

УДК 539.2 : 541.64

ДЕФОРМАЦИЯ СФЕРОЛИТОВ И ПЕРЕХОД α -ТЕКСТУРЫ
КРИСТАЛЛИТОВ В c -ТЕКСТУРУ ПРИ ВЫТЯЖКЕ ВОЛОКОН
ИЗ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчев, И. Т. Монева,
А. А. Хусаинов, С. Я. Межирова, С. Я. Френкель

Сложность экспериментальных исследований механизмов перехода от неориентированной структуры кристаллизующихся полимеров к ориентированной в значительной мере обусловлена суперпозицией различных уровней надмолекулярной организации и различным характером температурной зависимости релаксационных спектров структурных элементов нарастающей сложности. Хорошо известный принцип температурно-временной суперпозиции можно рассматривать как частное проявление «структурной суперпозиции», впервые постулированной в работах Каргина и его школы. Исследования любых структурных превращений в полимерах под действием внешней силы могут быть однозначно интерпретированы при обязательном соблюдении следующих условий.

1. Необходимо знать (определенную по возможности прямыми методами) структуру объекта до и после внешнего воздействия.

2. Необходимо знать температуру воздействия (а если процесс неизотермический — то градиенты температуры и скорости их изменения).

3. Наряду с абсолютным значением деформации, необходимо указывать скорость деформации. В этом частном аспекте — для одного уровня структурной организации — принцип температурно-временной суперпозиции сводится к тому, что морфологически близких результатов можно ожидать при очень быстрой высокотемпературной или очень медленной низкотемпературной деформации.

Известно, что в свежесформованных волокнах из кристаллизующихся полимеров часто наблюдаются сферолиты [1, 2]. Переходя к следующему стандартному этапу обработки волокон — вытяжке — и проводя ее при различных температурах, можно получить некоторые сведения о температурной зависимости деформации сферолитов и о характере процессов, протекающих на «рентгеновском» (10—1000 Å) и «оптическом» (микронном и субмикронном) уровнях структурной организации волокон.

В этом исследовании приведены данные, касающиеся двух серий полипропиленовых волокон с известной предысторией. Сформулированные выше обязательные условия, необходимые для получения исчерпывающей информации, в данном случае не могли быть выполнены.

Обычно вытяжка волокон проводится так, что скорость подачи волокна оставляют неизменной, а скорость приема изменяют. При этом изменяется не только степень вытяжки (деформация) волокна, но и скорость вытяжки (скорость деформации). Однако, исследуя структуру волокон, вытянутых в одинаковой степени, но при различных температурах, можно судить о влиянии температуры на механизм деформации.

Анализ литературных данных [3—5] показывает, что, проводя растяжение при высоких и низких температурах, авторы указанных работ

