

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1959

### ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

#### XVI. ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СТРУКТУРЫ

*З. Г. Серебрякова, Н. В. Михайлов*

Одно из отрицательных свойств полиамидных волокон — их недостаточная гигроскопичность, которая во многих случаях снижает эксплуатационные свойства капронового волокна. В связи с этим необходимо было изучить сорбционные свойства полиамидных волокон, чтобы отыскать пути их изменения.

Известно, что синтетические полиамиды типа поликаролактама (волокно капрон) и полигексаметиленадипамида (волокно найлон) являются кристаллическими полимерами. В работах Каргина с соавторами [1, 2] высказано предположение о существовании в полимерах преимущественно простейших структурных форм кристаллов, из которых термодинамически наиболее вероятны пластинчатая и игольчатая, что вызвано кинетическими затруднениями образования более сложных форм из больших линейных молекул.

В работах одного из нас [3, 4, 5] показано, что полиамид в твердом состоянии в зависимости от условий его формования из расплава обладает различной степенью кристаллической упорядоченности и способен сравнительно легко переохлаждаться с образованием стеклообразного аморфного вещества. При этом было высказано предположение, что причина различия сорбционной способности поликаролактама заключается в его структурных особенностях, обусловленных наличием различных типов водородных внутри- и межмолекулярных связей [6, 7, 8].

Сравнительно большое число работ посвящено повышению гидрофильности полиамидных волокон посредством синтеза новых полимеров, имеющих в своем составе гидроксильные группы [9], или введения в состав полимера заместителей гидрофильного характера [10]. Многие авторы рекомендуют получение метилольных производных полиамида или их N-метоксиметил- и N-этоксиметилпроизводных [11]. Однако ряд указанных выше обработок, наряду с увеличением гидрофильности, приводит к потере полиамидами некоторых важных свойств, что делает их непригодными для применения в производстве обычных текстильных материалов.

Следовательно, до настоящего времени еще не найдено удовлетворительных методов модификации полиамидных волокон, позволяющих повысить их гидрофильность без существенного ухудшения физико-химических и физико-механических свойств волокна.

Возможно, что наиболее плодотворными будут попытки поднять гидрофильность полиамидных волокон путем изменения структуры на основе изменения межмолекулярных связей в синтетических полиамидах.

### Экспериментальная часть

Сорбция воды капроновым волокном определялась на вакуумсорбционной установке типа Бак-Бэна, схема которой и методика определения сорбции описаны в работе [13].

В соответствии с высказанным ранее предположением [6—8] о существовании в поликаролактаме различных межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей, можно предположить существование двух механизмов сорбции паров воды поликаролактамом, которая может осуществляться либо за счет свободных микрообъемов в кристаллической фазе полимера (микропор), либо за счет сорбции во всем объеме.

Для выяснения этих вопросов прежде всего представлялось целесообразным выяснить влияние внешней поверхности волокна на его сорбционные свойства. Волокна с различием в величине поверхности до 10 раз ( $Q30 \mu$  и  $2,9 \mu$ ) мы получали путем подбора соответствующих условий прядения. Влияние макроплотности исследовалось на волокнах, в которых создавалась искусственная пористость в процессе их формования, путем введения хлористого калия в расплав поликаролактама и его последующего удаления из готового волокна вымыванием. Способ получения таких образцов состоял в том, что высушенная полiamидная смола, в виде специально измельченной крошки с зазубренной поверхностью, опудривалась тонкоизмельченным (до  $1 \mu$ ) порошком хлористого калия, загружалась в бункер прядильной машины и выпрягдалась обычным способом.

Количество вводимого хлористого калия составляло от 1 до 3% веса смолы. Для его удаления волокно промывалось как горячей ( $90^\circ$ ), так и холодной проточной водой. Полнота вымывания и количество введенного хлористого калия определялись по азотнокислому серебру. Кроме того, мы исследовали сорбционные свойства двух структурно-различных модификаций поликаролактама — аморфной и кристаллической, полученных по методу, разработанному ранее [4].

