические микрофотографии реплик со сколов исходного неориентированного волокна представлены на рис. 1, а, б. На микрофотографиях видны четко выраженные макроскопические асимметричные слои (рис. 1, а), имеющие размер 2—5 мк, связанные, очевидно, с неоднородностью затвердевания волокна из расплава. Пакеты таких макрослоев могут быть расположены в любом направлении по отношению к оси волокна. Появление в неориентированном волокне макроэлементов, по форме похожих на заполненные пустоты размером 0,5—2 мк, можно, вероятно, отнести за счет некоторых технологических нарушений, например локальных перегревов, которые могут привести к газовыделению. В результате заполнения образующихся пустот неполностью остывшей массой окружающего вещества формируются указанные структурные не-

однородности. На рис. 1, б представлена увеличенная часть одного из макролоев, подобных слоям рис. 1, а. Как видно, реплика отражает слабо выраженную неоднородность полимера. На микрофотографии можно обнаружить первичные надмолекулярные агрегаты асимметричной формы. Размеры этих агрегатов составляют 200—1000 Å. Вследствие релаксационных процессов, протекающих при остывании сформованного волокна, такие агрегаты частично глобулизованы.

Можно предположить, что слабо выраженная неоднородность волокна, аморфного по фазовому состоянию, определяется структурной предысторией расплава полимера. Кроме первичных надмолекулярных агрегатов на сколе волокна обнаруживаются сферолиты размером 1000—5000 Å (рис. 1, в). Размер фибрилл, содержащихся в сферолитах, 100—200 Å. Грубый подсчет объемной доли сферолитов, сделанный по снимкам в предположении, что сферолиты трехмерны, дает величину 1—5 %. По данным работ [4, 5] кинетика охлаждения волокна такова, что появление мелких сферолитов в волокне, сформованном при 95°, представляется ожидаемым явлением. Поскольку доля и размеры сферолитов в моноволокне невелики, то их наличие не противоречит данным рентгеновского анализа, определяющего аморфное строение полимера в волокне. Рассмотренная морфология неориентированного волокна определяет волокно, выходящее из фильры, как структурно-неоднородное на макроскопическом уровне, состоящее из макроскопических слоев размером 1—5 мк со слабо выраженным первичными надмолекулярными агрегатами размером 200—1000 Å и с редкими вкраплениями мелких сферолитов.

Переходя к описанию структуры вытянутых волокон, необходимо отметить, что мы изучали волокна, вытянутые вблизи и выше T_c ПЭТФ, с целью выявления различий в структурных перестройках, происходящих при ориентации волокна, поскольку именно в этой температурной области можно ожидать существенных изменений механизма деформации.

Ориентационную вытяжку для изученных кратностей можно разделить на две стадии независимо от температуры вытягивания. Первая стадия охватывает вытяжки до трехкратных, а вторая — от трех- до пятикратных вытяжек. Такое раздельное рассмотрение связано с различием в морфологии, которое обнаруживают волокна, вытянутые в два и три раза, и волокна с высокими степенями вытяжек, характеризующиеся микрофибриллярной структурой.

Микрофотографии реплик со сколов моноволокна, вытянутого в два и три раза при 70 и 100°, представлены на рис. 1, в — г. Основным морфологическим элементом, составляющим структуру волокна, являются первичные фибрillоподобные образования с внутренней глобулизацией, поперечные размеры которых составляют 200—1000 Å, а продольные очень неоднородны и изменяются от 500 Å до 1 мк. Хорошо заметно преимущественное расположение этих элементов вдоль оси волокна. Описываемые фибрillоподобные элементы увеличивают степень асимметрии при увеличении степени вытяжки с тенденцией к увеличению поперечных размеров. Рентгенограммы волокон указывают на очень слабое увеличение молекуллярной ориентации волокон, вытянутых в два раза, и на заметную анизотропность волокон, вытянутых в три раза. Сферолиты волокон, вытянутых в два раза, не только не разрушаются, но иногда сохраняют свою сферическую форму (рис. 1, д), что указывает на то, что степень деформации их очень низка. То же самое можно сказать и о сферолитах волокон, вытянутых в три раза.