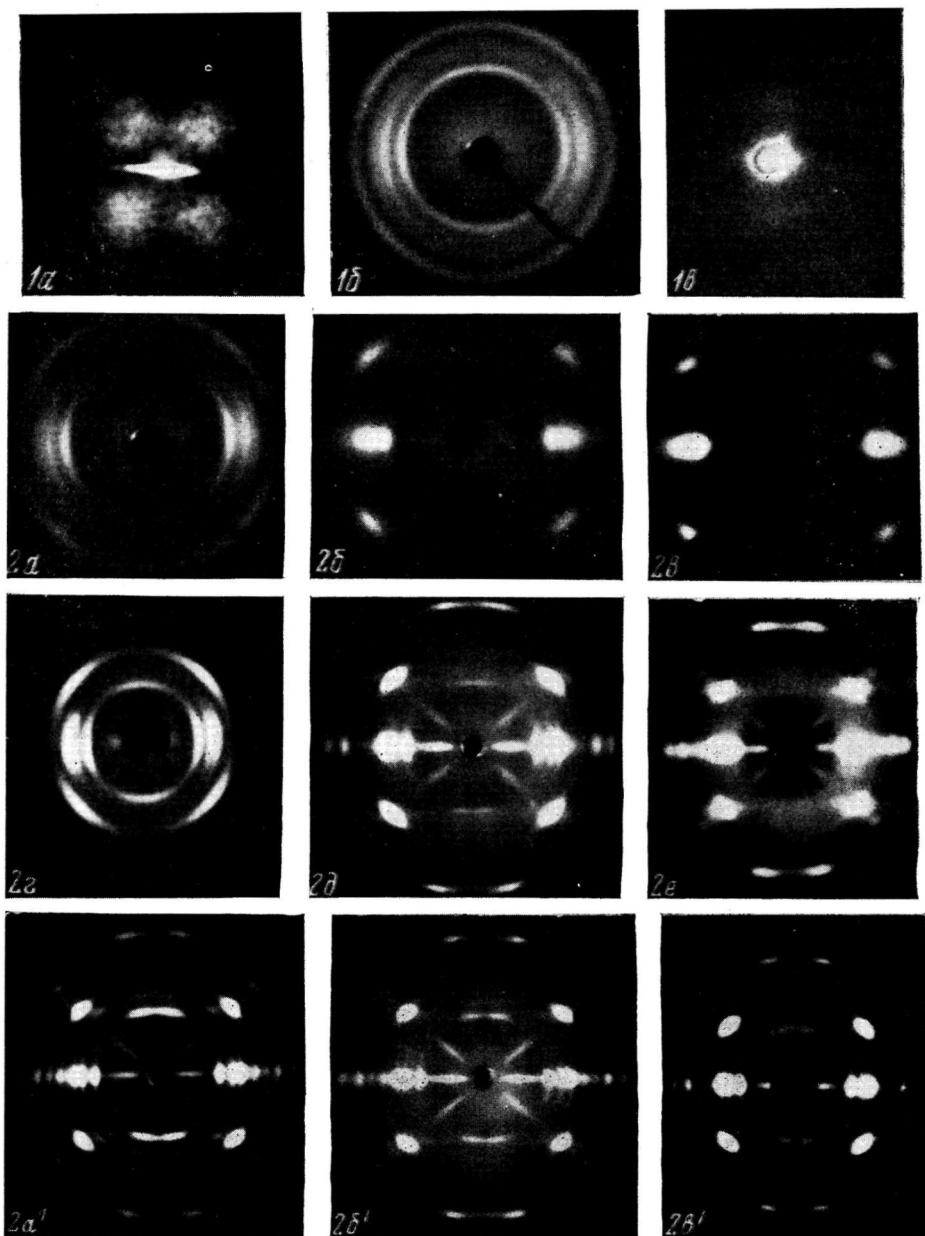


Рис. 1. Картинки рассеяния от исходного волокна серии А:

a — H_v -дифрактограмма; *b* — широкоугловая рентгенограмма; *c* — малоугловая рентгенограмма; ось волокон здесь и на других рисунках вертикальна

Рис. 2. Широкоугловые рентгенограммы волокон серии В (*a*—*e*) и серии А (*a'*—*e'*). Верхний ряд при 20° (*a*—*e*), нижний ряд при 165° (*a'*—*e'*) и при 160° (*a''*—*e''*)

a, *a'*, *a''*, *e* — 100, *b*, *b'* — 300, *c* — 480, *e'*, *e''* — 400, *e* — 730%; расстояние образец — пленка для верхнего ряда — несколько увеличено для улучшения разрешения

