

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ КАПРОНА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

К. А. Москатов, Д. Я. Цванкин

В зависимости от метода изготовления и переработки могут быть получены образцы полиамидов с различной степенью упорядоченности в структуре [1—3]. При быстром охлаждении из расплава обычно получают образцы с малоупорядоченной структурой. Этот факт доказывается как с помощью рентгенограмм, на которых появляются широкие, нечеткие рефлексы, так и с помощью измерения плотности, определения прозрачности пленок и т. д. Дальнейшей обработкой таких малоупорядоченных образцов можно значительно повысить их кристалличность. При этом возрастает плотность материала, а на рентгенограммах появляются резкие, четкие рефлексы. Повышения кристалличности можно добиться обработкой при повышенных температурах в толуоле, воде, хлороформе. Естественно, что различные полиамиды в такого рода процессах ведут себя неодинаково. Так, например, обнаружено, что энант вообще не может быть получен в аморфном, неупорядоченном состоянии [4].

Особый интерес представляет процесс кристаллизации капрона [5]. Рентгеноструктурные исследования показали, что хорошо закристализованный капрон обладает моноклинной структурой [6]. Однако при быстром охлаждении капрона иногда наблюдалась гексагональная структура, которая встречается и у многих других полиамидов.

В настоящей работе проведено рентгенографическое исследование влияния термообработки на структуру капрона. Изучение вопроса представляет большой научный и практический интерес, поскольку в связи с изменениями структуры меняются, например, механические свойства образцов. В последние годы на многих предприятиях изготавливаются различные детали из полиамидов, работающие под нагрузкой и при высоких скоростях. Очень важно выяснить, чем вызван преждевременный износ деталей. Наблюдения показали, что долговечность деталей определяется в значительной степени их термической обработкой. Экспериментально установлено, что в ряде случаев более износостойкими являются образцы с преобладанием моноклинной структуры [7, 8, 9]. В связи с этим в качестве образцов для исследования были выбраны некоторые полиамидные материалы, идущие на изготовление силовых деталей. Вопросы, непосредственно связанные с изменением механических свойств капрона при термообработке, не включены в данную работу и будут рассмотрены отдельно.

Экспериментальная часть

Для изучения изменений, происходящих в структуре капрона при термообработке, были выбраны два образца капроновой смолы. Образец А — капроновая смола, выпускаемая Киевским комбинатом искусственного волокна. Образец Б — капроновая смола марки Б, изготовленная на Клинском комбинате искусственного волокна. Образцы были изготовлены методом литья под давлением и имели форму бруска прямоугольного сечения с размерами сторон $6 \times 4 \times 55$ мм согласно ГОСТ 4648-56. Изготовление образцов производили по технологии изготовления силовых деталей. Термообработку проводили в кипящей воде, в закрытой ванне, в течение 2, 4, 6, 7, 10 и 15 час. После окончания термообработки проводили медленное охлаждение образцов. Примерный график изменения температуры со временем приведен на рис. 1. Для рентгеновской съемки срезали наружные слои образцов толщиной 2—3 мм. Съемку рентгено-

нограмм производили на стандартном оборудовании на медном излучении с никелевым фильтром.

На рис. 2, а и б приведены наиболее характерные рентгенограммы образцов А и Б. Рентгенограммы образцов, подвергнутых термообработке в течение 2, 4 и 6 час., являются промежуточными между рентгенограммами исходных образцов и образцов, подвергнутых 7-час. обработке. Рентгенограммы образцов А, подвергнутых обработке в течение 10 и 15 час., аналогичны рентгенограмме образца А после 7-час. обработки.

Прежде всего надо отметить, что на всех рентгенограммах имеется рефлекс, соответствующий отражению второго порядка от периода вдоль оси цепи. Это рефлекс 020 для моноклинной системы или 002 для гексагональной. Положение этого рефлекса на всех рентгенограммах остается неизменным и соответствует периоду вдоль оси цепи, равному 16,6 Å.

