

© 1991 г. А. Чмель, А. И. Валтонен, И. А. Горшкова,
А. В. Мирза

НЕОДНОРОДНОСТЬ ОРИЕНТАЦИИ В СЕЧЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН, ВЫТЯНУТЫХ ПОСЛЕ ФОРМОВАНИЯ ИЗ РАСТВОРА

Сегментальная ориентация в ПЭ-волокнах с кратностью вытяжки до 20 – немонотонная функция расстояния от поверхности в глубь образца. Минимумы и максимумы ориентации являются следствием исходной неоднородности заготовок для волокон, сформованных из раствора. Ориентация падает в поверхностном слое толщиной ~1 мкм, обогащенном низкомолекулярной фракцией макромолекул и на глубине 3–5 мкм, где локализован уплотненный слой материала («рубашка»), характерный для использованного способа формования.

Данные ИК-спектроскопии по сегментальной ориентации полиолефиновых волокон неоднократно публиковались [1–4]. Совокупность приводимых результатов не позволяет сделать однозначный вывод о большей ориентации цепей на поверхности либо в объеме образцов – для примера укажем на противоречивые выводы перечисленных работ. Причинами расхождений могут быть как неэквивалентность условий приготовления образцов, так и различия молекулярной структуры материала. Общих закономерностей, приводящих к лучшей упорядоченности цепей в объеме или на поверхности не найдено, хотя проблема имеет определенное практическое значение – прежде всего при изготовлении высокопрочных волокон. В настоящей работе приведены результаты, показывающие, что молекулярная ориентация изменяется при удалении в глубь волокон не монотонно, а сложным образом, и сделана попытка объяснить ход зависимости ориентации от расстояния до поверхности.

Образцами служили волокна, сформованные из 2%-ного раствора ПЭ в декалине с $M_n=2 \cdot 10^6$ (обозначаемый ниже как «высокомолекулярный»), а также из раствора, содержащего 2% высокомолекулярного ПЭ и 8% ПЭ со средней $M=8 \cdot 10^4$ («смесь»). Волокна вытягивали при температуре, близкой к температуре плавления, с кратностью 10–20 и регулярно укладывали на рамки с окном 17×17 мм.

ИК-спектры пропускания и НПВО регистрировали на спектрофотометре «Perkin – Elmer» (модель 621). Схема измерений показана на рис. 1. Глубина проникновения света d_s в образец при записи спектра отражения зависит как от угла падения, так и от поляризации излучения. Варьируя оба параметра, удалось проследить за изменением сегментальной ориентации от поверхности в глубь образца. В качестве элемента НПВО использовали термоэластичное халькогенидное стекло ИКС35 [5], что позволило избавиться от воздушного зазора между элементом и волокнами: при нагревании до 60° стекло ИКС35 размягчается и образец «плавляется» в элемент, помещенный в матрицу – оправу [6]. Спектры НПВО записаны при углах падения ИК-света на образец 60, 45 и 37° в двух поляризациях относительно плоскости падения. Кроме изменения поляризации света, варьировали также положение оси ориентации волокон по отношению к плоскости падения света. В результате измерений для каждого угла падения были найдены интенсивности отражения A_{\perp}^s , A_{\parallel}^s , A_{\perp}^p , A_{\parallel}^p , где индексы « s » и « p » характеризуют две поляризации света, а « \perp » и « \parallel » соответствуют положению оси ориентации волокон относительно плоскости падения света (рис. 1). Дихроичное отношение R для каждой из ИК-полос определяли как отношение $\lg A_{\parallel}^s / \lg A_{\perp}^s = R^s$ либо $\lg A_{\parallel}^p / \lg A_{\perp}^p = R^p$. Различие величин R^s и R^p обусловлено, во-первых, различием в глубине проникновения света в образец (и соответст-

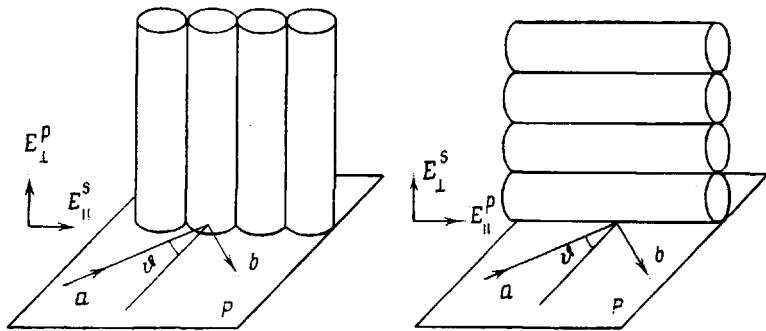


Рис. 1. Направление электрического вектора ИК-излучения E относительно плоскости падения P и оси волокон при вертикальном (а) и горизонтальном (б) положениях последних относительно P ; а, б – соответственно падающий и отраженный световые пучки

вующим изменением свойств образца); во-вторых, неэквивалентными потерями на паразитное рассеяние для s - и p -компонент. Поэтому для R брали среднее значение $R = (R_s + R_p)/2$. Это позволяло уменьшить погрешность определения абсолютной интенсивности полос, но вносило неопределенность в расчет глубины проникновения света, равную разнице в d_s для двух компонент поляризации.