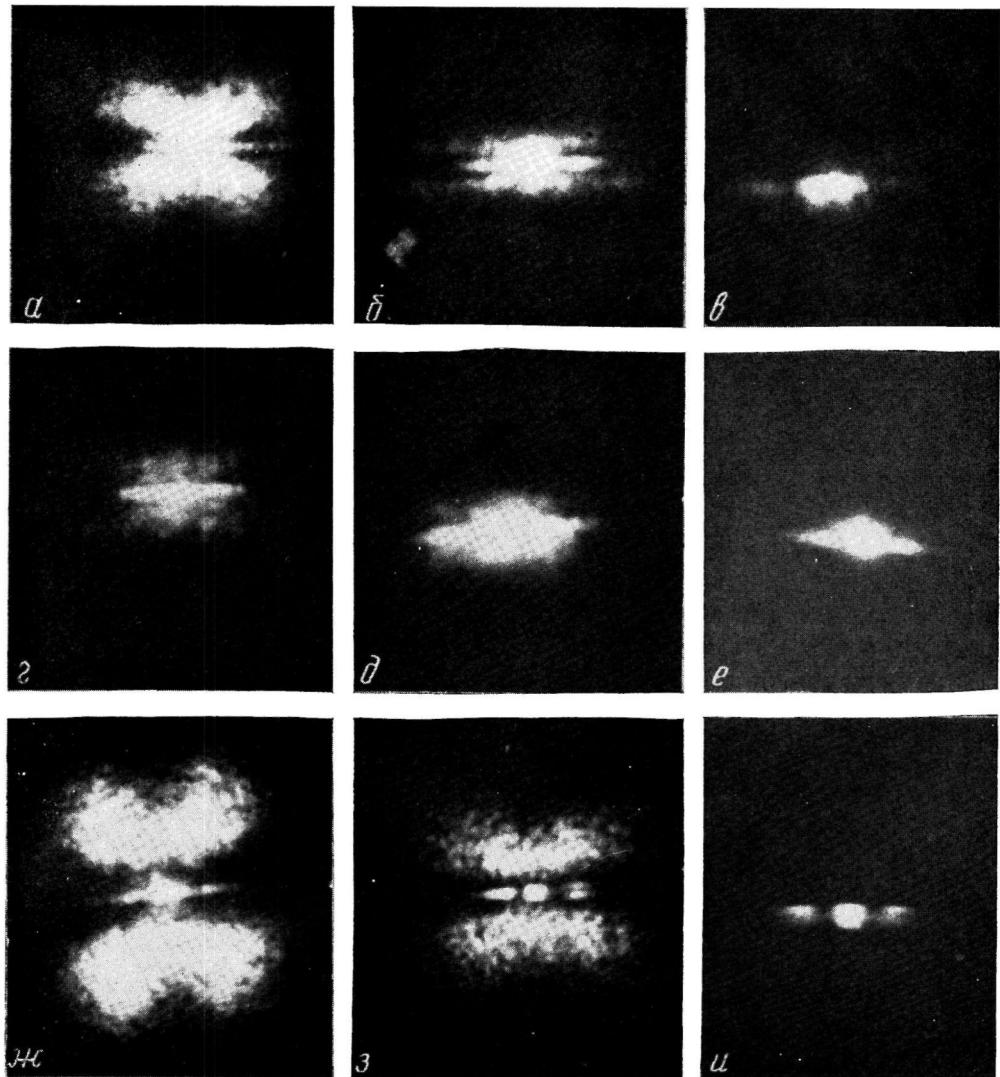


Рис. 5. H_v -дифрактограммы волокон серии В, вытянутых при 20 ($\alpha - \sigma$), 100 ($\sigma - e$) и 165° ($\mu - u$):

$\alpha, \sigma, \mu - 100$; $\delta, e, u - 300$; $\beta - 480$; $\theta, z - 200\%$

предлагают совершенно различные схемы переходов от неориентированного состояния к ориентированному.

Если представить себе четырехмерный «график» с осями «структура» — температура — деформация — скорость деформации, то приводимые в настоящей работе данные соответствуют двухмерным «сечениям» такого графика при фиксированных деформации и скорости деформации. Кроме того, в исследованном нами интервале степеней вытяжки (100—700 %) трудно ожидать заметного влияния соответственно меняющейся скорости вытяжки; зависимость морфологии ориентированной структуры полипропилена от скорости деформации чрезвычайно слаба, по крайней мере до 150° включительно [6]. Поэтому вполне правомерно при данной фиксированной температуре рассматривать зависимость структуры от степени вытяжки, считая скорость неизменной, если температура не очень близка к температуре плавления. Те высокие температуры (кроме 165°), которые использованы в данной работе, по-видимому, удовлетворяют этому требованию.

Несмотря на все ограничения и сделанные оговорки, представленные здесь данные о характере перестройки сферолитов в различных температурных режимах могут представить определенный интерес. Кроме того, в этой работе исследования структуры велись тремя независимыми дифракционными методами, охватывающими диапазон размеров структурных элементов от нескольких ангстремов до нескольких микронов.

