

УДК 678.742:541.6

**ОБРАЗОВАНИЕ СФЕРОЛИТОВ В ОДНООСНОРАСТЯГИВАЕМЫХ
РАСПЛАВАХ ПОЛИЭТИЛЕНА**

Г. С. Фаршян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель

В ряде предыдущих работ [1—3] были проведены исследования влияния режимов формования на надмолекулярную организацию нитей изотактического полипропилена (ИПП) и пленок полиэтилена среднего давления * (ПЭСД). Было показано, что в широком интервале температур расплава, условий охлаждения и скоростей подачи расплава и приема нити или пленки образуются волокна и пленки, содержащие сплюснутые относительно направления растяжения сферолиты. Во всех случаях наблюдалась гиперболическая зависимость радиуса сферолита (R) от кратности фильерной вытяжки (Φ). Изменение какого-либо температурного параметра несколько смещает гиперболу относительно оси ординат, на которой откладывается величина R [1—3]. Так уменьшение температуры приемного барабана при формировании пленок ПЭСД [3] или уменьшение температуры локального разогрева фильеры при формировании нитей ИПП [1] смещают гиперболу $R = f(\Phi)$ вниз. Абсолютные значения радиусов сферолитов в обоих случаях не превышали 5 мк.

Как уже отмечалось выше, сферолиты при формировании нити или пленки из расплава имеют сплюснутую форму относительно направления формования. При формировании нитей из расплава ИПП [1] степень сплюснутости (λ_l) сферолитов очень мало зависит от кратности фильерной вытяжки, но существенно изменяется при изменении температуры расплава на выходе из фильеры. Так, при увеличении температуры расплава от 175 до 270° λ_l падает от 1,30 до 1,05 [1]. Отсутствие заметной зависимости λ_l от кратности фильерной вытяжки позволяет предположить, что в случае нитей сплюснутость сферолитов определяется, в основном, особенностями условий охлаждения расплава. Будем считать, что кристаллизация нити начинается на некотором расстоянии x от выхода из фильеры при понижении температуры от T_1 (температура расплава) до $T(x)$; тогда продольный градиент температуры можно записать в следующей форме:

$$g_{\parallel} = \frac{T_1 - T(x)}{X} \quad (1)$$

Поперечный градиент g_{\perp} определяется падением температуры от $T(x)$ в центре нити на уровне X до температуры шахты T_2 :

$$g_{\perp} = \frac{T(x) - T_2}{r(x)}, \quad (2)$$

где $r(x)$ — радиус нити на уровне x . Известно, что при наличии градиентов температуры скорость кристаллизации в направлении наибольшего пере-

* Эти исследования проводили совместно с Научно-производственным объединением «Пластполимер» [3].