Другие характерные особенности волокна, вытянутого в два и три раза, полностью соответствуют особенностям неориентированного волокна. Это уже упоминавшиеся неоднородности размером несколько микрон, возникшие как результат неоднородного затвердевания расплава. Можно заметить, что в ходе вытяжки сохраняются и становятся более заметными макро-неоднородности, расположенные вдоль оси деформации. Заметного изме-

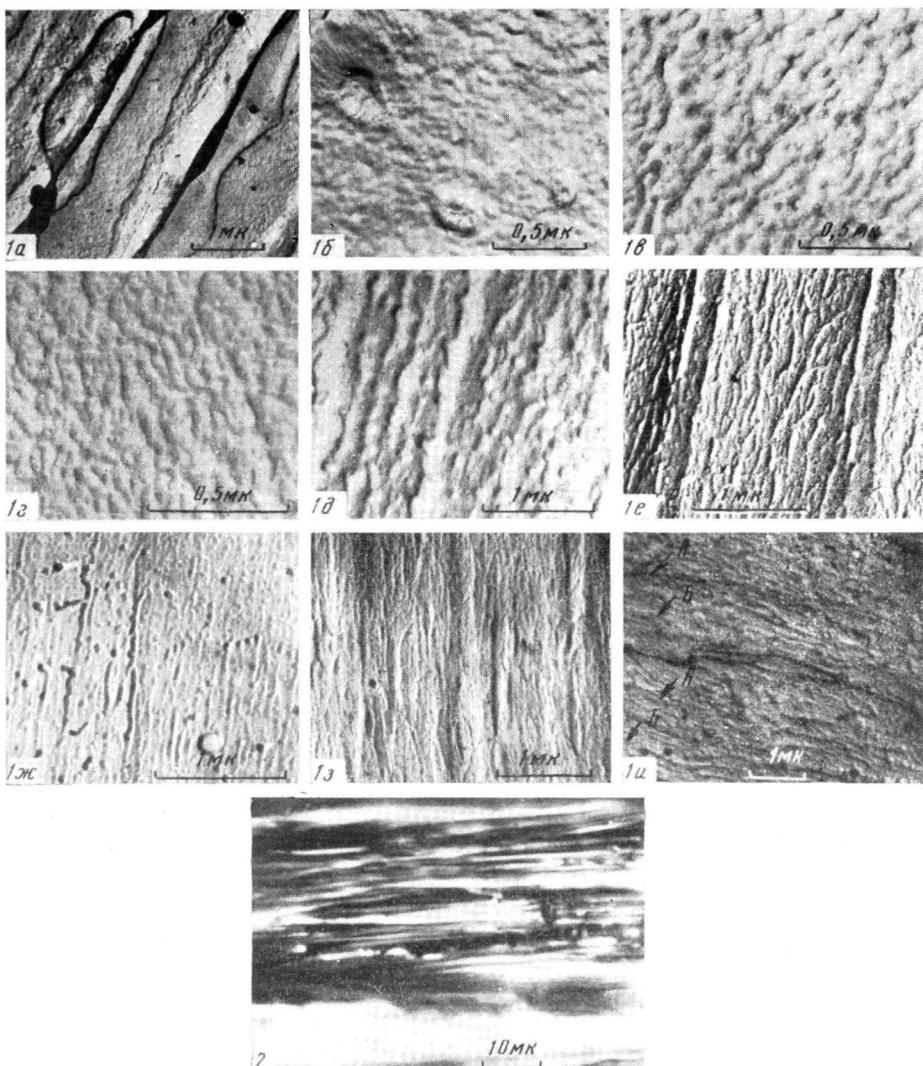


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии реплики ПЭТФ: а, б — скол неориентированного моноволокна; в — скол моноволокна, вытянутого в два ряда при 70°; г — то же, в три ряда при 100°; д — то же, в четыре ряда при 70°; е — то же, при 100°; ж — то же, в пять рядов при 70°; з — то же, при 100°; и — скол волокна, вытянутого приблизительно в три ряда при 0°, А — неориентированные участки; Б — микротяжи