Линии, принадлежащие моноклинной структуре, наиболее отчетливо видны на рентгенограмме образца Б, подвергнутого 7-час. обработке. Помимо сильных линий с $d_{200}=4,38\text{ \AA}$ и $d_{002}=-3,65\text{ \AA}$ имеются слабые кольца $cd=2,35$, $2,17$ и $1,95\text{ \AA}$. Первое из них образовано, очевидно, отражениями 202 и 402, второе — 271 и 171, а третье может принадлежать как рефлексам 271 и 371, так и 204. Эти три слабые линии на фотографии не видны. Линии гексагональной структуры лучше всего могут быть выделены на рентгенограмме исходных образцов. На рентгенограммах имеется сильная линия 100 с $d=4,12\text{ \AA}$, а также очень слабые рефлексы 101, 102 и 103.

Рис. 1. График термообработки образца А (от 55° охлаждение в спокойном воздухе)

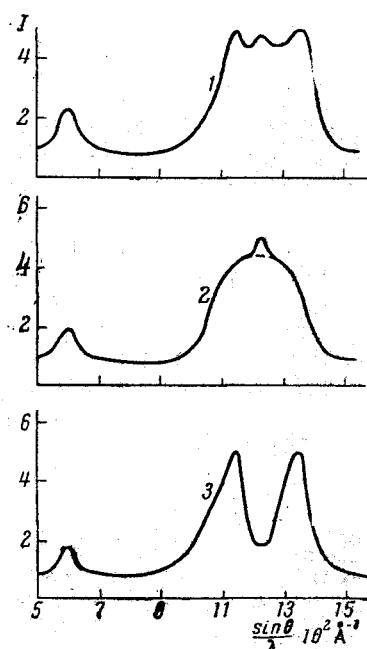
Для того чтобы выяснить, какие изменения происходят в структуре образцов А и Б при термообработке, целесообразно все полученные рентгенограммы разбить на три группы.

К первой группе отнесем те рентгенограммы, на которых имеются линии гексагональной и моноклинной структуры. Сюда относятся рентгенограммы образца Б после 15-час. обработки и рентгенограммы образцов А после обработки в течение 7, 10 и 15 час.

Отличительный признак рентгенограмм второй группы — сравнительно интенсивные линии гексагональной структуры. Вместо двух основных линий моноклинной структуры 200 и 002 на рентгенограммах, принадлежащих этой группе, имеется широкое кольцо типа аморфного гало, с резкими краями. Другой отличительной особенностью рентгенограмм этого типа является широкое кольцо в области $d = 2,30 \pm 2,11\text{ \AA}$. Интенсивность этого кольца резко падает при приближении к малым θ и уменьшается медленно при приближении к краю рентгенограммы. На рентгенограммах второй группы гексагональные линии интенсивнее, чем на рентгенограммах первых.

Рис. 3. Кривые распределения интенсивности в области основных интерференций для рентгенограмм трех основных типов:

1 — первый тип рентгенограммы, имеются две линии моноклинной структуры и одна линия гексагональной; 2 — второй тип рентгенограммы, имеется линия гексагональной структуры и широкое кольцо, получающееся от слияния двух моноклинных линий; 3 — третий тип рентгенограммы, имеются две линии моноклинной структуры; по оси ординат — интенсивность в произвольных единицах.



вой группы, где линии 101, 102 и 103 практически сливаются с фоном. К этой группе относятся рентгенограммы исходных образцов А и Б и рентгенограмма образца Б, обработанного в течение 10 час. (рис. 2, а, 1 и б, 1).

К третьей группе отнесем те рентгенограммы, на которых нет линий гексагональной структуры, но имеются четкие, сравнительно резкие линии моноклинной струк-

туры. Такого типа рентгенограммы были получены с образцов Б, подвергнутых 7-час. обработке (рис. 2, б, 2).

Кривые распределения интенсивности в области небольших θ для рентгенограмм трех групп приведены на рис. 3. Кривые получены путем фотометрирования рентгенограмм. При этом из интенсивности интерференций был вычен сравнительно сильный фон, который усиливается по мере уменьшения угла θ и присутствует практически на всех рентгенограммах.