Материалы и методики

Полифиламентные волокна формировали из расплава изотактического полипропилена марки Моплен со средневесовым молекулярным весом 65 000. В исходных волокнах наблюдали большое число сферолитов радиуса ~2 мк (рис. 1, а), используя в качестве поляризационного дифрактометра поляризационный микроскоп МИН-8 [7].

Вытяжку волокон производили на воздухе, либо в обогреваемой шахте (длина ~2 м) при 120, 140, 150 и 160° (серия А), либо на утюге (длина ~4,3 мм) при 20, 100 и 165° (серия В) *. Скорости подачи v_0 исходных волокон серии А и В с приблизительно одинаковой исходной структурой составляла 1,5 и 12 мм/мин, соответственно.

Скорость приема v_1 волокон меняли соответственно необходимости получения определенной степени вытяжки $w = \frac{(v_1 - v_0)}{v_0} \cdot 100\%$

Подчеркнем, что нас интересовали не различия в деформационном поведении, обусловленные различием исходной структуры волокон двух серий, а именно общие для обеих серий закономерности перестройки структуры при вытяжке.

Наряду с поляризационной дифрактометрией, для исследований структуры использовали широко- и малоугловое рассеяние рентгеновых лучей (СиK α -излучение, фильтрованное никелем).

Результаты и их обсуждение

Исходные волокна (после формования и «фильтрной вытяжки») были высококристаллическими, почти изотропными по ориентации кристаллитов, хотя некоторое текстурирование все же наблюдается (рис. 1, б). Однако малоугловые рентгенограммы того же волокна показывают явно выраженную и резкую текстуру (рис. 1, в). Как яствует из рис. 1, а, сферолиты заметно сплюснуты по отношению к направлению вытяжки. Такая сплюснутость уже наблюдалась в работах [2, 8], и одна из возможных ее интерпретаций дается в [8]. Аналогичное сплющивание наблюдалось и для полиэтиленовых пленок [9].

Не вдаваясь здесь в причины сплющивания, мы хотели бы подчеркнуть другое: возможность резкого различия в ориентациях фибрилл (см.

* Волокна серий А и В были получены соответственно в Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности и Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетического волокна. Авторы выражают искреннюю признательность Б. Э. Геллеру и Д. В. Фильберту за предоставление этих волокон с известной предысторией.

данные малоуглового рентгеновского рассеяния) и кристаллитов, т. е. возможность различного «отклика» на деформацию даже в пределах одного лишь «рентгеновского» уровня надмолекулярной организации.

На рентгенограммах исходных волокон и подвергнутых небольшой вытяжке наблюдаются рефлексы, характерные для *a*- и *c*-текстур [10].

С ростом степени вытяжки* (при постоянной температуре вытяжки) ориентация кристаллитов в обеих текстурах улучшается (рис. 2). Одновременно происходит переход материала из *a*- в *c*-текстуру; переход, в основном, дискретен, так как происходит не «размазывание» рефлексов, характерных для *a*-текстуры, по азимутальному углу, а «перекачка» интенсивности в рефлексы *c*-текстуры, что противоречит представлениям Самуэльса [3] о непрерывном характере перехода неориентированной структуры в ориентированную. При достаточно больших степенях вытяжки *a*-текстура вообще исчезает.

Исчезновение *a*-текстуры происходит при тем большей степени вытяжки, чем выше температура, при которой вытяжка производится.

Так, если при 20° достаточна степень вытяжки, равная 300%, то при 165° степень вытяжки должна быть больше ~ 700%, чтобы *a*-текстура практически не наблюдалась на рентгенограммах (рис. 2, *a*—*e*).

С ростом степени вытяжки сплюснутые поначалу сферолиты проходят через псевдосферическую стадию и далее деформируются уже в направлении оси вытяжки. При достаточно больших степенях вытяжки характерная сферолитная картина рассеяния (четырехлепестковая *H*-дифрактограмма типа рис. 1, *a*) исчезает, переходя в своего рода возмущенный вариант одной из картин рассеяния, приводившихся для деформированных пленок в работе [11].

