

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОГО ВЫТЯГИВАНИЯ ВОЛОКОН
ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

М. П. Зверев, Л. А. Половихина

Проведено сравнительное исследование ориентационного вытягивания волокон из ПП и ПЭТФ в широкой области температур, включая температуры вблизи плавления полимера. Показано, что волокно из гибкоцепного ПП можно вытягивать при температурах на 10—15° выше $T_{пл}$ полимера, что приводит к получению волокон с высокой механической прочностью и ориентацией. Максимальная температура вытягивания волокна из ПЭТФ составляет 230°, что значительно ниже $T_{пл}$ полимера. Высказано предположение о том, что волокна из ПП в отличие от ПЭТФ имеют менее напряженные аморфные участки, в которых цепи, связывающие кристаллиты, являются невыпрямленными и поэтому такие волокна можно вытягивать при более высоких температурах.

Известно, что ориентационное вытягивание волокон из кристаллических полимеров, при котором достигается высокая механическая прочность, следует осуществлять при температуре на 20—30° ниже температуры плавления $T_{пл}$ полимера [1, 2]. Дальнейшее повышение температуры приводит к разориентации полимерного материала ввиду возрастания доли пластической деформации так же, как это наблюдается для аморфных полимеров, если ориентационное упрочнение осуществляется вблизи температуры перехода полимера в вязкотекущее состояние. Между тем $T_{пл}$ кристаллического полимера можно увеличить, если образец будет находиться в напряженном состоянии [3, 4].

За последнее время в литературе [5] появились сообщения, в которых указывается на возможность ориентационного вытягивания волокон из кристаллических полимеров вблизи $T_{пл}$, что приводит к возрастанию ориентации, а следовательно, и к увеличению механической прочности. Поэтому актуальность проведения исследований в направлении ориентационного вытягивания изделий вблизи $T_{пл}$ очевидна.

В данной работе была предпринята попытка оценить влияние химической природы кристаллических полимеров на процесс ориентационного вытягивания волокон из полимеров разного химического строения — ПП и ПЭТФ вблизи их $T_{пл}$.

В качестве объектов исследования использовали комплексные нити из ПП и ПЭТФ, которые имели следующие характеристики: ПП: $[\eta]=1,4$ (декалин, 135°); $\rho=0,9085 \text{ г}/\text{см}^3$, содержание атактических и стереоблок-полимерных структур 4,15%; величина двулучепреломления 0,0113; $T_{пл}=170^\circ$; волокно из ПЭТФ: $\eta_{уд}=0,26$ (трикрезол, 20°); $\rho=1,3265 \text{ г}/\text{см}^3$; величина двулучепреломления 0,01 и $T_{пл}=258^\circ$.

Нити из ПП и ПЭТФ формовали на прядильной экструзионной машине [6]. В качестве пластификатора для ПЭТФ [7] использовали бутилфталоилбутилгликолят, который вводили в полимер в количестве 10%. Из пластифицированного полимера формировали образцы, T_c которых составляла 42°, в то время как T_c непластифицированного ПЭТФ — 78°.

Вытягивание волокон проводили на специальном приборе [8] в атмосфере горячего воздуха при скорости деформации 0,31 м/мин. Вытягивание волокон вблизи $T_{пл}$ неориентированного полимера осуществляли следующим образом: невытянутое волокно направляли в печь при температуре ниже $T_{пл}$ полимера, затем печь нагревали

до заданной температуры со скоростью 4 град/мин, при этом волокно находилось в напряженном состоянии. Когда температура в печи достигала нужной величины, осуществляли процесс вытягивания волокна.

Механические свойства вытянутых волокон определяли на динамометре типа Поляни [9]. Плотность волокон измеряли флотационным методом [10]. Исследование двулучепреломления волокон проводили на поляризационном микроскопе МИН-8 компенсационным методом. Термовые эффекты растворения волокон из ПЭТФ определяли на адиабатическом калориметре системы Скуратова [11]. В качестве растворителя использовали о-хлорфенол.

Структуру волокон под большими углами изучали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1 с использованием CuK_α -излучения, фильтрованного никелем. По данным дифрактограмм определяли истинную интегральную полуширину рефлекса 110 (ПП-волокно) и 010 (волокно из ПЭТФ) и средний угол разориентации ϕ (град) кристаллитов относительно оси волокна. Величину ϕ рассчитывали, исходя из измеренной азимутальной полуширины указанных рефлексов [12]. Структуру волокон под малыми углами исследовали по методике, описанной в работе [13].

