

678.675

**ИССЛЕДОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ
В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИКАПРОАМИДЕ**

**I. ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ВОЛОКОН И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКИ
НА МОРФОЛОГИЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
ПОЛИКАПРОАМИДА**

К. Х. Разиков, Г. С. Маркова, В. А. Каргин

Полимерные волокна, как известно, представляют собой ориентированные материалы. Процессы, протекающие при вытяжке полимеров, приводят к изменению ряда физико-химических, механических и других свойств полимерных волокон. Рентгенографически установлено [1], что при ориентации волокон на основе кристаллизующихся полимеров, в том числе и поликарбоната, изменяется расположение макромолекул и кристаллическая структура таких образцов становится более совершенной.

На рентгенограммах пленок полиэтилентерефталата [2], например, было обнаружено возрастание интенсивности дифракционных рефлексов по мере увеличения степени растяжения пленки. Оказалось, что ориентационные процессы сопровождаются одновременно явлениями кристаллизации. Так, при растяжении пленок полиэтилентерефталата вблизи 90° происходит значительная кристаллизация полимера, в то время как при этой же температуре в неориентированных образцах полиэтилентерефталата кристаллизация протекает крайне медленно [2]. Известно далее [3, 4], что при высокой степени ориентации изотактического полипропилена выше температуры 100° наблюдается изменение кристаллической структуры образцов. Такой эффект не был обнаружен при исследовании неориентированных образцов полипропилена. Аналогичная картина наблюдается и в случае ориентации волокон поликарбоната [5], полученных из расплава.

Установлено, что при холодной вытяжке волокон поликарбоната β -модификация (высокотемпературная модификация), характерная для неориентированных образцов, переходит при высокой степени растяжения в α -модификацию [5].

В последнее время обнаружено [6], что в ряде ориентированных регенерированных целлюлозных (вискозных) волокон и волокон синтетических полимеров существуют различные надмолекулярные образования, причем было установлено, что формы таких образований различны.

В связи с этим значительный интерес представляет выяснение условий возникновения надмолекулярных образований в волокнах и влияние ориентации на процессы образования и характер таких структур. Задачей настоящей работы было выяснение влияния растяжения волокон поликарбоната на процессы образования и характер возникающих при этом надмолекулярных структур.

Экспериментальная часть

Методика исследования. В качестве объектов были взяты нерастянутые и растянутые (в 5 раз) моноволокна поликапроамида. Диаметр растянутых волокон составлял около 1 м.м. Растяжение образцов осуществлялось вручную при комнатной температуре. От этих образцов были получены ультратонкие срезы по описанной ранее методике [7]. Срезы готовили с помощью ультрамикротома типа Sjöstrand. Полученные срезы далее исследовали на электронном микроскопе типа JEM-5Y. Наряду с исследованием исходных нерастянутых и растянутых волокон, были изучены также и рекристаллизованные образцы обоих типов. Для этого образцы волокон, предварительно цементированные с помощью портланд-цемента, а в некоторых случаях смесь глицерина с окисью свинца (глета), и заранее закрепленные в специальном держателе, препятствующем усадке волокон, подвергали отжигу при 205°. Термический отжиг образцов поликапроамида проводили как в воздухе, так и в откаченных ампулах. При температуре отжига образцы выдерживали около 1,5 часа и затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Обычно охлаждение от 205° до комнатной температуры продолжалось около 10 часов. Образцы, подвергавшиеся отжигу в присутствии кислорода воздуха, меняли свою окраску. Некоторые образцы волокон были отожжены в керамических капиллярах; были приняты меры, предотвращающие усадку волокна и окисление в процессе нагрева.

После отжига волокна тщательно отделяли от цемента и подвергали ультрамикротомному резанию.

При электронно-микроскопическом исследовании срезов волокон поликапроамида, отожженных в различных условиях (в вакууме и на воздухе), наблюдали хорошо воспроизводимые электронно-микроскопические картины.

Следует указать, что в данном сообщении приводятся результаты электронно-микроскопических исследований ультратонких срезов (отожженных в вакууме волокон), полученных из глубинных слоев моноволокон поликапроамида.

Результаты и их обсуждение

При электронно-микроскопическом исследовании ультратонких срезов растянутых и нерастянутых моноволокон поликапроамида было установлено существование асимметричных областей (как это было обнаружено ранее и в случае других полимерных волокон) [6], названных нами макрофибрillами.