При высоких температурах, когда податливость сферолитов возрастает, они деформируются настолько сильно, что разрешение дифрактометра оказывается уже недостаточным, для того чтобы разделить рассеяние от сферолитов и экваториальный рефлекс, вносимый волокном как самостоятельной дифрагирующей единицей. Это чисто методическое обстоятельство, связанное со спецификой рассеяния поляризованного света от волокон, заставляет с осторожностью подходить к интерпретации дифрактограмм с «исчезнувшим», а точнее более не наблюдаемым сферолитным рассеянием. Иными словами, исчезновение четырехлепестковой дифрактограммы еще не означает, что исходная структура полностью разрушилась. В пользу заключения о сохранении элементов исходной структуры уже непосредственно свидетельствует сохранение *a*-текстуры при больших кратностях высокотемпературной вытяжки.

Обратимся теперь к результатам исследования малоуглового рассеяния рентгеновых лучей. Ионизационные измерения со щелевой коллимацией показывают, что интенсивность в максимуме малоуглового рефлекса сначала возрастает, а затем монотонно падает (рис. 3, *a* и *b*) по мере увеличения степени вытяжки.

Разумеется, придавать слишком большое значение цифрам, приведенным на рис. 3, не нужно: число экспериментальных точек ограничено, истинное положение максимума при большем числе точек могло бы сместиться и соответственно могла бы измениться интенсивность. Но в плане сравнения эти данные достаточны для однозначных качественных заключений.

Причины уменьшения интенсивности подробно обсуждались в предыдущих работах [12, 13] и сводились, в основном, к выравниванию плотностей кристаллических и аморфных участков фибрилл.

Начальный рост интенсивности рефлекса в максимуме может объясняться двумя причинами. Во-первых, с ростом степени вытяжки вначале

* Везде далее следует иметь в виду, что одновременно изменяется скорость вытяжки, хотя ее влияние может быть очень слабым (см. введение).

происходит улучшение ориентации фибрилл, что ведет к сужению азимутального распределения интенсивности рефлекса, наблюдаемого на фоторентгенограммах при точечной коллимации. Тогда должно происходить увеличение интенсивности в максимуме, что и наблюдается. Во-вторых, остатки (или реликты [14]) исходной структуры могут претерпевать разрушение или иную дальнейшую трансформацию, переходя в новую структуру с характерным для нее большим периодом.

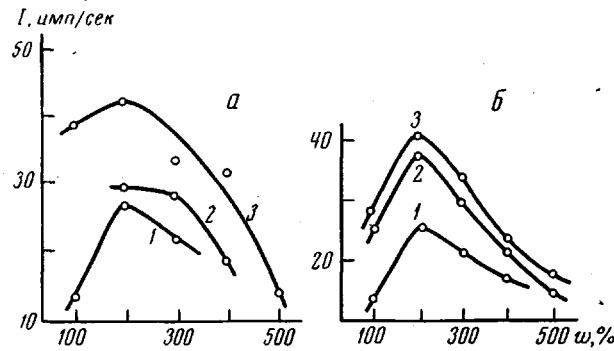


Рис. 3. Зависимость интенсивности в максимуме малогоуглового рефлекса от степени вытяжки волокон:
а — серия А; б — то же, что серия А, но $v_0 = 2,5 \text{ м/мин}$; 1 — 120, 2 — 140, 3 — 160°

С понижением температуры вытяжки интенсивность рефлекса падает, а относительная полуширина ($\Delta\phi/\Phi_m$, где Φ_m — угловое положение максимума интенсивности) несколько увеличивается; последнее означает ухудшение регулярности периодического расположения кристаллитов в фибриллах.

Теперь уместно вспомнить то, что говорилось в вводной части этой статьи по поводу сечений четырехмерного графика и дальнейших ограничений и упрощений эксперимента. С увеличением температуры релаксационный спектр перестройки сферолитов смещается в сторону меньших времен релаксации и, по-видимому, сужается. Поэтому при одной и той же абсолютной деформации механизм деформации при низкой и высокой температуре должен различаться.

При высокотемпературной вытяжке полному исчезновению сферолитной организации (а значит и *a*-текстуры) может предшествовать поворот большей части «лучей» в направлении вытяжки с последующими переходами типа «луч — микрофибрилла» [14], в процессе которых происходит перекачка *a*-текстуры в *c*-текстуру.