Свойства ПП-волокна, вытянутого при разных температурах, включая область температур вблизи плавления полимера, приведены в табл. 1, из которой следует, что у волокна, вытянутого при 30°, прочность, пересчитанная на истинное сечение σ_n , и плотность ρ снижаются с повышением степени вытягивания, в то время как ориентация в направлении приложенных усилий возрастает (увеличение величины двулучепреломления Δn).

Для изучения структуры волокон, вытянутых при 30°, были проведены опыты по сорбции иода. Как видно из рис. 1, у волокна, вытянутого на 350%, равновесная сорбция иода выше по сравнению с волокном, вытянутым на 300%. Это свидетельствует о том, что снижение прочности σ_n и плотности связано с образованием дефектов в структуре ПП-волокна, вытянутого при комнатной температуре.

Увеличение температуры до 120° приводит к повышению степени вытягивания волокна, что способствует получению изделий с более высокой механической прочностью. Волокно, вытянутое при 140°, несмотря на большую степень деформации, имеет прочность σ_n , равную прочности волокна, вытянутого при 120° (табл. 1). Дальнейшее увеличение температуры ориентационного вытягивания волокна (до 150°) приводит к снижению прочности σ_n . Это связано с увеличением доли пластической деформации, которая способствует разориентации полимера. Действительно, волокно, вытянутое на 600% при 150°, имеет величину двулучепреломления ниже, чем волокно, вытянутое при 140°; значения Δn равны 0,0352 и 0,0360 соответственно.

На основании известных из литературы [4] экспериментальных данных о том, что $T_{\text{пл}}$ кристаллического полимера возрастает, если образец находится под нагрузкой, была предпринята попытка осуществить вытягивание ПП-волокна вблизи $T_{\text{пл}}$ неориентированного полимера. ПП-волокно, вытянутое при 170 и 180°, имеет прочность примерно на 30% выше по сравнению с волокном, максимально вытянутым при 120° (табл. 1). Вытягивание волокна в области температур вблизи плавления полимера сопровождается увеличением ориентации, что подтверждается данными по снижению угла разориентации кристаллитов и возрастанию величины двулучепреломления (табл. 1). Однако если вытягивание волокна проводить при 180° на ту же степень (530%), что и при 120°, то наблюдается уменьшение σ_n по сравнению с волокном, полученным при 120°, вследствие разориентации макромолекул полимера. На это указывают данные по изменению Δn и ϕ (табл. 1).

Вытягивание ПП-волокна в области температур вблизи плавления полимера сопровождается значительным увеличением плотности, которое обусловлено возрастанием размеров кристаллитов (данные по изменению интегральной полуширины рефлекса 110) (табл. 1).

Таким образом, с целью повышения механической прочности изделий из кристаллических гибкоцепных полимеров их вытягивание можно осу-

Таблица 1

Изменение свойств полипропиленового волокна от степени и температуры вытягивания

Температура вытягивания, °C <i>T_B</i>	Степень вытягивания, %	Модуль <i>E</i> , кГ/мм ²	σ_{H} , кГ/мм ²	Удлинение ε, %	σ_{I} , кГ/мм ²	Δn	ρ , г/см ³	Φ, град	$\Delta_{ист}$, град	Большой период <i>D</i> , Å
30	300	—	21	91	40	0,0281	0,9065	—	—	—
30	350	93	26	52	34	0,0301	0,9062	—	—	—
120	530	205	67	45	97	0,0360	0,9127	9,30	0,0285	135
140	600	230	67	44	96	0,0360	0,9190	—	—	—
150	600	219	61	41	86	0,0352	0,9200	—	—	—
170	710	316	84	32	110	0,0385	0,9245	—	—	—
180	530	320	58	37	79	0,0337	0,9235	9,67	0,0142	250
180	770	332	84	33	112	0,0384	0,9255	8,30	0,0178	250