### Экспериментальные данные и обсуждение полученных результатов

Обычное капроновое волокно сорбирует небольшое количество паров воды (рис. 1). Изотермы сорбции, полученные в наших исследованиях, совпадают с изотермами сорбции, полученными Файнбергом [13], и показывают, что в области низких упругостей пара невытянутое волокно

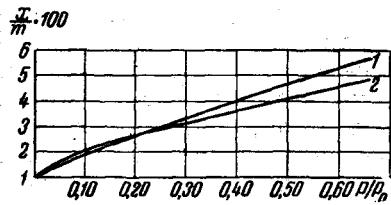


Рис. 1

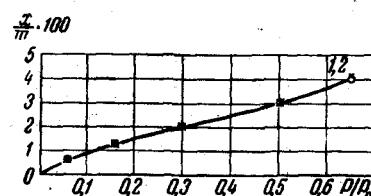


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции влаги вытянутым и невытянутым капроновым волокном  
1 — невытянутое; 2 — вытянутое

Рис. 2. Изотермы сорбции влаги капроновым волокном с различной величиной поверхности  
1 — волокно с номером элементарного волокна 9108; 2 — волокно с номером элементарного волокна 936

сорбирует меньше воды, чем вытянутое. На рис. 2 представлены изотермы сорбции двух образцов капронового волокна с десятикратным различием в величине поверхности. Приведенные данные показывают, что

сорбционные свойства капронового волокна не зависят от величины поверхности. Это свидетельствует о том, что сорбция влаги синтетическими полиамидаами осуществляется главным образом за счет хемосорбции во всем объеме волокна и обусловлена диффузионным механизмом. В связи с этим необходимо было дальнейшее уточнение этого вопроса в зависимости от структуры и фазового состояния полiamida.

Как известно [4], применяя быстрое охлаждение расплава полiamida, можно получить препараты с аморфной структурой. Для образования кристаллической структуры полiamida необходимы условия медленного охлаждения расплава. В таких условиях мы формовали капроновые волокна различной структурной модификации, имеющие ярко выраженное различие, которое проверялось рентгеновским методом.

Рентгенограмма аморфного поликаролактама (рис. 3, а) состоит из одного-двух широких диффузных колец, характерных для аморфных тел, тогда как рентгенограмма кристаллического поликаролактама (рис. 3, б) имеет наибольшее число узких и сравнительно резких по своей интенсивности кольцеобразных интерференций.

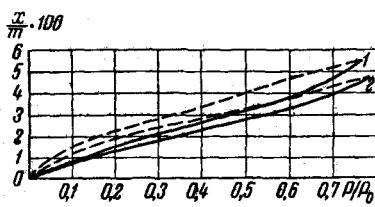
Рис. 4. Изотермы сорбции влаги  
1 — аморфным, 2 — кристаллическим поликаролактамом

Структурное различие двух модификаций поликаролактама, обнаруживаемое рентгенографически, подтверждается сорбционными данными на рис. 4. Эти две модификации имеют различную сорбционную способность. Аморфный полiamид при упругости пара 0,65 сорбирует на 20% больше, чем кристаллический; это различие уменьшается по мере приближения к низким упругостям пара. Аморфный полiamид имеет несколько большую величину гистерезисной петли, чем кристаллический. При этом необходимо отметить, что и в случае кристаллического полiamida величина гистерезиса оказалась неожиданно очень большой, что, по-видимому, связано с недостаточно плотной упаковкой молекул.

Технически используемые капроновые волокна обладают невысокой кристалличностью и резко выраженной структурной неоднородностью в микрообластях. Мы пытались изменить микроструктуру капронового волокна путем введения в полiamидную смолу наполнителей и последующего их удаления, что должно было создать искусственную пористость в волокне и этим нарушить обычно достигаемую упорядоченность макромолекулярной структуры волокна. Полученные волокна содержали от 0,78 до 1,45% хлористого калия и имели физико-механические показатели, близкие к показателям волокна, не содержащего хлористый калий (табл. 1). Но последующая промывка волокна водой, особенно горячей, для удаления хлористого калия приводит к изменению этих показателей. Наблюдается интенсивное уменьшение удлинения невытянутого волокна. Однако такое изменение механических свойств наблюдается и у волокна, не содержащего хлористого калия, но подвергнутого обработке водой в таких же условиях.

Значительное уменьшение удлинения невытянутого волокна после промывки горячей водой в течение длительного времени, вероятно, связано с дополнительной кристаллизацией.