До сих пор речь шла о рентгенограммах, снятых через несколько дней после завершения термообработки. Повторные съемки рентгенограмм были проведены спустя восемь месяцев после первого этапа работы. Рентгенограммы всех образцов остались прежними, за исключением рентгенограммы образца Б, подвергнутого 7-час. обработке.

Были изучены три одинаковых образца. Рентгенограмма одного из образцов по-прежнему содержала лишь моноклинные линии, т. е. принадлежала к третьей группе, однако вместо сплошных колец появились отдельные сгущения, что показывает образование текстуры в образце. Два других образца дали рентгенограммы первого типа, а не третьего, как было прежде.

Обсуждение

Рассмотрим изменения структуры образцов А и Б по мере увеличения длительности термообработки. Рентгенограммы исходных образцов принадлежат ко второй группе: на них имеются четкие линии гексагональной структуры наряду с расширенными и слившимися линиями моноклинной структуры.

В результате длительной термообработки (15 час.) образцов А и Б получаются рентгенограммы с четкими линиями как гексагональной, так и моноклинной систем. Таким образом, в результате термообработки образца на рентгенограмме происходит разделение основных моноклинных линий 200 и 002 и, кроме того, вместо широкого асимметричного гало появляются три слабые линии: $d = 2,35; 2,19$ и $1,95 \text{ \AA}$. Одновременно уменьшается интенсивность линий гексагональной структуры.

В образце А этот переход происходит без промежуточных стадий. В образце Б после 7-час. обработки образуется чисто моноклинная структура; образец Б, подвергнутый 10-час. обработке, дает опять рентгенограмму второго типа, и, наконец, после 15-час. термообработки образца Б мы получаем рентгенограмму, аналогичную рентгенограмме образца А после 7-час. обработки.

Промежуточная стадия с чисто моноклинной структурой, очевидно, неустойчива, поскольку в результате старения, как мы отмечали выше, на рентгенограммах появляются линии гексагональной структуры или происходит образование текстуры.

Превращение широкого кольца в две четкие моноклинные линии, которое происходит при переходе от рентгенограмм второго типа к рентгенограммам первого типа, в принципе можно объяснить двумя путями. Действительно, сужение линий на рентгенограмме может быть вызвано как изменением размеров областей, так и увеличением степени упорядоченности в структуре решетки. В нашем случае речь идет о рефлексах 200 и 002, которые характеризуют порядок в расположении центров цепей в экваториальной плоскости, т. е. в плоскости, перпендикулярной осям цепей. Как видно из рис. 2, а и б, а также из кривых распределения интенсивности (кривая 2 на рис. 3), моноклинные линии на рентгенограммах второй группы практически полностью сливаются.

Для того чтобы оценить влияние размеров области на расширение основных моноклинных линий, был проведен расчет интенсивности рассеяния на группах, состоящих из 50 и 100 цепей, расположенных в правильную моноклинную решетку.

Расчет проводили по полученным ранее формулам [10] аналогично расчету дифракции на полиэтилене [11]. Поскольку нас интересовало лишь разделение двух основных рефлексов, то рассчитывали первый член общего выражения для интенсивности рассеяния, дающий основной вклад в общую интенсивность в данном диапазоне углов [12]. Результаты расче-

тов приведены на рис. 4 (кривые 1 и 2). Как и следовало ожидать, при дифракции на областях, содержащих 50 цепей, максимумы 200 и 002 разделены слабо. При дифракции на областях, содержащих 100 цепей, максимумы разделены весьма четко.

Для полного слияния максимумов необходимо, чтобы дифракция происходила на группах, содержащих 20—30 цепей. Как видно из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 4, при уменьшении числа цепей помимо расширения линий уменьшается их интенсивность. Поэтому при дифракции на группах, состоящих из 20—30 цепей, максимумы интенсивности будут очень слабо выделяться над фоном, в то время как на рентгенограммах второй группы общее кольцо 200 \div 002 обладает значительной интенсивностью.