Таблица 2

Свойства и структура волокна из ПЭТФ, вытянутого на 380%

<i>T_B</i> , °C	σ_0 , кГ/мм ²	<i>E</i> , кГ/мм ²	σ_H , кГ/мм ²	ε, %	Δn	Φ, град	ρ , г/см ³	<i>Q</i> , кал/г	$\Delta_{ист}$, град	<i>D</i> , Å
45	3,74	242	47	29	0,217	—	1,3590	8,08	—	—
110	2,48	271	54	22	0,227	10	1,3700	8,03	0,0529	—
140	2,34	270	54	24	0,226	10	1,3755	5,45	0,0405	—
170	2,16	281	58	24	0,234	8,7	1,3810	3,22	0,0333	113
230	1,80	250	51	20	0,238	—	1,3910	—	0,0234	135

ществлять вблизи $T_{пл}$ высокомолекулярных соединений. При выбранных условиях вытягивания максимальная температура, при которой происходит упрочнение волокна, составляет 180°. Дальнейшее повышение температуры вытягивания приводит к разрушению волокна в процессе его деформации.

В табл. 2 представлены данные по ориентационному вытягиванию волокна из ПЭТФ при различных температурах.

Из табл. 2 видно, что при повышении температуры вытягивания напряжение σ_0 снижается от 3,74 кГ/мм² при 45° до 1,80 кГ/мм² при 230°. Температура 230° для волокна из ПЭТФ является максимальной. Выше этой температуры волокно, независимо от степени вытягивания, разрушается в процессе его деформации.

В области температур вытягивания волокна от 45 до 170° наблюдается возрастание модуля упругости и прочности. Между тем волокно, вытянутое при 230°, имеет механические свойства ниже, чем волокно, вытянутое при 170°. Можно предположить, что снижение прочности σ_0 волокна, вытянутого при 230°, обусловлено разориентацией полимера, поскольку падает напряжение σ_0 . Однако волокно, вытянутое при 230°, имеет более высокую величину двулучепреломления по сравнению с волокном, вытянутым при 170°. Поэтому снижение прочности при указанной температуре нельзя объяснить разориентацией полимера.

Из табл. 2 следует, что волокна, вытянутые при 110 и 140°, имеют одинаковые значения Δn и Φ , т. е. при этих температурах вытягивания не изменяется ориентация в направлении приложенных усилий, поэтому образцы имеют одинаковую прочность, несмотря на то, что волокно, вытянутое при 140°, имеет большую плотность ρ , ниже значения теплоты растворения *Q* и истинной интегральной полуширины рефлекса $\Delta_{ист}$. Эти данные указывают на увеличение размеров кристаллитов или степени их совершенства.

Представляет интерес сопоставить данные по изменению плотности и размеров кристаллитов для волокон, вытянутых при 170 и 110°, а также

при 230 и 170°. Из табл. 2 видно, что относительное изменение этих величин примерно одинаковое, в то время как интенсивность малоуглового максимума волокна, вытянутого при 230°, возрастает в 4 раза по сравнению с этим показателем волокна, вытянутого при 170°, а для волокна, вытянутого при 170°, значение интенсивности малоуглового максимума больше (примерно в 3 раза), чем для волокна, вытянутого при 110° (рис. 2). Как известно [14], интенсивность малоуглового максимума

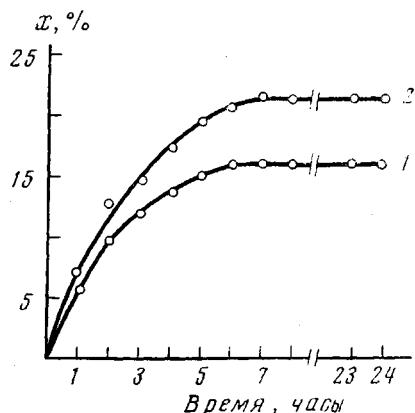


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика сорбции иода ПП-волокном (x — относительная сорбция), вытянутым при 30° на 300 (1) и 350% (2)

Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния волокон ПЭТФ при температурах вытягивания 45 (1), 110 (2), 140 (3), 170 (4) и 230° (5)