При низкотемпературной вытяжке релаксационный спектр растянут, а максимум его сдвинут в сторону больших времен релаксации, и сферолиты могут попросту не успеть пройти через указанные выше неупругие в истинном значении этого слова стадии деформации. В этом случае неизбежны элементы хрупкого разрушения сферолитов, вытягивания тяжей из их граничных областей, возникновения тяжей между обломками и т. д. Пере качка *a*-текстуры в *c*-текстуру также будет происходить, но уже по другим причинам, главным образом, за счет упорядочения и агрегации тяжей в фибриллы. Подобное выдергивание цепей из единичных кристаллов или сферолитов на самом деле наблюдалось [15, 16], так что и этот хрупкий или квазихрупкий механизм перехода *a*-текстуры в *c*-текстуру вполне реален.

Вероятно, в действительности в представленных здесь опытах работали оба механизма, но неупругий доминировал при высоких температурах, а квазихрупкий — при низких.

Как должны проявить себя эти механизмы на «оптическом» уровне? Ответить на этот вопрос однозначно на основании приведенных данных трудно, но некоторые соображения можно высказать. В обоих случаях до определенной кратности вытяжки можно ожидать сохранения «реликтового» рассеяния, обусловленного, однако, различными причинами. В первом случае оно может сохраняться (см. [14]) до полного перехода луч — микрофибрилла, следуя за постепенными поворотами лучей вплоть до полного разворота или, что более вероятно, перекристаллизации входящих в них кристаллитов.

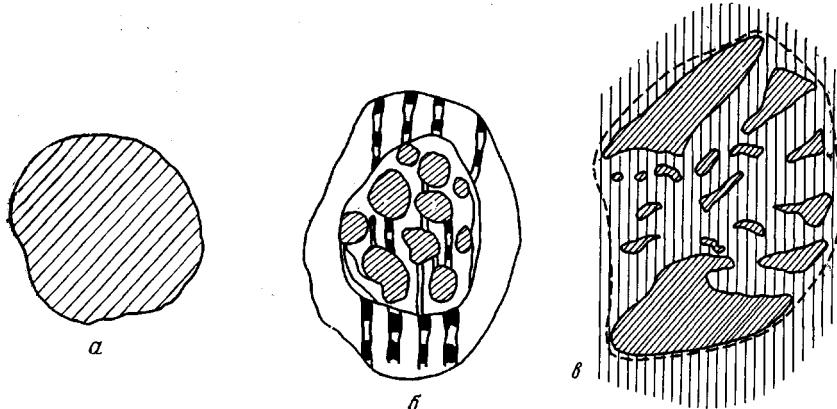


Рис. 4. Одна из возможных схем разрушения сферолита при низких температурах:
а — исходный сферолит; б — деформированный сферолит; неразрушенные участки сферолита, образующие когерентную область, заштрихованы; в — схематическое изображение реальной электронно-микроскопической фотографии сферолита полиэтилена, деформированного при 20° [15]

Во втором случае можно представить себе ситуацию, схематически изображенную на рис. 4. Образовавшиеся тяжи, вытянутые из граничных областей или соединяющие осколки сферолитов, ориентированы в направлении оси вытяжки, совпадающей с v -поляроидом. Поэтому они не могут вносить какой-либо заметный вклад в дифрактограмму. Осколки же образуют корреляционные области, дающие все еще типичные для сферолитов четырехлепестковые картины рассеяния. Что касается смещения лепестков H_v -дифрактограмм к экватору, то оно может быть вызвано как раздвижением осколков вдоль оси растяжения, так и расщеплением рефлексов (за счет неупругого механизма, см. [14]), которое трудно зарегистрировать в силу упомянутых особенностей дифракции от волокна.

Из сказанного еще раз следует, сколь осторожно надо относиться к термину «деформация сферолита», основываясь лишь на одной какой-нибудь методике, и сколь важно, наряду с температурой и величиной деформации, указывать и скорость деформации. Всегда при некоторых заданных температуре (ниже температуры плавления) и величине удлинения имеется некоторая критическая скорость деформации, выше которой сферолиты претерпевают хрупкое разрушение; термин «деформация образца» сохраняет при этом обычный смысл, но термин «деформация сферолитов» физический смысл утрачивает. В то же время, на рентгеновском уровне в обоих случаях происходит, но по разным причинам, перекачка a -текстуры в c -текстуру.