Для моделирования дифракции на областях с разрушенной структурой мы воспользовались схемой радиально-прогрессирующего беспорядка [13]. При расчетах в этом случае предполагается, что $\Delta\rho$ — отклонение от правильного меж-

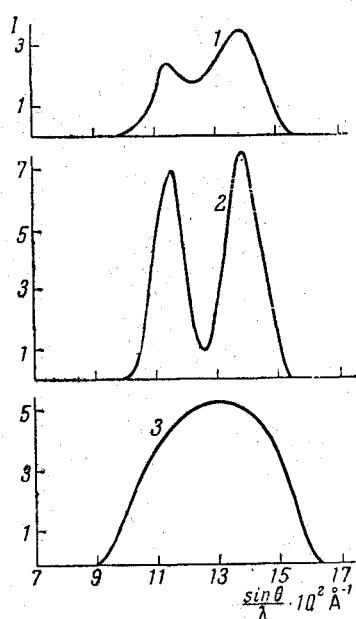


Рис. 4. 1 — кривая распределения интенсивности, рассчитанная для областей, состоящих из 50 цепей; 2 — кривая распределения интенсивности для областей, состоящих из 100 цепей; 3 — распределение интенсивности при дифракции на разрушенной решетке; $k = 0,1$; по оси ординат — интенсивность в произвольных единицах

цепного расстояния — прямо пропорционально величине этого расстояния

$$\Delta\rho = k\rho. \quad (1)$$

Распределение интенсивности рассеяния в этом случае может быть получено следующим образом. Кривая распределения интенсивности, построенная для правильной решетки, $I(S)$, где $S = 4\pi \cdot \sin \theta / \lambda$, должна быть усреднена в каждой точке в интервале $\Delta S = kS$, где k — то же, что и в (1). Очевидно, что для достаточно больших величин k максимумы сольются и образуют одно сплошное кольцо. Усредненная кривая такого типа, построенная для $k = 0,1$ и для дифракции на областях, содержащих 100 цепей, показана на рис. 4 (кривая 3). В этом случае слияние максимумов является полным и в отличие от предыдущего случая (дифракция на пачках макромолекул с небольшим числом цепей) интенсивность кольца при этом остается весьма большой.

Таким образом, более вероятной причиной расширения линий моно-клинистой структуры являются нарушения решетки центров цепей в экваториальной плоскости, а не образование небольших упорядоченных групп, содержащих 20—40 цепей. Дополнительным аргументом в пользу такого предположения является тот факт, что в случае образования небольших групп с правильной решеткой должна наблюдаться малоугловая дифракция или в виде непрерывного рассеяния, или в виде отдельных рефлексов, соответствующая размерам областей порядка 20—30 Å. Между тем в наших образцах наблюдается лишь большой период, порядка 80 Å. Результаты исследования малоуглового рассеяния будут опубликованы отдельно.

Поскольку при переходе 2 \rightarrow 1 не наблюдается изменения периода здоль оси цепи, изменения структуры сводятся, очевидно, лишь к улучшению решетки в экваториальной плоскости и появлению наряду с гекса-