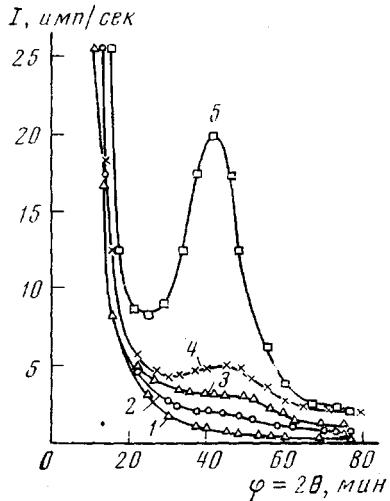


Рис. 2

характеризует разницу в плотностях кристаллических и аморфных областей полимера. Можно предположить, что возрастание интенсивности малоуглового максимума обусловлено тем, что волокно, вытянутое при 230°, несмотря на высокую ориентацию, имеет низкую плотность межкристаллитных областей фибрилл. Интенсивная кристаллизация в процессе вытягивания волокна при 230° приводит к возрастанию размеров кристаллитов, что, по-видимому, способствует уменьшению числа проходных цепей между кристаллитами и сказывается на изменении плотности аморфных участков полимера. Это согласуется с данными по изучению механических свойств волокна, вытянутого при 45° на 380% и затем термофиксированного при 110, 140, 170 и 230° (табл. 3). Все образцы независимо от температуры прогрева имеют практически одинаковую ориентацию, в то время как разрывная прочность волокна, термофиксированного при 230°, значительно ниже по сравнению с другими образцами.

Наконец, согласно представлениям, развиваемым Журковым с сотр. [15], ориентированные волокна с одинаковым числом несущих проходных цепей имеют при температуре жидкого азота постоянную разрывную нагрузку, рассчитанную на начальное сечение. Была определена разрывная нагрузка при температуре жидкого азота для волокон из ПЭТФ и ПП, вытянутых при различных температурах. Из рис. 3, а видно, что разрывная нагрузка волокна из ПЭТФ, вытянутого при 230° или прогретого при этой температуре, имеет отклонение от линейной зависимости нагрузка — Δn , которое, по-видимому, связано с уменьшением числа проходных цепей между кристаллитами полимера ввиду увеличения разме-

ров кристаллитов. Для волокна из ПП, вытянутого при различных температурах, наблюдается постоянная величина разрывной нагрузки (рис. 3, б).

Изменить способность ПЭТФ к кристаллизации можно путем введения в него пластификатора. В качестве пластификатора использовали бутилфталоилбутилгликолят, который добавляли в полимер в количестве 10 вес. %. Свойства пластифицированной пленки, вытянутой при высоких

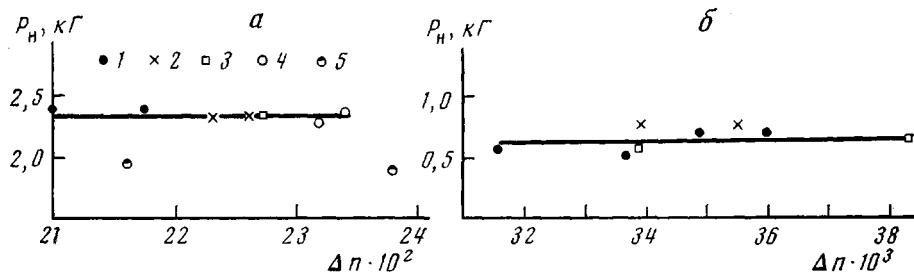


Рис. 3. Изменение разрывной нагрузки волокон из ПЭТФ (а) и ПП (б), определенной при -196° от величины Δn при температурах вытягивания: а — 45 (1); 110 (2); 140 (3); 170 (4) и 230° (5); б — 120 (1); 140 (2) и 180° (3)

температурах, представлены в табл. 4, из которой следует, что ориентационное вытягивание пластифицированного образца осуществляется выше $T_{\text{пл}}$ полимера. При увеличении температуры ориентационного упрочнения пластифицированного образца возрастает степень вытягивания. Так, если при 230° степень вытягивания составляет 600%, то при 288° она равна 1200%, что приводит к получению более прочных пленок (табл. 4). Аналогичные результаты были получены при ориентационном вытягивании волокна вблизи $T_{\text{пл}}$ неориентированного полимера.