Введение в капроновое волокно хлористого калия и последующее его удаление приводит к увеличению гидрофильтрации капронового волокна. Это увеличение тем выше, чем больше хлористого калия было введено в волокно; это видно из изотерм сорбции, представленных на рис. 5. Увеличение гидрофильтрации волокна после удаления из него хлористого калия однозначно указывает на изменение структуры поликаролактама, поскольку можно полагать, что химический состав полимера остался



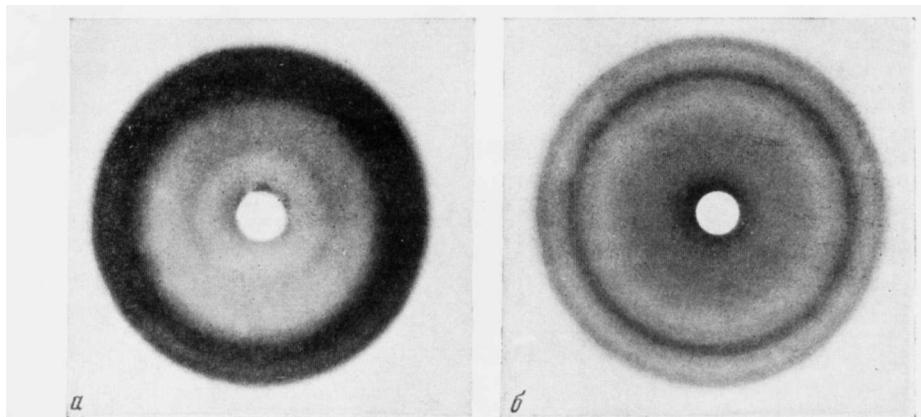


Рис. 3. Рентгенограмма: *a* — аморфного, *б* — кристаллического поликапролактама



Рис. 8. Рентгенограммы невытянутого капронового волокна с искусственно созданной пористостью после промывки горячей водой и прогрева  
*а* — обычное невытянутое волокно; *б* — невытянутое волокно после промывки при  $90^\circ$  в течение 90 час. (*б* и *в* до промывки волокно содержало 0,8% KCl); *в* — невытянутое волокно после прогрева в атмосфере азота при  $190^\circ$

Таблица 1

Физико-механические показатели капронового волокна до и после промывки горячей водой

Наименование образца	Содержание KCl в волокне до промывки, %	До промывки			После промывки		
		номер метрический	разрывная прочность, в км	удлинение, %	номер метрический	разрывная прочность, в км	удлинение, %
Обычное капроновое волокно							
Невытянутое	—	56,7	12,5	395	62,5	11,8	26,5
Вытянутое	—	187,0	37,4	36,6	189	35,8	13,2
Капроновое волокно с добавками хлористого калия							
Невытянутое	0,8	41,3	9,6	496,0	45,8	3,2	6,8
Вытянутое	0,78	128	31,2	18,5	122	22,6	14,1
Невытянутое	1,30	50,5	10,4	406,7	67,8	10,1	16,2
Вытянутое	1,01	190,0	38,3	29,7	175	27,0	27,3
Невытянутое	1,45	55,6	11,2	424,9	60,1	10,4	20,5
Вытянутое	1,20	186,0	36,1	20,5	178	34,8	19,5

прежним. Обнаружить наличие пор и установить их размеры доступными нам методами не удалось. Не дали ответа на этот вопрос и микроскопические исследования.

Вероятно введение наполнителей не вызывает образования достаточно заметных микропор, а расстраивает главным образом кристаллическую решетку полиамида, что видно при сравнении рентгенограмм капронового волокна, полученного без хлористого калия и с его добавками (рис. 8).

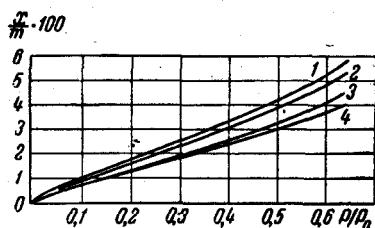


Рис. 5

Рис. 5. Изотермы сорбции влаги невытянутым капроновым волокном, полученным с различными добавками KCl

1 — волокно, содержащее 1,45% KCl; 2 — волокно, содержащее 1,3% KCl; 3 — волокно, содержащее 0,8% KCl; 4 — волокно без KCl