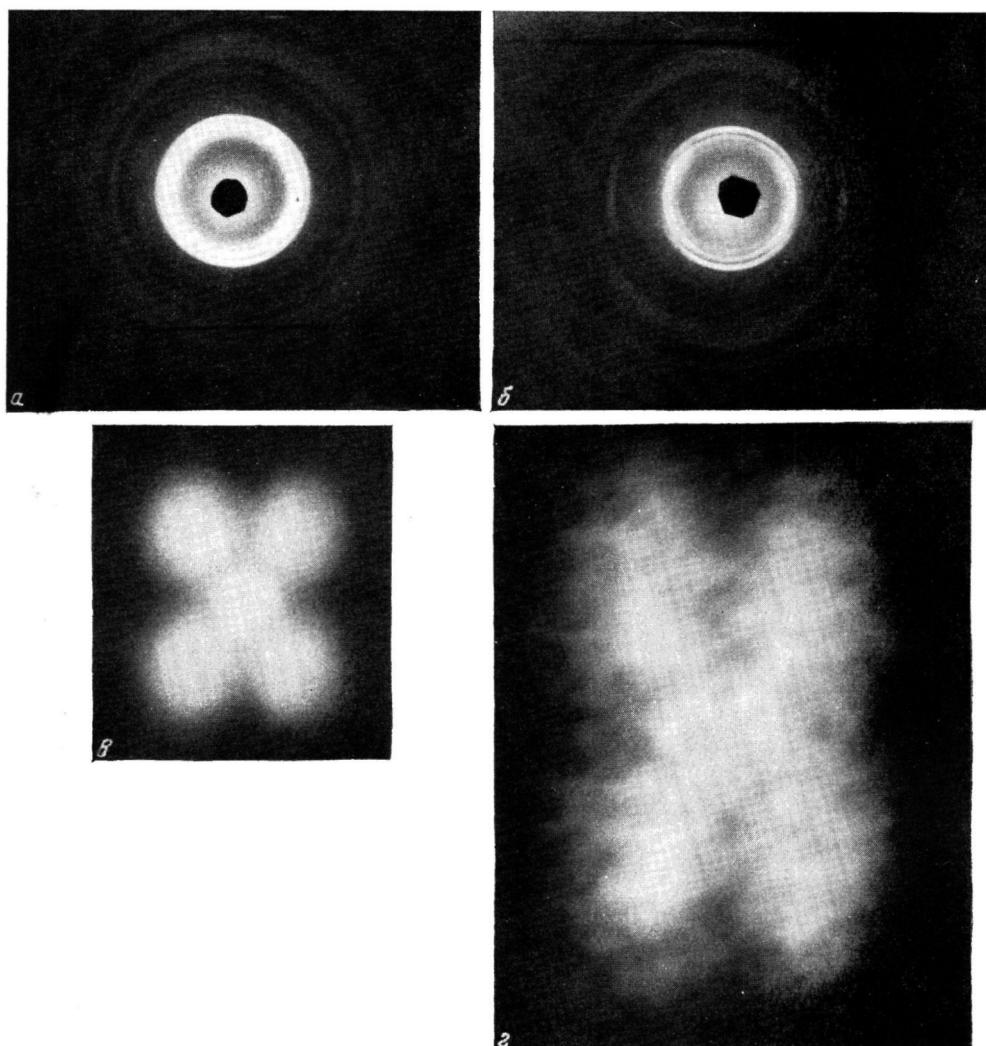


Рис. 1. Картинны рассеяния от полиэтиленовых нитей, полученных при различных фильтерных вытяжках:

α и β — рентгенограммы при $\Phi = 1$ и $\Phi = 4$ соответственно; γ и δ — Hv-дифрактограммы тех же нитей



Рис. 3. Малоугловые рентгенограммы растянутых образцов ПВФ₂ после отжига: *α* — образец 1, *б* — образец 3

пада температуры максимальна [4, 5]. Поэтому, при условии $g_{\perp} > g_{\parallel}$ должны образовываться сплюснутые, а при $g_{\perp} < g_{\parallel}$ — вытянутые относительно направления формования сферолиты. Так как $T_1 = T(x)$ и $T(x) = T_2$ в наших опытах [1] сравнимы по величине, а $r(X)$ на несколько порядков меньше x , сплюснутость сферолитов находит естественное объяснение в условии $g_{\perp} > g_{\parallel}$. Так, в наших опытах величина g_{\parallel} может варьировать в пределах от 1 до 10 град/см, а g_{\perp} превышает во всех случаях 1000 град/см. Анализ данных работы [6] показывает, что g_{\parallel} имеет порядок 5—7 град/см, а g_{\perp} 10 000—30 000 град/см.

Результаты эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны: полиэтилен среднего давления (ПЭСД) и полиэтилен низкого давления (ПЭНД). Степени кристалличности, определенные рентгенографически, для ПЭСД составляют 60%, а для ПЭНД — 65%. Некоторые исследования надмолекулярного порядка ПЭСД описаны в работе [3], а ПЭНД — в работе [7].