Рис. 2. Вид скола ориентированного волокна в оптическом микроскопе

К статье О. А. Никитиной и др., к стр. 1514

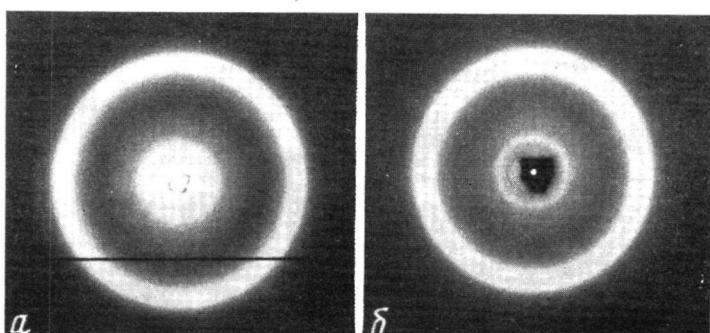


Рис. 5. Рентгенограммы пленки найлон-11, закаленной (а) и отожженной при 140° 48 час. (б)

нения макрослоев (несколько микрон) при переходе от неориентированного волокна к ориентированному не наблюдается.

Изменения молекулярной ориентации на этой стадии вытяжки, как показывают рентгенограммы, невелики. По-видимому, описанная стадия вытяжки не приводит к большим изменениям прочностных характеристик волокон, вытянутых в два и три раза, по сравнению с неориентированным волокном, как это отмечалось в работах [6, 7].

Основываясь на изменениях морфологии волокна, мы полагаем, что на первой стадии ориентированной вытяжки происходит сращивание первичных глобулизированных структурных элементов неориентированного волокна, их деформация и изменение упорядоченного расположения так, что это ведет к образованию фибрillлярных элементов. Процессы структурных перестроек почти не затрагивают имеющихся в образце сферолитов. На уровне макроструктуры волокна радикальных перестроек не происходит.

Для волокон, вытянутых в четыре раза (рис. 1, *д, е*), характерно дальнейшее формирование фибрillлярных образований типа макрофибрill, хорошо заметных на рис. 1, *е*, внутри которых расположены микрофибрillлярные элементы. Надо отметить, что макрофибрillы имеют на сколах выпуклый характер, что указывает на то, что в сечении они круглые или эллипсоидальные. Кроме того, характер упаковки микрофибрill в макрофибрill неодинаков. Внутри макрофибрillы микрофибрillлярность выражена отчетливее, микрофибрillы кажутся более независимыми друг от друга, тогда как на краях макрофибрillы междуфибрillлярное вещество присутствует в большем количестве, ориентация отдельных микрофибрill вдоль оси волокна совершениее, чем для микрофибрill, расположенных в центре макрофибрillы. Сферолиты или их остатки на этой стадии вытяжки не обнаружены.

На представленных репликах со сколов видно, что микрофибрillы волокон, вытянутых вблизи T_c и выше T_c , различны. Для температуры вытяжки 70° (рис. 1, *е*) характерны микрофибрillы с внутренней глобулизацией («бусовидные»), тогда как микрофибрillы волокон, вытянутых при 100° (рис. 1, *е*), лучше ориентированы и почти не обнаруживают бусовидности. Размер поперечника микрофибрill для обеих температур вытяжки лежит в диапазоне 300—500 Å. Рентгенограммы этих волокон указывают на значительное увеличение молекулярной ориентации на этой стадии вытяжки.

Вытянутые в пять раз волокна показывают дальнейшее оформление макрофибрillлярной структуры, которая легко обнаруживается даже в оптическом микроскопе. Размеры макрофибрill, видимых в оптическом микроскопе, соответствуют размерам макрофибрill, обнаруживаемым на репликах со сколов (рис. 1, *ж, з* и рис. 2). Внутри макрофибрill отчетливо выражена микрофибрillлярность с высокой осевой ориентацией микрофибрill. Для образцов, вытянутых при 70° , сохраняется структура глобулизированных микрофибрill, что отмечалось для волокон, вытянутых в четыре раза, а вытяжка при 100° приводит к образованию микрофибрill без внутренней глобулизации. Величина диаметров микрофибрill для 100° соответствует 350 Å. Глобулизированные микрофибрillы волокон, вытянутых при 70° , имеют диаметр утолщенного участка 500 Å и тонкого участка — 350 Å.