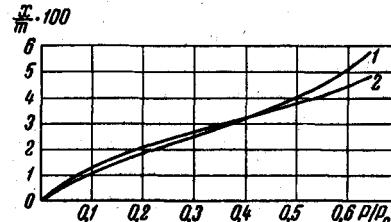


Рис. 6

Рис. 6. Изотермы сорбции влаги вытянутым и невытянутым капроновым волокном, полученным с различными добавками хлористого калия

1 — невытянутое волокно, содержащее до промывки 1,45% KCl; 2 — вытянутое волокно, содержащее до промывки 1,43% KCl

Повышение сорбционной способности по мере увеличения количества вводимого наполнителя, по-видимому, закономерно, так как это приводит к увеличению дефектных участков внутри кристаллической структуры волокна.

Если подсчитать общий объем пор, которые могут образоваться за счет введения хлористого калия, то он должен составлять 0,83% при введении максимального количества хлористого калия (1,45%). Данные рис. 5 показывают, что увеличение сорбционной способности не пропор-

ционально увеличению объема пор, образующихся в волокне: увеличение сорбционной способности при введении хлористого калия почти в два раза превышает увеличение общего объема пор. Следует учесть при этом, что наши подсчеты — верхний предел оценки общего объема пор в волокне, образующихся при введении хлористого калия. Это служит проверкой нашего предположения о нарушении порядка в кристаллической решетке полиамида при введении инертных наполнителей.

Как видно на рис. 6, у невытянутого модифицированного волокна наблюдаются меньшие значения сорбции в области низких упругостей пара, которые увеличиваются с повышением упругости пара, и в области высоких значений  $P/P_0$  невытянутое волокно сорбирует больше влаги, чем вытянутое. Но при сравнении соответствующих данных для обычного капронового волокна (рис. 1) видно, что кривые сорбции не совсем совпадают. Если для обычного волокна пересечение изотерм сорбции для вытянутого и невытянутого волокон лежит в области  $P/P_0 = 0,15$ , то для модифицированного волокна оно смешается в сторону более высоких значений  $P/P_0 = 0,35—0,40$ . Различие в сорбции воды кристаллической и аморфной модификаций капролактама (рис. 4), а также на волокне с искусственно созданной пористостью (рис. 5) должно быть обусловлено структурными причинами.

Как известно, конечные группы полиамида составляют очень небольшой процент (1—2 %) от общего числа активных групп. Естественно поэтому было предположить, что молекулы воды сорбируются карбамидными группами, расположеннымими внутри молекулы. Но, как показали опыты, полиамиды сорбируют не более 25 % влаги от теоретически возможного количества присоединенных молекул воды ко всем — CO — NH — группам в виде мономолекулярного слоя. Значит, гидратации доступно лишь около  $1/4$  всех активных групп полиамида. Объяснить такое явление влиянием кристаллической решетки нельзя, ибо разница между количеством поглощенной влаги аморфным и кристаллическим поликапролактамом, по нашим данным, не превышает 20 % (рис. 4). Следовательно, сравнительно малую сорбцию влаги полиамидами нельзя приписать только влиянию кристаллической решетки.

Более удовлетворительным объяснением этого явления, по нашему мнению, можно считать указанные выше предположения о роли различных типов межмолекулярных (водородных) связей в поликапролактаме в процессе сорбции воды волокном.

Поскольку в прежних исследованиях [12] было показано, что кристаллическая фаза в полиамидных волокнах определяется межмолекулярными водородными связями двойникового типа (в цис-положении групп — NH — CO —), число которых изменяется при структурных превращениях аморфной модификации в кристаллическую и наоборот, за счет внутримолекулярных водородных связей — NH...OC —, то естественно ожидать, что от этих структурных превращений зависит сорбция влаги поликапролактамом.

Наличие в модифицированном волокне определенной пористости, по-видимому, затрудняет при образовании его структуры из расплава переход внутримолекулярных связей в межмолекулярные. Учитывая большую прочность этих связей и меньшую доступность для сорбции воды, следует считать, что большая часть поглощенной влаги сорбируется за счет внутримолекулярных водородных связей. Из этого следует, что полученные нами данные о различиях в сорбции воды волокнами с искусственно созданной пористостью указывают на существование неодинаковой плотности молекулярной упаковки в волокнах с кристаллической структурой.