Разумеется, при дальнейшем увеличении скорости деформации следует уже считаться с возникновением микрополостей и микроскопических трещин, могущих привести к хрупкому разрушению всего образца (ср. [17]). Но этот вопрос уже выходит за рамки данной статьи.

В заключение особо обсудим результаты исследования волокон, вытянутых при 165°. Тот ход «деформации» сферолитов с ростом температуры,

который наблюдается при всех других температурах, в этом случае нарушается. Более того, при кратности вытяжки, равной двум, судя по рис. 5, *ж*, сферолиты должны быть сплюснутыми. H_v -дифрактограмма на рис. 5, *ж* качественно такая же, как H_v -дифрактограмма исходного волокна (рис. 1, *а*). Однако распределения ориентации кристаллитов в этих волокнах заметно различаются (ср. рис. 2, *г* и рис. 1, *б*).

Структурная интерпретация этих наблюдений требует дополнительных исследований.

На основании полученных результатов и литературных данных можно представить себе характерные особенности процессов деформации сферолитов следующим образом. При низких температурах на начальных стадиях вытяжки происходит значительное преобразование исходной сферолитной структуры. Возможные типы нарушений описаны в цитированной литературе [12, 13], а также в [18, 19]; мы хотим лишь подчеркнуть, что превращения сразу же захватывают исходные лучи, составляющие сферолиты. Эта схема вполне согласуется с результатами Слуцкера с сотр. [4, 5].

Напротив, при высоких температурах и небольших вытяжках лучи сферолитов в основном поворачиваются как целое вдоль оси растяжения, что и приводит к появлению четкой *α*-текстуры, при этом и сферолит, в значительной мере сохраняет свою гомогенность, лишь деформируясь. Указанная схема согласуется с результатами работ [3, 11, 14, 17]. При высоких степенях вытяжки (предразрывных) *α*-текстура практически исчезает при всех температурах вытяжки, и разница в структуре волокон, вытянутых при разных температурах, заключается лишь в величине больших периодов, величине и совершенстве отдельных кристаллитов и фибрill и т. п.

При высоких температурах и сравнительно малых, использованных здесь скоростях деформации исчезновение *α*-текстуры и переход ее в фибрillлярную *c*-текстуру происходит при гораздо больших степенях вытяжки, чем при низких температурах; кроме того, при высоких температурах кристаллиты *α*-текстуры, претерпевающие переход, хорошо ориентированы вдоль оси волокна. Из литературы известно [20], что в этом случае единичные кристаллы изотактического полипропилена деформируются, образуя фибрillы с *c*-текстурой за счет разворачивания складок цепей.

При низкотемпературной вытяжке (и выше «критической» скорости деформации, соответствующей этой температуре) переход *α*-текстуры в *c*-текстуру осуществляется при низкой ориентации кристаллитов *α*-текстуры; *α*-оси большой части кристаллитов составляют значительный угол с направлением растяжения, переход *α*-текстуры в *c*-текстуру происходит, видимо, как в случае единичных кристаллов [18, 20], путем разрушения за счет сдвигов и скольжения вдоль плоскостей складывания. По-видимому, в наших опытах ни один из указанных механизмов не работал в чистом виде, но при высокотемпературной вытяжке доминировал первый, а при низкотемпературной — второй.

Авторы признательны Ю. В. Бресткину за постоянное обсуждение и критику в ходе выполнения работы, В. Г. Баанову за обсуждение полученных результатов и А. Н. Герасимовой за помощь при съемке H_v -дифрактограмм.

Выводы

Тремя независимыми дифракционными методами, охватывающими диапазон размеров от нескольких ангстремов до нескольких микронов, исследовано влияние степени вытяжки и температуры на надмолекулярную структуру волокон из изотактического полипропилена.