Пример спектра НПВО волокон, полученный с помощью термопластичного элемента, показан на рис. 2. Здесь выделены участки, на которых расположены два дублета 720–731 и 1462–1470 см^{-1} , возникающих в результате расщепления полос колебаний групп CH_2 из-за взаимодействия соседних молекул в кристаллической области. Полосы 720 и 1462 см^{-1} отвечают колебаниям групп CH_2 как в аморфной, так и в кристаллической фазе, тогда как полосы 731 и 1470 см^{-1} – только в кристаллической [7]. Глубина проникновения ИК-света в образец при записи спектров НПВО в области низкочастотного дублета приблизительно вдвое выше, чем в области высокочастотного, т. е. расчет дихроизма обеих пар полос (720–731 и 1462–1470 см^{-1}) дает дополнительную информацию об изменении ориентации при удалении от поверхности образца. Величина d_s для всех перечисленных случаев, т. е. для набора углов падения, поляризаций света и спектральных областей, определена по таблицам [8]. Толщина исследуемого поверхностного слоя составляла от 0,6 мкм до полной толщины образца (при записи спектра пропускания).

Среднее значение второго момента ориентационной функции $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$ связано с R соотношением [9]

$$\overline{P_2(\cos \theta)} = \frac{1}{2(3 \cos^2 \theta - 1)} = \frac{R+2}{R-1} \frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} \quad (1)$$

Здесь θ , β – соответственно углы между осью ориентации молекулярного сегмента и осью вытяжки волокна, осью вытяжки и направлением дипольного момента перехода. Ввиду того, что для полос 720, 731, 1462 и 1470 см^{-1} в спектре ПЭ $\beta = \pi/2$, уравнение (1), решенное относительно $\cos^2 \theta$, принимает простой вид

$$\cos^2 \theta = \frac{2-R}{2+R} \quad (2)$$

Результаты представлены на рис. 3 раздельно для кристаллических областей и для образца в целом, т. е. с учетом вклада аморфных прослоек. Общие закономерности таковы. До вытяжки ориентация всех образцов, задаваемая формированием, быстро растет при удалении от поверхности, достигая максимального значения на глубине 1–1,5 мкм. При дальней-

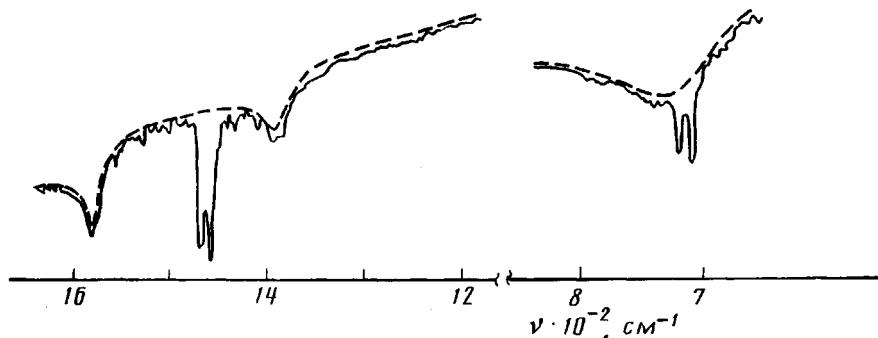


Рис. 2. Спектр НПВО волокон ПЭ в области дублетов 720–731 и 1462–1470 см^{-1} , записанный в неполяризованном свете (на фоне спектра термопластичного элемента НПВО) при угле падения света 45°

