

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том V

1963

№ 7

678.675

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ШЕЙКИ КАПРОНОВОГО ВОЛОКНА

М. П. Носов, В. А. Берестнев

Известно, что при вытягивании полиамидных волокон наблюдается так называемый телескопический эффект или образование «шейки». Было показано [1], что в зависимости от скорости растяжения шейка может проявляться более или менее отчетливо. С повышением температуры или уменьшением скорости растяжения шейка становится все менее заметной, пока при достаточно низких скоростях или при температуре около точки плавления вытягивание не переходит в процесс плавного постепенного уменьшения толщины образца. Образование шейки у найлона 66 зависит также от той среды, в которой происходит растяжение [2]. По данным этой работы растяжение найлона 66 в одних жидкостях сопровождается образованием шейки, а в других — нет.

Область образования шейки или переходный участок ее невытянутой части волокна к вытянутой представляет большой интерес. В этом участке происходит преобразование неориентированного полимера в ориентированный. Следовательно, степень ориентации, молекулярная структура и морфология готового волокна в значительной степени определяются теми структурными особенностями, которые существуют в шейке и в переходной области. В ряде работ было показано, что в зависимости от условий вытяжки возникновение шейки может быть обусловлено либо рекристаллизацией первоначально неориентированных кристаллических областей структуры [3, 4], либо их поворотом [5], либо чисто релаксационным характером деформации, протекающей на режиме вынужденной эластичности [6].

Среди условий, определяющих свойства получаемого волокна, основными являются: величина и распределение напряжений, температура и время «преобразования» неориентированного полимера в ориентированный, т. е. скорость перемещения области образования шейки. В настоящей статье рассматривается влияние этих факторов на характер образования шейки в капроновом волокне. Особое внимание удалено изучению величины и распределения напряжений, так как эти характеристики являются функцией других параметров процесса вытяжки и непосредственно определяют свойства получаемого полимерного материала.

Для изучения этих характеристик с помощью поляризационной микроскопии были определены интерференционные окраски в областях возникновения шейки у капроновых волокон, образующейся при разных скоростях растяжения *.

Растяжение волокон производилось на копре гравитационного типа. Зажимная длина образца 10 м.м. При ударе волокно растягивалось на 5 м.м. Растяжение производилось в нормальных атмосферных условиях (температура 20°, относительная влажность 60%). Скорость растяжения изменялась в пределах от 50 до 440 м/мин. Сразу же после растяжения образец волокна вынимался из зажимов копра и помещался в

* В опытах принимали участие Л. Н. Пахомова, А. А. Вдовиченко, И. А. Степченко, Р. А. Щиголь. Оформление иллюстративного материала выполнено М. М. Стебляк.

столик микроскопа. Образец просматривали по всей длине и находили такой участок, где имел место переход от невытянутого участка к вытянутому. Воспроизводимость результатов проверялась на нескольких партиях волокон.

Изучение изменения интерференционных окрасок в переходной зоне при разных скоростях растяжения показало, что характер структуры в области образования шейки резко зависит от скорости растяжения. При скорости 70 м/мин чередование интерференционных цветов происходит на участке очень большой протяженности. В поле зрения микроскопа видна только одна окраска, которая плавно переходит в другую.

С увеличением скорости деформации расстояние между линиями разной напряженности сокращается; уменьшается и длина области образования шейки. Для выбранных условий эксперимента можно считать, что отчетливо выраженное образование шейки при комнатной температуре начинается только при скоростях выше 200 м/мин.

Ниже этой скорости происходит просто постепенное уменьшение толщины волокна, захватывающее тем больший участок, чем ниже скорость вытяжки *. При скорости около 440 м/мин длина переходной области для капронового элементарного волокна № 2760 (по вытянутому) равна примерно 12—20 μ , а уже при скорости 100 м/мин длина этого участка колеблется в пределах 400—600 μ и выше.

Изменение размеров области образования шейки (проекции образующей и угла наклона образующей к оси волокна) в зависимости от скорости ориентации представлено на рис. 1. Определение диаметров невытянутой и вытянутой частей волокна, а также длины переходной области производилось с помощью окулярного микрометра. Угол наклона образующей к оси волокна вычислялся из этих величин.