Формование нитей производили на стенде, описанном ранее [1]. Температура расплава (T_1) при формировании ПЭСД была 190°, а при формировании ПЭНД — 170°. Температура локального разогрева фильтры во всех случаях была 200°, а температура шахты длиною 1000 мм была порядка 20—25°. Формование проводили при двух скоростях подачи расплава (v_1) — 0,1 и 1,0 м/мин; скорость приема нити (v_2) изменялась соответственно от 0,1 до 4 м/мин так, чтобы отношение $v_2 / v_1 = \Phi$ изменялось от 1 до 4. При формировании нитей ПЭНД использовали фильтры диаметром 0,2; 0,5 и 0,8 мм, а для нитей ПЭСД — диаметром 0,5 мм.

Во всех случаях получали достаточно однородные полупрозрачные нити, толщина которых определялась диаметром фильтров и величиной Φ и варьировалась от 0,8 до 0,1 мм. Надмолекулярную организацию нитей исследовали рентгенографически и по рассеянию поляризованного света под малыми углами [1]. Типичные широкоугловые рентгенограммы нитей при малой и высокой скорости приема нити приведены на рис. 1, а, б (см. вклейку к стр. 1453). В настоящей работе мы не проводим детального анализа рентгеновского уровня надмолекулярной организации, укажем только, что рентгенограммы типа приведенной на рис. 1, б характерны для так называемой a -ориентации кристаллов [8], возникающей, как правило, при кристаллизации из расплава, подвергаемого механическим воздействиям [9].

Малоугловые H_v -картины рассеяния поляризованного света (рис. 1, в, г) регистрировали с помощью микроскопа МИН-8 по описанной ранее [1] методике. Значения максимальных углов рассеяния в полярном (θ_{\max}) и азимутальном (μ_{\max}) направлениях, определяемые из H_v -картин рассеяния, позволяют рассчитать соответственно средний радиус (R) и степень сплюснутости (λ_t) сферолитов в нити по следующим формулам [10, 11]:

$$R = \frac{2\lambda'}{\pi \sin \theta_{\max}} \quad (3)$$

$$\lambda_t = \operatorname{tg} \mu_{\max}, \quad (4)$$

где λ' — длина волны падающего света в среде.

Рассмотрим вначале, как величина радиуса сферолита зависит от условий получения нити. На рис. 2, а представлена зависимость R от кратности фильтрной вытяжки нитей ПЭСД при двух скоростях подачи расплава: 0,1 (кривая 1) и 1,0 м/мин (кривая 2) при прочих равных условиях. Видно, что лишь при очень малых отношениях v_2 / v_1 наблюдаются незначительные расхождения в ходе кривых, но уже при $\Phi \geq 2$ различия в зависимости R от Φ для этих двух скоростей подачи не наблюдается, т. е. в этом интервале изменений v_1 радиус сферолита практически не зависит от v_1 . На рис. 2, б приведены зависимости радиуса сферолита от кратности фильтрной вытяжки при формировании нитей ПЭНД с фильтрами диаметром 0,2 мм (кривая 1), 0,5 мм (кривая 2) и 0,8 мм (кривая 3). Изменение диаметра фильтров равносильно изменению температурных режимов охлаждения нити, поэтому смещение гипербол $R = f(\Phi)$ по оси ординат вполне согласуется с выводами, сделанными выше и в работах [2, 3]. Все три кривые рис. 2, б получены для нитей, формуемых из расплава, температура которого $\sim 170^\circ$, при скорости подачи, равной 0,1 м/мин. Однако и

в случае ПЭНД увеличение скорости подачи до 1,0 м/мин не изменяет зависимости R от Φ (см. сплошные точки на кривой 3 рис. 2, б). Таким образом для нитей ПЭСД и ПЭНД выполняется общая для изученных ранее полимерных систем [1–3] гиперболическая зависимость радиуса сферолита