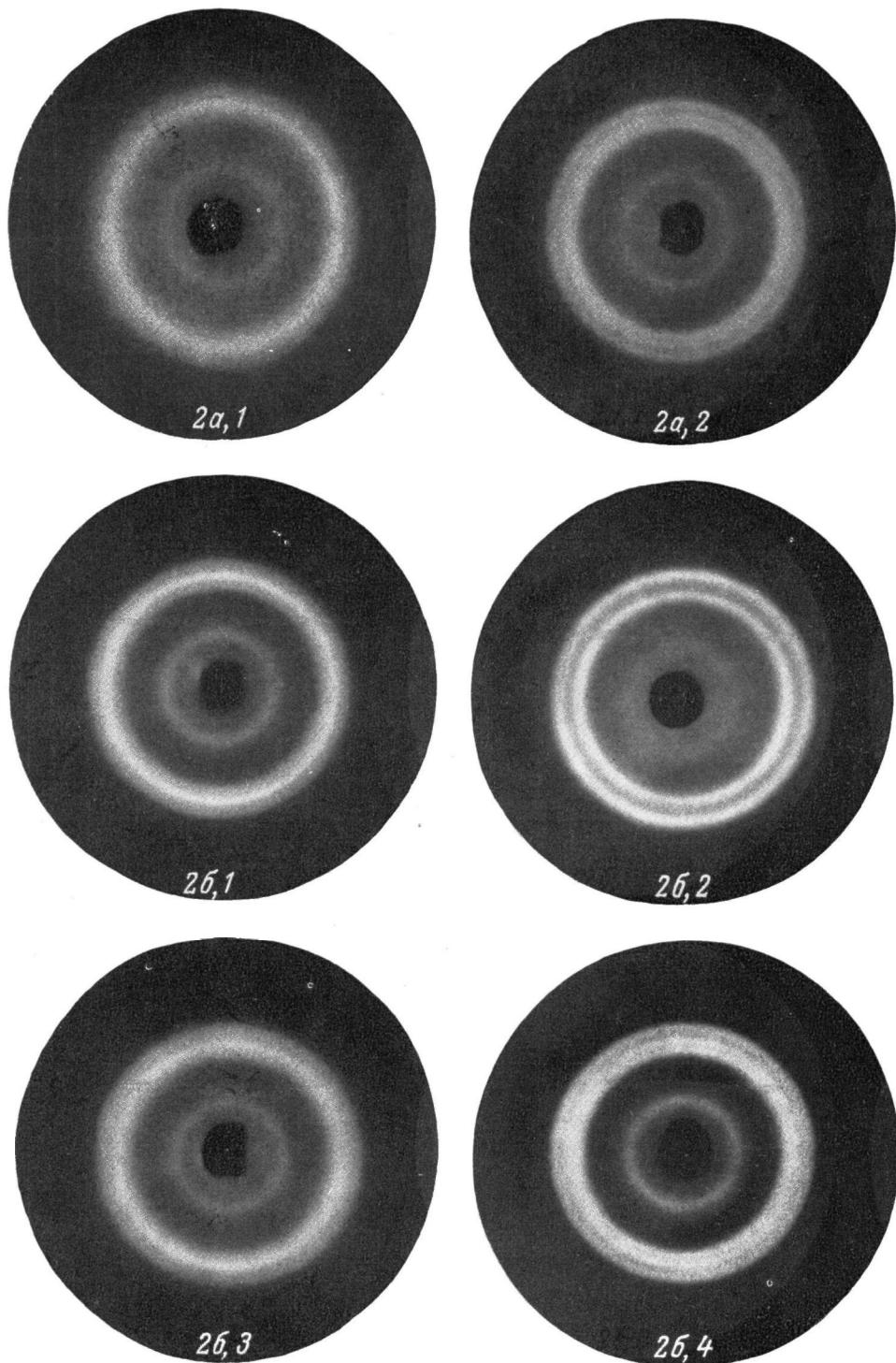


Рис. 2. Рентгенограммы: *а* — образец А; *б* — образец Б:

а: 1 — исходный образец, 2 — образец, обработанный в течение 7 час.
б: 1 — исходный образец, 2, 3, 4 — образцы, обработанные в течение 7, 10 и 15 час. соответственно

гональными областями хорошо упорядоченных областей с моноклинной структурой. При этом не наблюдается заметного расширения гексагональной линии 100. Другие гексагональные линии очень слабы, и о них трудно сказать что-либо определенное. При переходе от рентгенограмм второго типа к первому типу гексагональная линия ослабевает, а при переходе от второго типа к третьему пропадает полностью, что свидетельствует об уменьшении количества областей с гексагональной структурой.

Отметим, что в гексагональной структуре расстояние между цепями экваториальной плоскости составляет $4,12 \times 1,16 = 4,75 \text{ \AA}$. Точно такие же расстояния между молекулами наблюдаются в гексагональной модификации нормальных парафинов. Известно, что в такого рода модификации молекулы вращаются вокруг своих осей. Поскольку расстояния между цепями малы для того, чтобы молекулы вращались независимо друг от друга, то, очевидно, имеет место согласованное вращение цепей. Поэтому представляет большой интерес вопрос об азимутальной упорядоченности в гексагональной структуре капрона: является ли эта структура «нормальной» кристаллической структурой или структурой ротационно-кристаллического типа [14].