Эта стадия вытяжки, по-видимому, завершает процесс оформления фибрillлярной структуры и сопровождается значительным увеличением молекулярной ориентации волокна и, следовательно, его упрочнением.

Фибрillлярное строение ориентированных систем отмечалось неоднократно, однако нами были отмечены различия в тонкой структуре микрофибрill в зависимости от температуры вытяжки. Указание на глобулизированный характер микрофибрill ПЭТФ дано в работе [7] без указания причин и условий появления структуры такого типа. Некоторые авторы

объясняют такой характер микрофибрилл ориентированных систем, наблюдавшихся для других кристаллических полимеров, периодичностью упорядоченности макромолекул, выявляемой рентгенографически под малыми углами [9, 10]. Определение большого периода в исследуемом аморфном ПЭТФ вряд ли возможно. Объяснение возникновению глобулярной бусовидности микрофибрилл можно дать на основе представлений, развиваемых в работе [11] о возникновении микропещер в ориентированном образце. На рис. 1, и представлена картина реплики со скола волокна, вытянутого приблизительно в три раза при температуре $\sim 0^\circ$, на котором отчетливо видны тяжи-микропещеры между недеформированными участками. Приблизительно такую же картину можно представить для ориентации волокна при температурах, близких или ниже T_c . Релаксационные процессы, замедленные при этой температуре, не успевают снять избыточные напряжения, возникающие при вытяжке. Вследствие этого, вытяжка волокна характеризуется микронеоднородностью, приводящей к появлению микрофибрилл, в которых чередуются участки, различающиеся степенью деформации, образуя картину, подобную четкам. То, что различия в структуре микрофибрилл моноволокон, вытянутых при температуре вблизи и ниже T_c , определяются именно спецификой деформационных процессов в зависимости от температурных условий, а не фазовым состоянием волокон, подтверждается рентгенографическими данными.

Интенсивность экваториальных рефлексов для обоих типов волокна, вытянутого в пять раз, одинакова. Различия в интенсивности рефлексов (005) незначительны и не характеризуют изменения фазового состояния в этих волокнах. Средняя длина кристаллитов, определенная изширения меридиональных рефлексов (003) и (005) с учетом поправки на дефектность, равняется 31 и 43 Å для волокон, вытянутых при 100 и 70° соответственно. Такое различие, по-видимому, подтверждает неоднородность микрофибрилл, получаемых при холодной вытяжке, за счет неоднородности деформации.

Кроме того, можно указать другую возможную причину возникновения таких микрофибрилл. Неравновесное состояние волокна, вытянутого при температуре, близкой к T_c , с локальными перенапряжениями, при протекании в нем релаксационных процессов может приводить к образованию глобулизированных участков внутри и на концах микрофибриллы. В таком случае эти глобулизированные участки являются отрелаксировавшими частями микрофибрилл, полная глобулизация которых в данных условиях была невозможна ввиду заторможенности теплового движения таких крупных структурных кинетических единиц. Особенно четко эта тенденция к релаксации выявляется на концах микрофибрилл, поскольку протекание релаксационных процессов на этом участке облегчено. При таком подходе к объяснению возникновения бусовидной структуры микрофибриллы волокна, вытянутые при 70°, должны значительно отличаться от ориентации от волокон, вытянутых при 100°, что и действительно отмечается на рентгенограммах.

Следует отметить, что морфологические изменения на этой стадии вытяжки характеризуются перестройками, затрагивающими все уровни надмолекулярной структуры волокна. Формирование структуры ориентированного волокна происходит через деформацию и последующее разрушение первичных глобулизированных агрегатов и образование новых структурных единиц — микрофибрилл, обладающих высокой молекулярной ориентацией. Наряду с этим происходит полное разрушение сферолитных структур, и протекают процессы упаковки микрофибрилл в макрофибриллы оптических размеров.