Проведенные опыты еще раз экспериментально подтверждают высказанное предположение о том, что не только для аморфных, но и для кристаллических полимеров плотность упаковки молекул является одним из основных факторов, определяющих изменение сорбционных свойств

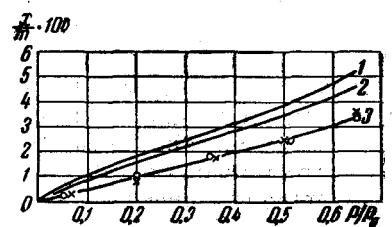
полимеров. Очевидно, введение инертного наполнителя ухудшает кристаллическую решетку полiamида и затрудняет переход внутримолекулярных водородных связей в межмолекулярные в процессе образования кристаллической структуры волокна. В результате этого возрастают число внутримолекулярных связей в структуре волокна и, следовательно, количество сорбированной ими воды.

Многими исследователями доказано, что равновесному состоянию полiamидов соответствует кристаллическая структура. Любое другое состояние является относительно неустойчивым, стремящимся к равновесному кристаллическому. Ускорению такого перехода способствует повышение температуры.

При изучении сорбционных свойств образцов капронового волокна с искусственно созданной пористостью было замечено, что продолжительная обработка такого волокна горячей водой снижает его сорбционную способность.

Рис. 7. Изотермы сорбции влаги вытянутым капроновым волокном, содержащим до промывки 0,78% KCl, после его обработки при различных температурах

1 — волокно после промывки водой при 20° \*; 2 — волокно после промывки водой при 90° \*; 3 — волокно после 3-часового прогрева в атмосфере азота при 190°



Как видно из рис. 7 (кривая 2), при промывке капронового волокна содержащего хлористый калий, горячей водой снижение его влагопоглощения не превышает 10%, но прогрев волокна в атмосфере азота при температуре 190° в течение трех часов (кривая 3) резко снижает его сорбционную способность. Прогретое волокно сорбирует воды даже меньше, чем вытянутое, не содержащее хлористого калия. Изотерма сорбции такого волокна очень близка к изотерме сорбции кристаллической модификации поликарболактама.

Уменьшение сорбционной способности волокна в данном случае можно объяснить дополнительной кристаллизацией поликарболактама при прогреве. Это подтверждается и рентгеновскими данными. Рентгенограммы на рис. 8 отчетливо показывают, что обработка волокна при повышенных температурах приводит к заметной дополнительной кристаллизации, что характеризуется более резкими интерференциями дифрактограммы на рис. 8.

В работе Усманова и Каргина [14] было установлено, что сорбционные свойства аморфных полимеров могут изменяться в пределах одной и той же фазовой структуры.

В настоящей работе было показано, что эти различия можно получить в широком интервале не только в пределах аморфного, но и в пределах кристаллического состояния.

Скачкообразное изменение ряда термодинамических характеристик (теплоемкость, плотность, теплоты растворения и т. п.) указывает на существование фазового различия между исследованными модификациями полiamида. Следовательно, единственной возможностью согласовать наличие фазового различия с изменениями в сорбционных значениях как в пределах одной фазы, так и между различными фазами от больших отличий до совпадающих значений сорбции аморфного и кристаллического полiamида является принятие за основу предположения Каргина и Слонимского [1] о существовании в полимерах простых форм кристаллов. Если бы в случае поликарболактама мы имели дело с кристаллами объ-

\* Продолжительность промывки 90 час.

емной структуры, то должна была бы наблюдаться зависимость сорбции от поверхности, подобно сорбции на силикагелях и других низкомолекулярных кристаллических сорбентах. Поскольку сами кристаллы полимеров отличаются от кристаллов низкомолекулярных соединений, данные о независимости сорбции от поверхности полиамидного волокна указывают, как нам кажется, на отсутствие в полиамидах объемной решетки.

Поэтому можно предполагать, что молекулы воды легко диффундируют в дефектные области или между плоскими пластинками кристаллитов.

Аморфный и кристаллический поликаролактам имеет различную равновесную сорбцию. Однако, как было показано для случая капронового волокна с кристаллической структурой, модифицированного введением наполнителя, это различие можно сблизить до пределов точности определения.

Таким образом, экспериментально было показано, что можно изменять плотности молекулярной упаковки волокна в таких пределах, что их равновесная сорбция будет одинакова, а фазовое состояние различно.