Необходимо отметить, что на объектоносителе электронного микроскопа в большинстве случаев наблюдаются отдельные макрофибрillы полимера и очень редко целый срез исследуемого полимерного образца. Это заставляет нас предположить, что как в момент получения срезов с помощью ультрамикротома, так и в процессе переноса срезов на объектоноситель, который в нашем случае представляет собой медную сетку, покрытую коллоксилиновой пленкой, происходит как бы «выдергивание» макрофибрill из массы полимерного образца. При оттенении палладием ультратонких срезов было обнаружено, что поверхность их рельефна, что также подтверждает высказанное предположение. Специально поставленными опытами [6] было установлено отсутствие влияния стеклянного ножа на микроструктуру получаемых срезов.

Полученные электронно-микроскопические данные как для неориентированных, так и для ориентированных (исходных и термообработанных) моноволокон поликапроамида, приведены на рис. 1 и 2.

На рис. 1, а представлена микрофотография продольного среза исходных неориентированных волокон. На рисунке видно, что полученная электронно-микроскопическая картина оптически неоднородна. Легко заметить более плотные участки макрофибрillы и прозрачные области. Можно предположить, что наблюдаемая более плотная область макрофибрillы представляет собой плотно упакованную систему молекулярных пачек поликапроамида. Прозрачные же области, по-видимому, также являются материалом поликапроамида, но с рыхлой структурой.

На рис. 1, б приведена микрофотография макрофибрill ориентированных неотожженных моноволокон поликапроамида. Эта микрофотография получена для продольного среза макрофибрillы. Видно, что при растяжении волокон микроскопическая картина резко меняется: сильно

вытянутые уплотненные области располагаются вдоль направления вытяжки. На микрофотографии также можно заметить наличие надмолекулярных образований ленточной формы, расположенных преимущественно вдоль макрофибриллы. Подобные образования в нерастянутых волокнах не были обнаружены.

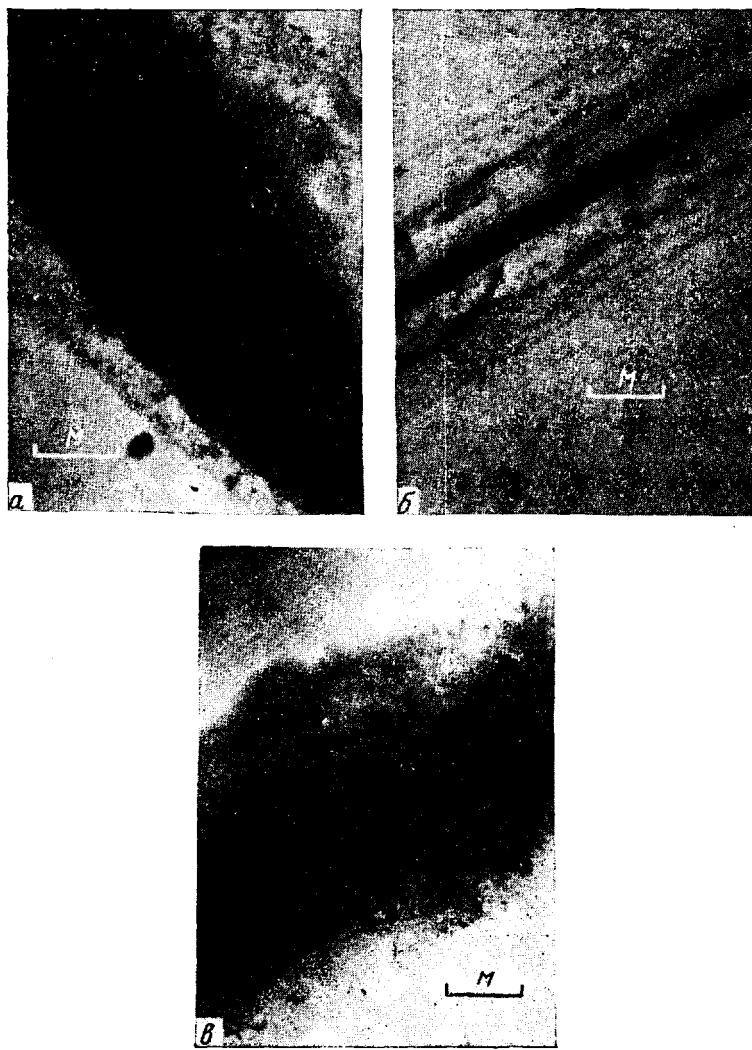


Рис. 1. Микрофотографии моноволокон поликапроамида (продольный срез)
а — исходное неориентированное, б — исходное растянутое (в 5 раз); в — неориентированное отожженное моноволокно

При изучении ультратонких срезов с отожженных волокон поликапроамида было замечено, что термическая обработка оказывает существенное влияние на структуру полимерного образца (более подробно этот вопрос будет рассмотрен в следующем сообщении). В случае исходных неориентированных волокон образующиеся при отжиге надмолекулярные структуры имеют небольшие размеры (рис. 1, в). Иная картина наблюдается в случае отожженных ориентированных волокон. В этом случае процесс предварительного растяжения волокон оказывает, по-видимому, благоприятное влияние на процессы структурообразования при