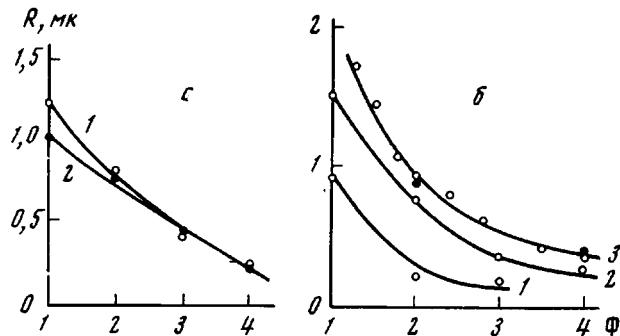


Рис. 2. Зависимость радиуса сферолита от степени фильтрной вытяжки нитей ПЭСД (а) и ПЭНД (б):
а — скорость подачи расплава: 1 — 0,1; 2 — 1,0 м/мин; б — диаметр выходного отверстия фильтров: 1 — 0,2; 2 — 0,5; 3 — 0,8 мм

лита от кратности фильтрной вытяжки, а изменение условий охлаждения нити смещает эту гиперболу вдоль оси ординат.

Обратимся теперь к закономерностям изменения формы сферолитов, образующихся при кристаллизации пленок ПЭСД [3] и нитей ПЭСД и ПЭНД. Ранее было показано [3], что степень сплюснутости сферолитов в

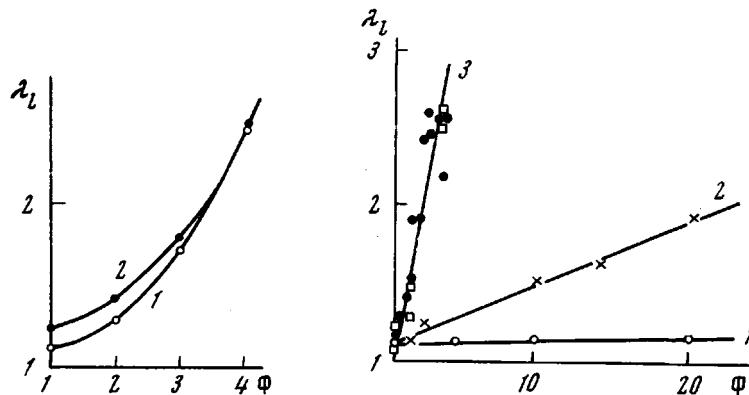


Рис. 3. Зависимость степени сплюснутости λ_l от кратности фильтрной вытяжки нитей ПЭСД. Скорость подачи расплава: 1 — 0,1, 2 — 1,0 м/мин

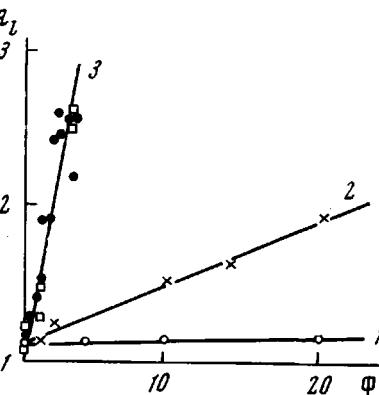


Рис. 4. Зависимость степени сплюснутости сферолитов λ_l от кратности фильтрной вытяжки нитей ИПП (1), пленок ПЭСД (2) и нитей ПЭНД (3) и среднего давления (3)

пленках ПЭСД почти линейно возрастает с ростом фильтрной вытяжки. Абсолютно аналогичная зависимость λ_l от Φ наблюдается и для нитей ПЭСД и ПЭНД. На рис. 3 в качестве примера приведены результаты оценки λ_l сферолитов в нитях ПЭСД, полученных при двух скоростях подачи: 0,1 м/мин (кривая 1) и 1,0 м/мин (кривая 2). Видно, что зависимости от Φ для двух v_1 , как и зависимости R от Φ (см. рис. 2, а), мало отличаются друг от друга и что, как и в случае пленок ПЭСД [3], степень сплюснутости сферолитов почти линейно возрастает с увеличением кратности фильтрной вытяжки.