Следовательно, различие в сорбции паров воды кристаллическим и аморфным поликаролактамом не имеет принципиального отличия, т. е. оно не связано с особенностями фазовой структуры и обязано лишь плотности молекулярной упаковки, которая может изменяться в достаточно широких пределах условиями формования.

В данном случае неизвестно, оказывал ли влияние наполнитель, вводимый при формировании волокна, на размеры кристаллов поликаролактама или изменял степень их упорядоченности, но независимо от этого существенно менялся характер межмолекулярного взаимодействия, а следовательно, и плотность молекулярной упаковки, выражающая доступность функциональных групп для их гидратации.

Из этого также следует, что процесс сорбции аморфным и кристаллическим поликаролактамом должен быть общим и основан на поглощении паров воды не на активной поверхности, а во всей массе полимера по диффузионному механизму.

Учитывая, что для этого вывода не имеет значения учет химической природы полимера, можно предположить, что это будет справедливым и для других кристаллических полимеров.

### Выводы

1. Установлено, что сорбция влаги капроновым волокном не связана с величиной внешней и внутренней поверхности, а также с конечными —  $\text{CONH}$  — группами полиамида, и осуществляется по диффузионному механизму во всем объеме волокна.

2. Исследование сорбции водяного пара полиамида аморфной и кристаллической структуры показало, что они имеют различные равновесные значения сорбции. Однако при изменении молекулярной упаковки полииамидов эти различия в равновесной сорбции могут быть сближены до пределов точности определения, что позволяет получать аморфную и кристаллическую модификации поликаролактама с одинаковыми сорбционными значениями.

3. Изменение физической структуры, т. е. взаимного расположения цепей или степени кристалличности, достигаемое любыми путями, всегда ведет к изменению сорбционной способности и открывает пути ее регулирования в желаемых пределах.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Усп. химии, 24, 2, 1955.
2. В. А. Каргин, Г. С. Маркова, Ж. физ. химии, 27, 1236, 1953.
3. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, Коллоид. ж., 16, 272, 1954.
4. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, Коллоид. ж., 16, 191, 1954.
5. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, Докл. АН СССР, 41, 99, 1953.
6. С. М. Скуратов, Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоид. ж., 16, 58, 1954.
7. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоид. ж., 16, 120, 1954.
8. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоид. ж., 18, 44, 1956; 18, 208, 1956; 18, 315, 1956.
9. Англ. пат. № 562370, Silk and Rayon, 27, 10008, 1953.
10. Англ. пат. 56066, 1944, Chem. Abstr., 40, 4229, 1946; amer. пат. 596087, 1947, Chem. Abstr., 42, 3217, 1948.
11. Н. Бик, Rayon Synth. Text., 31, 85, 1950. J. Karns, Am. Chem. Soc., 71, 651, 1949.
12. Н. В. Михайлов, С. П. Макарьева, Д. Н. Шигорин, Докл. АН СССР, 87, 1009, 1952; 92, 717, 1954; 97, 711, 1954.
13. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, С. М. Скуратов, Коллоид. ж., 15, 271, 1953.
14. Х. У. Усманов, В. А. Каргин, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., 181, 1952.

STUDIES ON THE MOLECULAR STRUCTURE OF POLYAMIDE FIBERS.  
XVII. INVESTIGATION OF THE SORPTION PROPERTIES OF POLYAMIDE FIBERS  
AS A FUNCTION OF THEIR STRUCTURE

Z. G. Serebryakova, N. V. Mikhailov

S u m m a r y

In a study of the sorption of water vapor by polyamide fibers with respect to their structure it has been shown that the difference between sorption of the vapor by crystalline or by amorphous caprolactam is not one in principle, i. e. that the sorption is not related to the character of the phase structure. The difference is only due to the molecular packing density, which may be changed within sufficiently broad limits under the conditions of forming. By changing the molecular packing density of polyamides in the process of drawing fibers from the melt equilibrium sorption may be varied over a broad range of values, allowing amorphous and crystalline fibers to be obtained with the same sorption properties. Changes in the physical structure, i. e., in the mutual arrangement of the chains or in the degree of crystallinity of the polyamides brought about in any way always lead to changes in the sorption properties and open the way for controlling them in the desired direction.