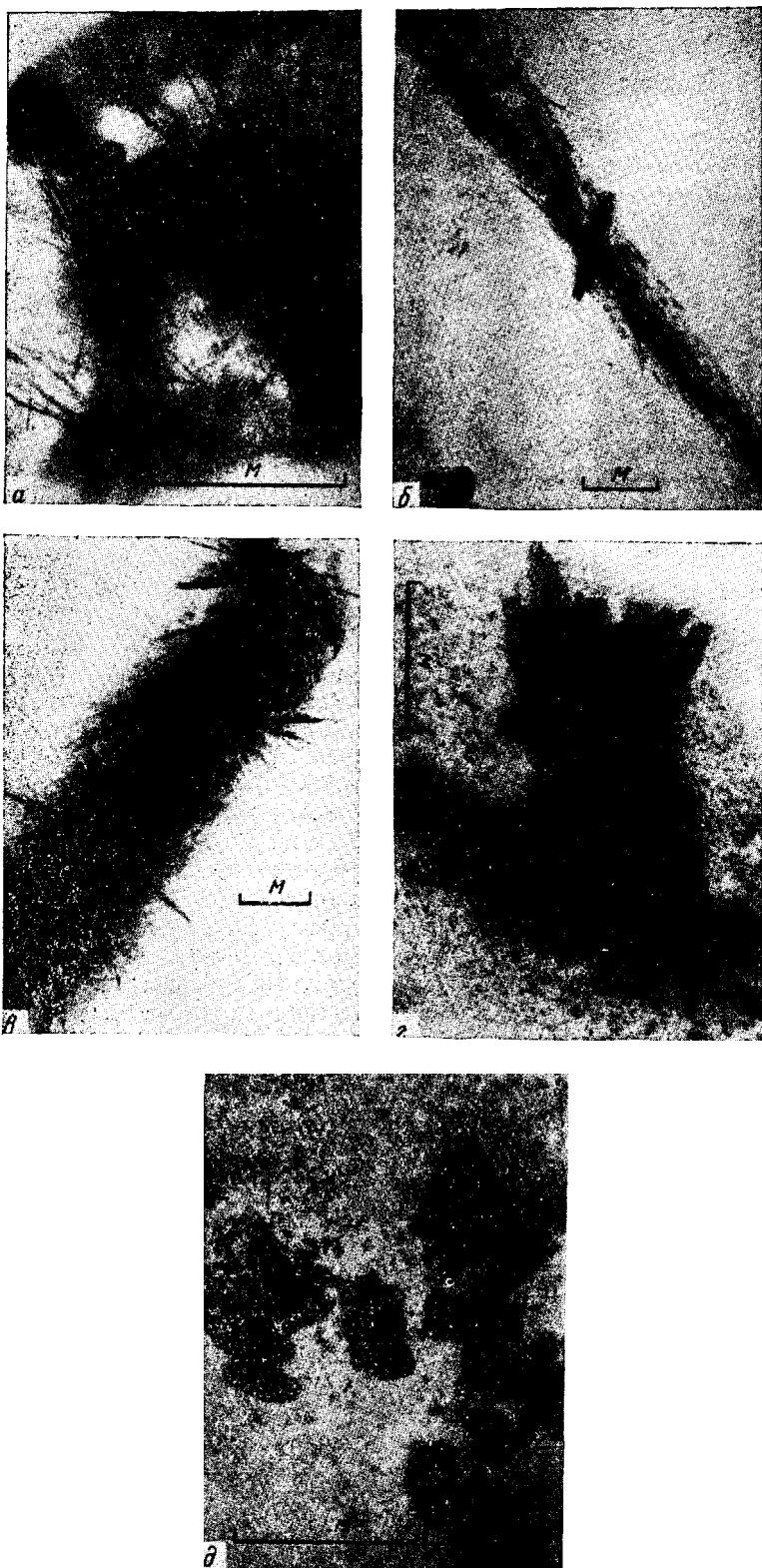


Рис. 2. Микрофотографии поперечного (а) и продольного (б, в, г, д) срезов ориентированного отожженного моноволокна поликапроамида

последующем отжиге и в результате возникают более сложные и более крупные надмолекулярные структуры, представленные на рис. 2.

Как мы отметили выше, при термической обработке неориентированного волокна микроскопическая картина сильно изменяется и возникают надмолекулярные образования в виде пучка фибрилл (рис. 1, *в*), размеры которых невелики. Вероятно это связано с тем, что в изотропном полимерном образце, где пачки молекулярных цепей расположены относительно беспорядочно, рост крупных надмолекулярных образований затруднен.