1. С ростом температуры (но при фиксированной степени вытяжки) или с ростом степени вытяжки (но при фиксированной температуре) наблюдаются следующие структурные изменения: а) улучшение ориентации

кристаллитов в α - и c -текстурах и постепенный переход α -текстуры в c -текстуру; б) увеличение кажущейся деформации сферолитов и ослабление интенсивности сферолитной картины рассеяния поляризованного света на H_v -дифрактограммах вплоть до ее полного исчезновения.

2. При небольших степенях вытяжки наблюдается усиление интенсивности малоуглового рефлекса, что может объясняться улучшением ориентации фибрillard, а также переходом сферолитной структуры в фибрillлярную. При дальнейшем увеличении степени вытяжки интенсивность малоуглового рефлекса проходит через максимум, а затем монотонно уменьшается, что объясняется выравниванием плотностей кристаллических и аморфных участков.

3. Уменьшение доли α -текстуры, ослабление сферолитной картины рассеяния на H_v -дифрактограммах, а также возрастание интенсивности малоуглового рефлекса, происходящие с ростом степени вытяжки, представляются взаимосвязанными явлениями, отражающими механизмы деформации и соответствующей перестройки структуры волокон.

При высоких температурах доминирует неупругий механизм деформации, не связанный с разрушением сферолита как целого, а при низких температурах — псевдохрупкий. Несмотря на различную природу этих механизмов, в конечном счете они приводят к сходным изменениям на рентгеновском уровне структурной организации, выражющимся в «перекачке» α -текстуры в c -текстуру.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Samuels, J. Polymer Sci., A3, 1741, 1965.
2. Т. И. Волков, Г. С. Фаршян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А11, 108, 1969.
3. R. J. Samuels, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1101, 1968.
4. А. Е. Громов, А. И. Слудкер, Сб. Карбопенные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 1795.
5. А. И. Слудкер, Диссертация, 1967.
6. F. J. Balta-Calleja, A. Peterlin, J. Mater. Sci., 4, 722, 1969.
7. Т. И. Волков, Высокомолек. соед., А9, 2751, 1967.
8. Г. С. Фаршян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 1574, 1970.
9. Т. И. Волков, В. Г. Баранов, В. А. Дувакин, П. А. Ильченко, М. С. Курженкова, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1969, 207.
10. N. Compostella, A. Coen, F. Bertinotti, Angew. Chemie, 74, 618, 1962.
11. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Г. И. Волков, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., Б10, 598, 1968.
12. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, А. Г. Повещенко, С. Я. Френкель, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., А10, 1191, 1968.
13. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 2025, 1970.
14. В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Т. И. Волков, К. А. Гаспарян, Физика твердого тела, 11, 1220, 1969.
15. K. Kobayashi, T. Nagasawa, J. Polymer Sci., C15, 163, 1967.
16. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., А12, 1949, 1970.
17. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, дополнения редактора № 1 и 2, изд-во «Химия», 1968.
18. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C18, 123, 1967.
19. J. L. Hay, A. Keller, Kolloid-Z., 204, 43, 1965.
20. P. Segga, D. R. Morrow, J. A. Saenger, J. Macromolec. Sci., B3, 33, 1969.

DEFORMATION OF SPHERULITES AND TRANSITION
OF THE *a*-TEXTURE OF CRYSTALLITES INTO THE
c-TEXTURE DURING DRAWING OF ISOTACTIC
POLYPROPYLENE FIBERS

*B. M. Ginzburg, Sh. Tutchiev, I. T. Moneva, A. A. Khusainov,
S. Ya. Mezhirova, S. Ya. Frenkel*

S u m m a r y

The effect of temperature and drawing degree on the supramolecular organization of isotactic propylene fibers has been studied by the methods of small angle scattering of polarized light and x-rays scattering at small and large angles. With rising temperature (but at fixed drawing degree), the orientation of crystallites in *a*- and *c*-textures improves and the «apparent» deformation of spherulites observed on H_v -diffraction patterns increases. The *a*-texture fraction also increases. With rising drawing degree (at fixed temperature), a discrete transition of *a*-texture to *c*-texture occurs, the qualitative ratio of these textures changing gradually. At high temperatures the non-elastic deformation mechanism prevails for spherulites, which involves no destruction of spherulite as a whole, at low temperatures — the pseudobrittle one. In the latter case in particular, the notion «spherulite deformation» becomes senseless.