Представляет интерес рассмотреть приведенные экспериментальные данные с точки зрения протекания возможных механизмов деформации в ходе ориентационной вытяжки ПЭТФ. На основе современных представлений о деформации полимеров можно представить три крайних типа де-

Формации надмолекулярных структурных элементов под влиянием приложенной механической силы: 1) перемещение надмолекулярных элементов структуры с деформацией или без деформации этих элементов [12]; 2) деформация, сопровождающаяся полной перестройкой внутренней структуры с одновременным созданием новых морфологических единиц [13]; 3) деформация имеющихся элементов структуры — аффинная деформация, имеющая место для небольших степеней удлинения [14].

В первом случае ориентация волокна протекает на надмолекулярном уровне, и, соответственно, весь комплекс его механических свойств должен определяться молекулярной упорядоченностью полимера в исходных надмолекулярных элементах. Ориентация этих элементов в процессе получения ориентированной структуры будет играть вспомогательную роль, а сам процесс их поворота и перемещения относительно оси механического поля определяется условиями деформации со всеми вытекающими из этого следствиями относительно режимов ориентационной вытяжки.

Во втором случае деформационное поведение волокна характеризуется перестройкой молекулярной структуры исходных надмолекулярных элементов и, следовательно, предусматривает молекулярную ориентацию полимера внутри этих элементов, что и определяет режим ориентационной вытяжки. Весь комплекс механических свойств будет обусловлен формой и размерами образующихся структурных элементов, а также их молекулярной упорядоченностью.

Третий случай деформационного поведения полимеров, являясь, по-видимому, промежуточным между рассмотренными крайними случаями, не может играть самостоятельной роли в ориентационной вытяжке волокна и проявляется как переходный или сопутствующий двум крайним типам деформации.

Рассматривая изученную по стадиям ориентационную вытяжку волокна, можно видеть, что вытяжка моноволокна ПЭТФ в два и три раза (первая стадия) протекает преимущественно по первому типу деформации с увеличением степени асимметрии исходных элементов. Первая стадия вытяжки рассматривается нами как этап структурного формирования, подготавливающий перестройку исходной структуры в фибрillярную, возникающую при дальнейшей вытяжке волокна. В этом смысле первую стадию целесообразно назвать предориентационным периодом вытяжки.

Вытяжка волокна в четыре и пять раз (вторая стадия) протекает в основном по второму типу деформации с разрушением исходных элементов структуры и с образованием микрофибрилл с хорошей молекулярной ориентацией. Вследствие этого вторую стадию ориентационной вытяжки можно назвать ориентационным периодом вытяжки.

Таким образом, рассматриваемая картина ориентационной вытяжки моноволокон ПЭТФ представляется как процесс, по крайней мере, двухстадийного перехода неориентированного волокна сложной структуры в структурно-однородное фибрillярное волокно. Необходимо отметить, что в работе [15] предориентацией называют молекулярную ориентацию, возникшую при формировании, что отличается от настоящего рассмотрения.

Процесс перестройки структуры происходит так, что на промежуточных стадиях вытяжки имеются первичные фибрillярные элементы с внутренней глобулизацией и неразрушившимися сферолитами, имеющимися в неориентированном волокне.

Волокно на конечных стадиях вытяжки характеризуется четко выраженной макро- и микрофибрillярной структурой, причем тонкая структура микрофибрилл определяется температурой вытяжки. Очевидно, достичимые в условиях холодной вытяжки при температуре ниже T_c степени деформации (не приводящие к частым обрывам нити) недостаточны для получения однородной фибрillярной структуры, которая характерна для тех же степеней вытяжки в условиях повышенных температур. В то же время наличие бусовидных микрофибрилл неоднородного строения

является, по-видимому, одной из причин, обусловливающих низкие механические свойства волокна.