Как видно из данных рис. 1, между углом α и скоростью растяжения v_p существует S-образная зависимость. Кривая зависимости между длиной области образования шейки и скоростью растяжения также имеет излом в области 250—300 м/мин. Наличие перегибов на кривых зависимости размеров переходной зоны от скорости вытяжки позволяет предположить, что при вытягивании волокна с различными скоростями происходят качественно различные изменения структуры. До скорости 200—300 м/мин вытяжка волокна, возможно, обусловлена изменениями в одних областях структуры, например в молекулярной структуре. При этом не образуется резко выраженной шейки. При больших же скоростях происходят структурные изменения в областях других размеров, например, изменения так называемой надмолекулярной структуры, или макроструктуры, волокна.

О таком характере структурных изменений свидетельствуют и микрографии, изображенные на рис. 2, а и б. На рис. 2, а показан поперечный срез невытянутого волокна в поляризованном свете (поляризатор и анализатор скрещены). Видно, что в волокне имеется большое количество

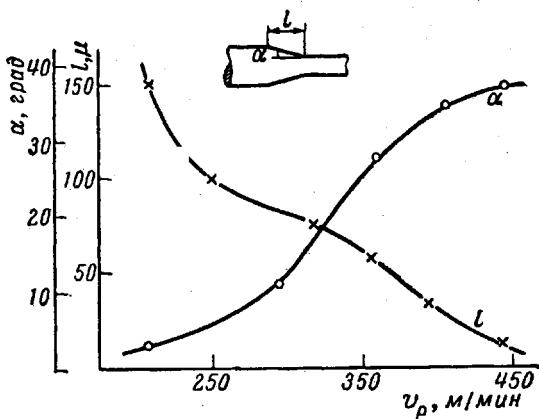


Рис. 1. Изменение размеров переходной зоны в зависимости от скорости вытяжки

* Стого говоря, такое разделение условно. В настоящей работе принято, что шейка считается отчетливо выраженной, если отношение длины переходного участка к диаметру вытянутого волокна меньше единицы.

крупных структурных образований типа сферолитов. На рис. 2, б представлена микрофотография поперечного среза шейки (вытянутое при большой скорости волокно). В этом участке сферолитов нет. Следовательно, при вытяжке с высокой скоростью произошло изменение вторичной структуры материала. С помощью электронной микроскопии было обнаружено, что в вытянутых капроновых волокнах существуют снопообразные пучки

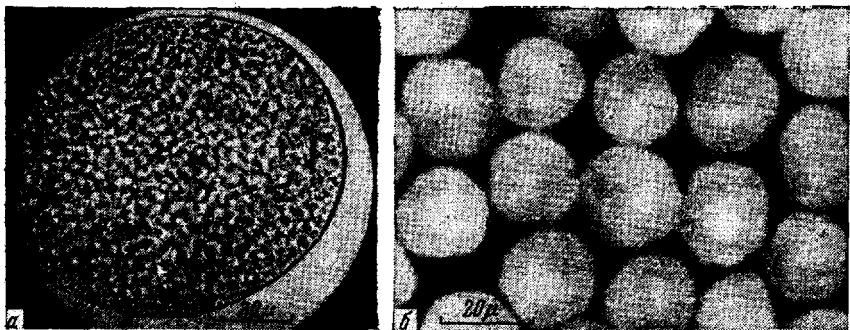


Рис. 2 Поперечные срезы: а — невытянутого капронового волокна; б — вытянутых капроновых волокон

иглоподобных элементов структуры — остатки сферолитных образований, а иногда и более крупные части сферолитов [7]. По-видимому, при вытяжке сферолиты распадаются на отдельные элементы, причем из мелких элементов надмолекулярной структуры могут образовываться новые крупные агрегаты.

Следует отметить, что отдельные участки кривых α от v_p и l от v_p плавно переходят друг в друга (см. рис. 1). Это обусловлено, по-видимому, неравнозначностью когезионных связей между отдельными (даже одинаковыми) элементами структуры, а также одновременным протеканием указанных процессов изменения структуры при вытяжке с преобладанием того или иного из них в различных областях скоростей.

Для уточнения характера структурных изменений в шейке волокна, происходящих во время вытяжки, было проведено определение величины двойного лучепреломления в предельно ориентированных (для выбранной скорости) волокнах. Такие образцы были получены при растяжении волокна до разрыва. Волокно просматривалось на протяжении 10—15 мм от места разрыва. Полученные данные приведены ниже:

| | | | |
|------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Скорость растяжения, м/мин | 0,1 | 1,0 | 20,0 |
| Двойное лучепреломление | 0,051 | 0,048 | 0,044 |
| Диаметр волокна (вытянутая часть), μ | 21—23 | 21—23 | 21—23 |