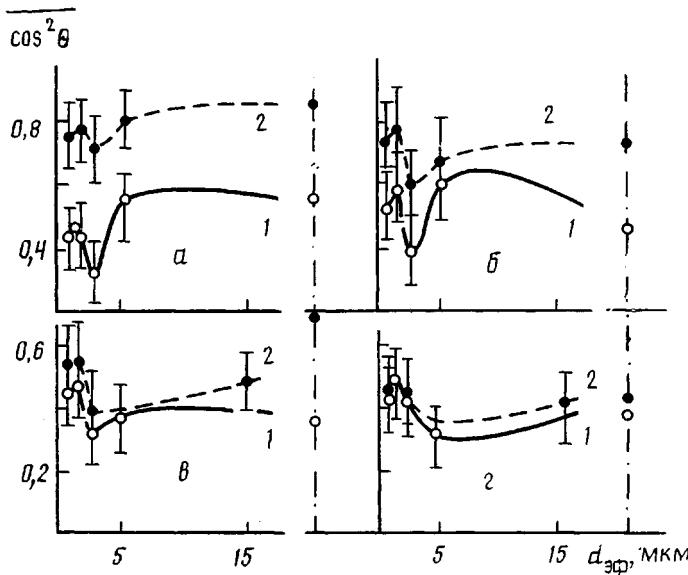


Рис. 3. Зависимость ориентации молекулярных цепей от расстояния до поверхности волокон в кристаллических областях (a, б) и аморфных прослойках (б, г) образцов высокомолекулярного волокна (a, б) и смеси (в, г): 1 – заготовки до вытяжки, 2 – после вытяжки кратностью 20 (а, б) и 2,5 (в, г). На штрихпунктирных вертикалях d обозначены точки, соответствующие объемным (усредненным по толщине волокон d) значениям

шем удалении от поверхности $\cos^2 \theta$ сначала падает (минимальное значение в области 3–5 мкм), а затем вновь несколько возрастает.

После 10–20-кратной вытяжки сформованных заготовок величина $\cos^2 \theta$ увеличивается во всех случаях, но в объеме в большей степени, чем на поверхности, а в кристаллических областях больше, чем в аморфных. Образец в целом имеет в объеме более высокую ориентацию. Однако и после вытяжки сохраняется сложный, с максимумами и минимумами, ход зависимости $\cos^2 \theta$ от расстояния от поверхности.

Здесь сделаем замечание о надежности измерений. Поскольку запись спектров при каждом угле падения света проводили с использованием конструктивно различных элементов НПВО, можно считать, что каждая точка на графиках рис. 3 получена в результате независимых измерений. Поэтому воспроизводимость начального участка зависимости $\cos^2 \theta$ от d , для всех образцов указывает на достоверность вывода о сложном характере изменения ориентации от поверхности в глубь волокон (хотя абсолютная величина изменений $\cos^2 \theta$ сопоставима с погрешностью измерения).

Обнаруженные закономерности могут быть объяснены морфологическими особенностями волокна, сформованного из раствора сухо-мокрым способом и вытянутого при повышенных температурах на контактном термоградиентном нагревателе. Сравнительно низкие значения ориентации на поверхности обусловлены, по-видимому, характерным для полиолефинов свойством «выталкивать» на поверхность относительно короткие цепи и «хвосты» макромолекул [10]. Скачок ориентации (увеличение и последующее понижение) по мере продвижения в глубь волокна, вероятно, связан с наличием оболочки, более плотной сравнительно с самым поверхностным и глубинными слоями. Образование такой «рубашки» при подобном способе формования хорошо известно [11]. Низкое значение ориентации в сопоставлении с данными для ориентированных пленок, сформованных из расплава [4], можно объяснить тем, что предельная степень вытяжки для образцов, сформованных из низкоконцентрированных растворов, существенно больше, чем при получении из расплава и достигает кратности $\sim 10^2$. Выше были приведены результаты измерений для образцов, вытяжка которых далека от предела. Дальнейшее увеличение степени вытяжки приводит к возрастанию общей ориентации [12].

Качественных различий в характере ориентации высокомолекулярного волокна и смеси не наблюдали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flournoy P. A. // Physical Methods in Macromolecular Chemistry V. 1/Ed. by Carroll B. N. Y., 1969. P. 109.
2. Бронников С. В., Веттегренъ В. И., Коржавин Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 2. С. 97.
3. Gupta M. K., Carlsson D. J., Wiles D. M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 9. Р. 1011.
4. Марихин В. А., Валтонен А. И., Золотарев В. М., Мирза А. В., Мясникова Л. П., Чмель А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 31. № 11. С. 2378.
5. Pat. 2148024B GB, 1986.
6. Золотарев В. М. // Оптико-мех. пром-сть. 1988. № 8. С. 50.
7. Snyder R. G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 10. Р. 1316.
8. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М., 1970.
9. Samuels R. J. Structural Polymer Properties. N. Y., 1974.
10. Веттегренъ В. И., Новак И. И., Чмель А. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 9. С. 665.
11. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Демичева В. П., Фролова И. Л., Шмик Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1801.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
АН СССР

Поступила в редакцию
11.12.90