Изучение зависимости λ_l от Φ для нитей ПЭНД показывает, что изменения степени сплюснутости сферолитов с увеличением фильтрной вытяжки очень мало зависят от диаметра выходного отверстия фильтры, т. е. от температурных условий охлаждения нити, однако и в этом случае λ_l растет с ростом Φ (см. рис. 4, кривая 3). Помимо зависимости λ_l от Φ для нитей ПЭНД и ПЭСД (кривая 3) на рис. 4 приведены аналогичные зависимости для нитей ИПП [1] и пленок ПЭСД [3] (кривые 1 и 2 соответственно). Видно, что в случае полиэтиленовых пленок, и особенно нитей, наблюдается гораздо большее увеличение λ_l с ростом Φ , чем для нитей ИПП. Кроме того, как уже указывалось выше, для нитей ИПП λ_l существенно зависит от условий охлаждения нити, в то время как для нитей и пленок полиэтилена [3] эти параметры формования практически не влияют на зависимость λ_l от Φ . Из этих фактов следует, что в случае пленок и нитей полиэтилена на степень сплюснутости сферолитов и на ее зависимость от условий формования определяющее влияние оказывают не температурные параметры, как это было в случае нитей ИПП, а само механическое поле продольного градиента скорости кристаллизующегося расплава.

Обсуждение результатов

В отсутствие внешнего поля скорость роста сферолитов (G_0) одинакова во всех направлениях, линейна во времени и зависит от температуры кристаллизации (T) следующим образом [12]:

$$G_0 = K' \exp \left[-\frac{E_0}{kT} - \frac{\Delta F^*}{kT} \right], \quad (5)$$

где E_0 — энергия активации перехода через поверхность раздела жидкость — кристалл, а ΔF^* — энергия образования зародыша критического размера в отсутствие внешних воздействий. Обычно [12] E_0 отождествляется с энергией активации вязкого течения и считается независимой от температуры, в то время как энергия ΔF^* является функцией степени переохлаждения (ΔT) и теплоты плавления (ΔH) [13]:

$$\Delta F^* = \text{const} \cdot \sigma_e \left(\frac{\sigma_u \cdot T_{\text{пл}}}{\Delta H \Delta T} \right)^i, \quad (6)$$

где σ_e и σ_u — свободные энергии образования торцевой и боковой поверхности зародыша соответственно. $T_{\text{пл}}$ — равновесная температура плавления, а $i = 1$ или 2 в зависимости от способа зародышеобразования [13].

Наличие градиентов температуры при формировании из расплава нитей, и, особенно, пленок может приводить к тому, что в процессе роста сферолита различные точки его поверхности находятся в различных температурных условиях, и эти различия возрастают с ростом сферолита. При этом сферолит приобретает довольно сложную форму, которая определяется положением сферолита в нити. Однако степень его сплюснутости (даже если его форма и отличается от эллипсоидальной) в основном зависит от соотношения градиентов температуры g_\perp и g_\parallel (см. соотношения (1) и (2)).

Формование нитей из расплава при $v_2 > v_1$ (см. выше), т. е. при положительной фильтрной вытяжке приводит к появлению продольного градиента скорости и распределения напряжений вдоль формируемого волокна [14]. В первую очередь рассмотрим, как наличие продольного градиента скорости и напряжения может влиять на величину первого члена экспонента в соотношении (5).

Продольный градиент скорости приводит, как известно [14], к увеличению трутоновской вязкости, что соответствует увеличению энергии активации вязкого течения. Отсюда следует, согласно соотношению (5), что скорость роста сферолита должна быть ниже в направлении продольного

градиента скорости, что, в свою очередь, должно приводить к появлению сферолитов, сплюснутых относительно направления фильтрной вытяжки.