Из этих данных видно, что повышение скорости ориентации приводит к уменьшению двойного лучепреломления. Это, по-видимому, обусловлено релаксационным характером выпрямления макромолекул под действием приложенных сил: развертывание макромолекулярных цепей не успевает осуществиться за короткий промежуток времени приложения силы. Поэтому при увеличении скорости вытягивания начинает преобладать перемещение все более и более крупных элементов структуры, так как диффузионное передвижение молекул не успевает произойти. Перемещение же крупных (надмолекулярных) агрегатов не вызывает ориентации отдельных макромолекул и, следовательно, не приводит к резкому увеличению двойного лучепреломления материала. Подобные изменения структуры могут обусловить лишь очень малое повышение величины двойного лучепреломления волокна. Наблюдающееся же экспериментально уменьшение этой

величины связано, по-видимому, с влиянием на формирование структуры волокна при вытяжке иных факторов, например тепловыделения.

При повышении скорости вытяжки происходит увеличение теплообразования. С одной стороны, это определяется тем, что при повышении скорости вытяжки образец во время вытяжки успевает передать в окружающую среду меньше тепла. С другой стороны, как выше указывалось, с ростом скорости ориентации уменьшается объем области образования шейки, в которой в основном тепло выделяется и аккумулируется.

Увеличение теплообразования должно вызвать разогрев переходной зоны, что облегчит протекание релаксационных процессов, а значит и ориентацию макромолекул полимера по диффузионному механизму. Это в свою очередь должно было бы привести к увеличению двойного лучепреломления по мере возрастания скорости вытяжки. Однако экспериментально наблюдается противоположный эффект. Следовательно, во-первых, тепловыделение невелико, ибо оно не оказывает существенного влияния на ориентацию молекулярных цепей в процессе вытяжки; и, во-вторых, ориентация материала происходит не путем перемещения отдельных макромолекул, а за счет крупных элементов структуры. Но, как подчеркивалось выше, и при такой ориентации полимерного материала возможно небольшое увеличение двойного лучепреломления. Наблюдаемое же уменьшение этой величины, по-видимому, объясняется тем, что рост температуры по мере повышения скорости растяжения способствует снятию напряжений в материале волокна, наличие которых частично определяет возникновение оптической анизотропии. Поэтому при увеличении скорости вытяжки и происходит некоторое уменьшение величины двойного лучепреломления.

Итак, характер структурных изменений, происходящих при вытяжке капронового волокна, обусловлен в значительной степени кинетикой процесса образования шейки. Возникающая в результате вытяжки молекулярная и надмолекулярная структура материала определяется не только структурой невытянутого волокна, но и условиями проведения этого процесса.

Выражаем глубокую благодарность В. А. Каргину, любезно ознакомившемуся с материалами настоящей работы, за ценные советы и пожелания, высказанные им при обсуждении статьи.

Выводы

1. Изучено изменение двойного лучепреломления и формы вытягиваемых при различных скоростях волокон.
2. Показано, что изменение размеров зоны образования шейки происходит немонотонно по мере возрастания скорости вытяжки. Сделано предположение, что это явление обусловлено различным характером изменений молекулярной и надмолекулярной структуры.
3. Обнаружено, что двойное лучепреломление шейки уменьшается с увеличением скорости вытяжки. Эти данные свидетельствуют о том, что роль изменений вторичной структуры в процессе ориентации полимера возрастает с увеличением скорости вытяжки.

Киевский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
искусственного волокна
Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
6 I 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Волокна из синтетических полимеров (под ред. Р. Хилла), Изд. ин. лит., М., 1957.
2. R. Q u i p p, J. Polymer Sci., 4, 253, 1960.
3. В. А. Ка р г и н, Т. И. Со г о л о в а, Докл. АН ССР, 88, 867, 1953.

4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1208, 1213, 1325, 1953.
 5. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 1, 17, 1959.
 6. Н. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Высокомолек. соед., 1, 324, 1959.
 7. В. А. Берестнев, К. Х. Разиков, Е. С. Алексеева, В. А. Каргин, Докл. АН ССР, 139, 1093, 1961.
-

THE NECKING DOWN OF CAPRON FIBER

M. P. Nosov, V. A. Berestnev

S u m m a r y

The change in birefringence and shape of capron fibers drawn at varying rates has been investigated. Cross sections of the stretched and unstretched fibers have been examined. It has been shown that change in size of the necking down region occurs non-monotonously as the drawing rate increases. The birefringence has been found to diminish with increase in the drawing rate. The experimental data have led to the assumption that the drawing process is associated with changes in both the molecular and supermolecular structures. The importance of the secondary-structure changes increases with increase in the drawing rate.