Изучая ультратонкие срезы ориентированных термообработанных волокон поликарбамида, мы обнаружили иной характер надмолекулярных структур. По-видимому, в этом случае на возникновение и рост более крупных надмолекулярных образований существенное влияние оказывают процессы, происходящие во время предварительной холодной вытяжки моноволокон поликарбамида. Возможно, при наложении сил извне в конденсированной системе цепных молекул поликарбамида происходит перераспределение полиамидных цепей с формированием пачек, что в свою очередь благоприятно действует на процессы дальнейшего структурообразования при отжиге. На микрофотографии, полученной от поперечного среза моноволокна, очень четко видны иглообразные структуры — микрофибриллы (рис. 2, *а*). Минимальная ширина отдельной микрофибриллы достигает $\sim 100 \text{ \AA}$ при длине этих образований в несколько микрон (на кристалличность таких образований указывают полученные нами картины микродифракции). Микрофибриллы представляют собой агрегаты нескольких десятков полиамидных цепей и, вероятно, являются элементарными структурными единицами при возникновении более крупных надмолекулярных образований (рис. 2, *б—д*). На образование подобных микрофибрилл указывал в свое время Келлер [8] при изучении кристаллизации ряда полиамидов из разбавленных растворов.

Процессы возникновения надмолекулярных структур в ориентированных образцах волокон поликарбамида не прекращаются на стадии образования микрофибрилл. В исследуемых образцах можно обнаружить более сложные надмолекулярные структуры, в том числе спирообразные агрегаты и довольно большие сферолиты, поперечные сечения которых достигают иногда нескольких микрон (рис. 2, *б, в*). В некоторых случаях наблюдается рост более сложных и более совершенных форм кристаллических структур в виде пластинчатых кристаллов (рис. 2, *г, д*).

Таким образом, при электронно-микроскопическом исследовании ультратонких срезов отожженных моноволокон поликарбамида удалось наблюдать образование разнообразных надмолекулярных структур, возникающих внутри асимметричной области — макрофибриллы [6, 9].

Оказалось, что ориентационные процессы, происходящие при холодной вытяжке волокна, оказывают сильное влияние на последующий процесс образования надмолекулярных структур.

В ориентированных отожженных волокнах были обнаружены крупные надмолекулярные структуры, которые не наблюдались в изотропных волокнах.

Показано, что термический отжиг волокон вблизи температуры плавления полимера и последующее медленное охлаждение их до комнатной температуры способствуют росту больших надмолекулярных образований сложного строения (например, сферолитов). При этом обнаружено, что надмолекулярные структуры, возникающие внутри макрофибриллы даже при отжиге предварительно ориентированных волокон, располагаются беспорядочно относительно направления растяжения.

Мы выражаем глубокую благодарность В. О. Горбачевой за любезно предоставленные ею образцы поликарбамида.

Выводы

Электронно-микроскопически исследованы ультратонкие срезы термообработанных и неотожженных образцов ориентированных и неориентированных моноволокон поликапролактама.

Показано, что холодная вытяжка волокон поликапролактама существенно влияет на процессы возникновения надмолекулярных структур.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
29 IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Хилла, Изд. ин. лит., М., 1957.
2. W. I. Dulmage, A. L. Geddes, J. Polymer Sci., 31, 449, 1958
3. H. Sobue, I. Tabata, J. Appl. Polymer Sci., 2, 66, 1959.
4. H. Sobue, I. Tabata, J. Polymer Sci., 39, 427, 1959.
5. A. Ziabicki, K. Kedzierska, J. Appl. Polymer Sci., 2, 14, 1959.
6. В. А. Берестнев, К. Х. Разиков, Е. С. Алексеева, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 139, 1093, 1961.
7. К. Х. Разиков, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., 4, 913, 1962.
8. A. Keller, J. Polymer Sci., 36, 361, 1959
9. К. Х. Разиков, Г. С. Маркова, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 141, 157, 1961.

SUPERMOLECULAR FORMATIONS IN ORIENTED POLYCAPRAMIDE.

I. EFFECT OF FIBER ORIENTATION AND SUBSEQUENT THERMAL TREATMENT ON THE MORPHOLOGY OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF POLYCAPRAMIDE

K. Kh. Razikov, G. S. Markov, V. A. Kargin

S u m m a r y

Ultrathin sections of unstretched and stretched polycapramide monofibers and annealed specimens with given degrees of stretch have been investigated. It has been shown that preliminary orientation of the fibers facilitates towards the growth in them of large supermolecular formations.