Перейдем теперь к анализу возможного влияния фильтрной вытяжки на второй член экспонента в соотношении (5). Из соотношения (6) следует, что ΔF^+ определяется набором термодинамических параметров и ΔT . Здесь ΔH , σ_e и σ_u являются удельными величинами и не должны зависеть от внешних воздействий, тогда как $T_{\text{пл}}$ может согласно уравнению Клапейрона — Клаузиуса изменяться при повышении или понижении внешнего давления. Если принять, как это было сделано в работе [15], что напряжения (ΔP), развивающиеся в прикристаллитных аморфных областях, равносильны повышению или понижению гидростатического давления, то эти напряжения должны изменять $T_{\text{пл}}$ на следующую величину:

$$\pm \Delta T(\Delta P) = \frac{T \cdot \Delta P(V_1 - V_2)}{\Delta H}, \quad (7)$$

где V_1 и V_2 — удельные объемы в жидким и кристаллическом состояниях соответственно. Знак у ΔT (ΔP) определяется ориентацией кристаллита (точнее макромолекулярных цепей в нем, или оси c) относительно направления растяжения; так при совпадении направления растяжения и оси c знак ΔT положителен, при нормальной ориентации — отрицателен. Поскольку ось c нормальна к радиусу сферолита, то в тех областях сферолита, где радиусы совпадают с направлением формования, ΔT (ΔP) имеет отрицательный знак, а в областях, где $R \perp \Delta P$, ΔT — положительно. Отсюда влияние напряжения на кинетику роста сферолита можно учесть, переписав соотношение (6) следующим образом:

$$\Delta F_{\parallel}^* = \text{const} \left[\frac{T_{\text{пл}} - \Delta T(\Delta P)}{\Delta T + \Delta T(\Delta P)} \right]^i \quad (8a)$$

и

$$\Delta F_{\perp}^* = \text{const} \left[\frac{T_{\text{пл}} + \Delta T(\Delta P)}{\Delta T - \Delta T(\Delta P)} \right]^i \quad (8b)$$

Анализ формул (8a) и (8b) показывает, что $\Delta F_{\parallel}^* > \Delta F_{\perp}^*$ и что с ростом $\Delta T(\Delta P)$ ΔF_{\parallel}^* увеличивается, а ΔF_{\perp}^* — падает. Это означает (см. (5)), что при наличии напряжений вдоль оси волокна или пленки скорость роста сферолита в направлении формования меньше скорости роста в нормальном направлении и что с увеличением напряжения это различие усиливается.

Таким образом термодинамическое рассмотрение процесса сферолитизации при наличии градиентов скорости и температуры позволяет выделить несколько возможных механизмов образования сплюснутых сферолитов. Во-первых, температурные градиенты сами по себе уже могут приводить к образованию несферических по форме сферолитов. Вероятно именно по такому механизму растут сплюснутые сферолиты в нитях полипропилена. Другой причиной роста несферических сферолитов при формировании волокон и пленок могут служить напряжения, развивающиеся в кристаллизующемся изделии при наличии положительной фильтрной вытяжки. Влияние этих напряжений на кинетику роста сферолита может быть двояким: во-первых, продольный градиент скорости может увеличивать энергию активации вязкого течения и, во-вторых, — изменять равновесную температуру плавления растущего кристаллита и тем самым смещать термодинамическое равновесие системы в ту или иную сторону. Анализ показывает, что оба эти воздействия затормаживают рост сферолита в направлении, совпадающем с направлением растяжения расплава, что должно приводить к сферолитам, сплюснутым относительно направления фильтрной вытяжки. Отметим, что в зависимости от причин, вызывающих

сплющивание сферолитов, их микроморфология (размеры, форма, плотность упаковки и ориентация кристаллитов, составляющих сферолит) может быть существенно различной. Поскольку именно эти характеристики определяют оптические свойства и анизотропию сферолита, различия в микроморфологии неизбежно приведут к различиям в картинах рассеяния от волокон, содержащих сферолиты, сплюснутость которых вызвана различными причинами. Экспериментально наблюдаемые H_v -картины рассеяния в самом деле отличаются друг от друга. Так, в случае нитей ИПП [1] при любых кратностях фильерной вытяжки и ПЭНД при малых Φ , H_v -дифрактограммы отличаются от обычных «сферолитных» картин рассеяния лишь поворотом рефлексов в сторону $\mu_{\max} < 45^\circ$ без изменения их формы. Однако для нитей ПЭНД и ПЭСД и для пленок ПЭСД [3] отличие H_v -картин рассеяния от обычных сферолитных состоит уже не только в изменении азимутального положения рефлексов, но и в изменении их формы. Эти различия могут служить дополнительным источником информации о механизмах сплющивания сферолитов и заслуживают поэтому самого тщательного изучения.