С точки зрения рентгеновского эксперимента основным критерием должна быть быстрота падения интенсивности рефлексов на рентгенограмме. На рентгенограммах гексагональной модификации нормальных парафинов имеются лишь две линии, что указывает на резкий спад интенсивности с увеличением угла θ . На наших рентгенограммах отмечались четыре линии, а на текстуррентгенограммах их число увеличивается. Здесь, однако, надо учитывать, что слабые линии на текстуррентгенограмме лучше заметны, чем на дебаеграмме. Кроме того, период по оси цепи у парафинов равен $2,54 \text{ \AA}$ и поэтому линии типа $10l$ у парафинов относятся к большим углам, где сильно сказывается падение интенсивности.

Вопрос о характере гексагональной структуры в полиамидах нельзя считать сейчас решенным, хотя сходство рентгенограмм гексагональной модификации полиамидов и нормальных парафинов является доводом в пользу того, что их структуры однотипны.

Естественно, что при быстром охлаждении из расплава в капроне образуется гексагональная структура ротационно-кристаллического типа. Действительно, если бы гексагональная структура в капроне была обычной кристаллической структурой с закономерными азимутальными поворотами, то было бы трудно объяснить, почему при закалке не образуется моноклинная структура, так как эти структуры мало отличаются друг от друга.

В заключение авторы приносят большую благодарность А. И. Китайгородскому за постоянный интерес к работе и ценные советы.

Выводы

- Получены рентгенограммы двух образцов капроновой смолы, подвергнутых термической обработке разной продолжительности в кипящей воде.
- В образцах, подвергнутых длительной термообработке, преобладают области с моноклинной структурой, имеются также области с гексагональной структурой.
- В результате термической обработки капрона происходит процесс улучшения степени упорядоченности в областях с моноклинной структурой, причем уменьшается количество областей с гексагональной структурой.

Научно-исследовательский и экспериментально-конструкторский институт продовольственного машиностроения

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
7 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, Докл. АН СССР, 41, 99, 1953, Коллоидн. ж., 16, 191, 272, 1954.
2. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. А. Мошкаркин, Высокомолек. соед., 1, 342, 1959.
3. W. O. Baker, C. S. Fuller, J. Amer. Chem. Soc., 62, 3275, 1940; 64, 2399, 1942; 65, 1120, 1943.
4. Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 17, 1954.
5. В. О. Клесман, Диссертация, ВНИИВ, 1952.
6. D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith, J. Polymer Sci., 17, 159, 1955.
7. К. А. Москатов, Сб. Применение пластмасс и новых материалов в машиностроении, вып. 4, изд. ИТЭИН ГНТК РСФСР, Москва, 1960.
8. К. А. Москатов, Трение и износ в машинах, сб. XV, Изд. АН СССР, Москва, 1961.
9. К. А. Москатов, Диссертация, Московская сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева, 1961.
10. Д. Я. Цванкин, Докл. АН СССР, 120, 1076, 1958.
11. Д. Я. Цванкин, Научные докл. высшей школы, физ.-мат. науки, 1958, № 5, 167.
12. Д. Я. Цванкин, Диссертация, Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, 1959.
13. А. И. Китайгородский, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 1, 279, 1959.
14. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.

CHANGES IN THE STRUCTURE OF CAPRON ON THERMAL TREATMENT

K. A. Moskatoe, D. Ya. Tsvankin

Summary

An X-ray study has been made of two capron resin specimens subjected to thermal treatment in boiling water. The initial specimens show hexagonal structure lines with $d_{100} = 4.12 \text{ \AA}$. The basal monoclinic lines are broadened, fused and form a ring of the amorphous halo type. With increase in duration of the thermal treatment a gradual separation takes place of the monoclinic lines, concurrently with decrease in intensity of the hexagonal reflexes. The value of the period along the chain axis (16.6 \AA) remains unchanged. An approximate calculation of the diffraction for groups of 50 and 100 chains, as well as of the diffraction for regions with impaired lattice shows that changes in the X-radiograms are probably due to improvement of the lattice of the chain centers in regions of monoclinic structure rather than to increase in size of the crystalline regions.