Рассмотрение с точки зрения протекания возможных механизмов деформации изменения морфологии волокна на различных этапах вытяжки в приложении к реальным процессам, протекающим при ориентации волокна, позволяет найти оптимальный технологический режим вытяжки. На основе знания преобладающих на каждом этапе типов деформации можно обосновать целесообразность проведения ориентационной вытяжки в несколько стадий. Соответствующим подбором режима вытяжки можно осуществить регулирование механизма деформации на каждой стадии. При применении высоких температур и больших скоростей вытяжки, эквивалентных использованию межмолекулярного пластификатора, осуществляется вытяжка волокна на молекулярном уровне с увеличением молекулярной ориентации образующихся элементов надмолекулярной структуры. Используя низкие температуры и небольшие скорости вытяжки или вводя компоненты, пластифицирующие волокно на надмолекулярном уровне, можно ориентировать волокно с перемещением образовавшихся ранее, надмолекулярных элементов, увеличивая степень их упорядочения. Таким образом, на основе полученных данных можно дифференцированно изменять структуру волокна при ориентационной вытяжке.

Выводы

1. Для изучения общего характера структурных перестроек в процессе ориентационной вытяжки кристаллизующихся полимеров на примере полиэтилентерефталата (ПЭТФ) изучено изменение морфологии моноволокон ПЭТФ на различных стадиях вытяжки при 70° (вблизи температуры стеклования (T_c)) и 100° (выше T_c). Вытяжка волокон рассматривается как двухстадийный процесс, состоящий из предориентационного и ориентационного периодов вытяжки.

2. На начальных стадиях вытяжки (предориентационный период) возникают первичные фибрillоподобные элементы с внутренней глобулизацией в результате деформации исходных элементов структуры неориентированного волокна.

3. На конечных стадиях вытяжки (ориентационный период) формируется микрофибрillярная и макрофибрillярная структура, причем тонкая структура микрофибрill определяется температурой вытяжки. Для волокна, вытянутого при 70° , характерны бусовидные микрофибрillы, а для волокна, вытянутого при 100° , — однородные микрофибрillы.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
19 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Hearle, H. Peters, *Fibre Structure*, London, Butterworth, 1963.
2. П. Джейл, Полимерные монокристаллы, ГИТЛ, 1968, стр. 268.
3. Ж. Г. Василенко, Н. В. Михайлов, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., А10, 1401, 1968.
4. А. Забицкий, Химич. волокна, 1964, № 2, 8.
5. Т. Коротаева, Диссертация, 1968.
6. М. П. Носов, Диссертация, 1968.
7. В. Э. Геллер, Диссертация, 1967.
8. В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, Л. П. Романкова, Высокомолек. соед., 4, 1795, 1963.
9. E. Fischer, G. F. Schmidt, *Angew. Chem.*, 10, 551, 1962.
10. Ю. А. Костров, А. А. Конкин, А. А. Кострова, С. П. Папков, Химич. волокна, 1966, № 5, 15.
11. Н. А. Рапопорт, Диссертация, 1966.
12. Г. П. Андрианова, Г. В. Кардаш, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 168, 143, 1966.

13. В. А. Марихин, Диссертация, 1966.
 14. Н. Р. Най, А. Келег, Kolloid-Z., 204, 43, 1965.
 15. С. С. Александрийский, Э. М. Айзенштейн, Б. В. Петухов, Химич. волокна, 1968, № 6, 18.
-

STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL TRANSITIONS IN COURSE OF DEFORMATION OF POLYETHYLENETEREPHTALATE

Zh. G. Vastlenko, N. V. Mikhailov, V. A. Berestnev

Summary

Changes in morphology in course of deformation of polyethyleneterephthalate monofibers have been studied. The morphology of the fibers drawn by 2, 3, 4 and 5 times are studied by means of replica of the rupture surfaces at 70 and 100°C. On the first stage of the drawing fibrillar elements are formed which are later transferred into micro- and macrofibrills. The possible reasons of head-like structures of microfibrills at 70°C have been given. The possible mechanisms of deformation of the initial elements in unoriented fibers to the final microfibrillar structure have been discussed.