Выводы

1. Проведено изучение зависимости размеров и формы сферолитов от условий получения нитей хорошо кристаллизующегося полиэтилена. Обычно сферолиты имеют сплюснутую относительно направления растяжения формуемой нити форму, а их максимальный размер не превышает нескольких микронов. Показано, что с ростом степени фильерной вытяжки кристаллизующегося расплава радиус сферолита уменьшается, а степень сплюснутости возрастает.

2. Проанализированы причины, приводящие к образованию сплюснутых сферолитов. Показано, что по крайней мере три обстоятельства, сопутствующие формированию нитей из расплава, могут давать такой эффект. Во-первых, наличие различных друг от друга продольного и поперечного градиента температуры, во-вторых, увеличение энергии активации вязкого течения с ростом продольного градиента скорости и в-третьих, увеличение или уменьшение (в зависимости от ориентации растущего кристаллита) истинного значения температуры плавления кристаллитов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Волков, Г. С. Фаршиан, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А11, 108, 1969.
2. V. G. Baranov, T. I. Volkov, H. S. Farshian, S. Ya. Frenkel, International Symposium Macromolecular Chemistry, JUPAC, Toronto, 1968, preprint A6, 10.
3. Т. И. Волков, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, В. А. Дувакин, П. А. Ильченко, М. С. Курженкова, Механика полимеров, 1969, 207.
4. K. Sasaguri, R. Yamada, R. S. Stein, J. Appl. Phys., 35, 3188, 1964.
5. Y. Fujiwara, Kolloid-Z., 232, 135, 1968.
6. K. Katayama, T. Amano, K. Nakamura, International Symposium Macromolecular Chemistry, JUPAC, Tokyo, 1966, preprint 4.5. 137—179.
7. Б. С. Касаткин, В. Д. Гринююк, Механика полимеров, 1968, 3.
8. S. L. Aggarwall, O. J. Sweeting, C. R. Tille, J. Appl. Polymer Sci., 1, 91, 1959.
9. В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян, Высокомолек. соед., Б11, 809, 1969.
10. В. Г. Баранов, Высокомолек. соед., 8, 2117, 1966.
11. В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян, Р. С. Зурабян, Э. С. Эдильян, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А11, 1247, 1969.
12. W. J. Barnes, W. G. Luetzel, F. Price, J. Amer. Chem. Soc., 65, 1742, 1962.
13. L. Mandelkern, N. L. Jain, H. Kim, J. Polymer Sci., 6, A-2, 165, 1968.
14. A. Ziaibicki, Kolloid-Z., 175, 14, 1961.
15. В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Т. И. Волков, К. А. Гаспарян, Физика твердого тела, 11, 1220, 1969.

**SPHERULITIZATION OF POLYETHYLENE CRYSTALLIZED
FROM THE MELT BY YET-STRETCHING**

G. S. Farshyan, V. G. Baranov, S. Ya. Frenkel

Summary

Effects of the spinneret diameter, rate of flow through the spinneret and ratio of the jet-stretching on dimension and shape of spherulites in polyethylene fibers manufactured from the melt have been studied. In all cases the fibers contain spherulites flattened out in the direction of tension. The spherulite diameter is reciprocal to the ratio of the jet-stretching and degree of flatness linearly depends upon jet-stretching. Spherulites growth at crystallization in the drawn melt has been thermodynamically analysed. At least three possible mechanisms of growth resulting in nonspherical spherulites have been proposed.