Таким образом, вытягивание волокон в области высоких температур характеризуется специфическими особенностями, связанными с химической природой высокомолекулярных соединений. Так, вытягивание волок-

Таблица 3

Изменение свойств волокна, вытянутого при 45° на 380%, от температуры прогрева

$T, ^{\circ}\text{C}$	$E, \text{kG/mm}^2$	$\sigma_{\text{H}}, \text{kG/mm}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma_{\text{И}}, \text{kG/mm}^2$	Δn	$\rho, \text{g/cm}^3$	$Q, \text{кал/г}$
110	254	48,4	24,0	60,5	0,212	1,3720	—
140	284	47,7	29,7	61,5	0,218	1,3741	5,35
170	290	48,7	27,3	62,0	0,220	1,3810	2,94
230	200	41,0	19,5	49,0	0,216	1,3935	0,20

Таблица 4

Свойства пластифицированного образца из ПЭТФ, вытянутого при различных температурах

$T_{\text{В}}, ^{\circ}\text{C}$	Степень вытягивания, %	$\sigma_{\text{H}}, \text{kG/mm}^2$	$\varepsilon, \%$	$\sigma_{\text{И}}, \text{kG/mm}^2$	$\rho, \text{g/cm}^3$
230	600	24,0	28	30,7	1,3880
250	700	30,8	24	38,2	1,3910
270	870	42,3	25	52,9	1,3920
288	1200	49,5	21	59,9	1,3900

на из гибкоцепного ПП можно осуществлять вблизи $T_{\text{пл}}$ полимера, если оно находится в напряженном состоянии. Волокно, вытянутое вблизи $T_{\text{пл}}$ полимера, имеет высокую прочность, так как увеличивается ориентация в направлении приложенных усилий.

Однако в противоположность волокну из ПП, максимальная температура, при которой можно вытянуть волокно из ПЭТФ, составляет 230° , что значительно ниже $T_{\text{пл}}$ полимера. Волокно, вытянутое при этой температуре, несмотря на высокую ориентацию, имеет низкую плотность аморфных участков фибрилл.

Можно предположить, что волокно из гибкоцепного ПП в отличие от волокна из ПЭТФ имеет менее напряженные аморфные участки фибрилл, в которых цепи, связывающие кристаллиты, являются менее выпрямленными, и поэтому такое волокно можно вытягивать вблизи $T_{\text{пл}}$ полимера. Справедливость высказанного предположения подтверждается данными по упрочнению пластифицированных образцов из ПЭТФ. Как известно [16], при введении 5–10 вес.% пластификатора в кристаллические полимеры происходит снижение плотности аморфных участков полимерных материалов.

Считаем своим долгом выразить глубокую благодарность сотрудникам НИФХИ им. Л. Я. Карпова Ю. А. Зубову и В. И. Селиховой за рентгенографическое исследование структуры волокон и проявленный интерес к полученным данным.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
2 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Зверев, В. С. Клименков, Т. Ф. Костица, Высокомолек. соед., 2, 1620, 1960.
2. М. П. Зверев, Т. Ф. Костица, Л. А. Половихина, Химич. волокна, 1965, № 4, 2.
3. М. П. Зверев, Л. А. Половихина, Высокомолек. соед., Б10, 266, 1968.
4. A. B. Thompson, J. Roy. Inst. Chem., 1961, N 8, 293.
5. А. В. Савицкий, М. П. Носов, Химич. волокна, 1972, № 2, 3.
6. В. М. Бойдаренко, М. П. Зверев, В. С. Клименков, Ю. Г. Гершанович, Т. А. Березкина, Химич. волокна, 1965, № 6, 10.
7. К. Тиниус, Пластификаторы, «Химия», 1964.
8. Авт. свид. 157826, 1963; Бюлл. изобретений, 1963, № 19.
9. Ф. Л. Фогельсон, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
10. Н. В. Михайлов, В. О. Горбачева, Н. Н. Завьялова, Химич. волокна, 1960, № 1, 19.
11. С. М. Скуратов, Коллоидн. ж., 9, 33, 1947.
12. А. И. Слуцкер, А. Е. Громов, Физика твердого тела, 5, 2185, 1963.
13. К. Х. Разиков, Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 760, 1963.
14. Ю. А. Марихин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 7, 441, 1965.
15. А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, В. П. Демичева, Высокомолек. соед., А15, 1286, 1973.
16. С. С. Пелищенко, В. П. Соломко, Высокомолек. соед., А13, 859, 1971.