

УДК 678.675+678.01 : 53

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
КАПРОНОВЫХ ВОЛОКОН

B. A. Берестнев, K. X. Разиков, B. A. Каргин

Изучению надмолекулярной структуры полимеров, и в частности волокон, посвящено большое количество работ. Интерес к исследованию таких структур объясняется тем, что ряд свойств различных полимерных материалов обусловливается характером строения надмолекулярных образований. Например, известно [1—4], что разрушение некоторых волокон сопровождается изменением их макроструктуры, в то время как макромолекулярная структура почти не изменяется. Приведенный пример показывает, сколь важное значение может иметь выяснение характера вторичных структурных образований в волокнах. Настоящая работа посвящена изучению структурных макрообразований капронового волокна.

Известно, что из разбавленных растворов некоторых полиамидов можно получить различные упорядоченные структурные образования вплоть до монокристаллов [5, 6]. Надмолекулярные образования возникают и в толстых пленках полиамидов, причем наблюдается зависимость механических свойств пленок от числа и размеров сферолитов [7]. Установлено также, что износ полиамидных материалов в значительной степени определяется однородностью размеров сферолитов [8]. В последнее время появились работы, посвященные изучению макрообразований в полиамидных волокнах [9, 10, 11]. В этих работах было показано существование неориентированных макрообразований.

Следует отметить, что в этих исследованиях препарат готовили путем измельчения волокон, что несомненно приводило к разрушению значительной части макрообразований.

Более интересным представляется исследование препаратов, при изготовлении которых произошло минимальное разрушение структуры. Такие препараты получают с помощью ультрамикротома [12, 13]. Строго говоря, они представляют собой не плоскопараллельные срезы, а, как будет показано ниже, сколы. В этих сколах сохраняется структура материала. В цитируемых работах было показано, что волокна состоят из крупных структурных макрообразований — макрофибрилл. Внутри макрофибрилл были обнаружены упорядоченные элементы структуры. Детально же эти элементы изучены не были. Настоящая статья посвящена изучению упорядоченных макрообразований при помощи ультратонких срезов капроновых волокон.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили капроновые волокна, составляющие кordную нить текстильной структуры 34,5/2×4. Толщина волокон около 20 м. Эти волокна при изготовлении были вытянуты при комнатной температуре в 4,5—5 раз.

Для исходных волокон были получены ультратонкие срезы при помощи ультрамикротома. Методика приготовления срезов описана в работе [14]. Полученные пре-

параты исследовали в электронном микроскопе при прямом электрооптическом увеличении до 30 тысяч.

На рис. 1 показан продольный срез макрофибриллы капронового волокна. Видно, что она состоит из глобулярных образований, причем эти глобулы различны: мелкие и более крупные. Крупные глобулы расположены в ряд вдоль оси макрофибриллы. По-видимому, такие глобулы возникают при остывании расплава во время формования волокна и последующей вытяжке. Мелкие же глобулярные образования появляются, вероятно, в результате конформационного свертывания отдельных молекул или пачек цепей в расплаве.

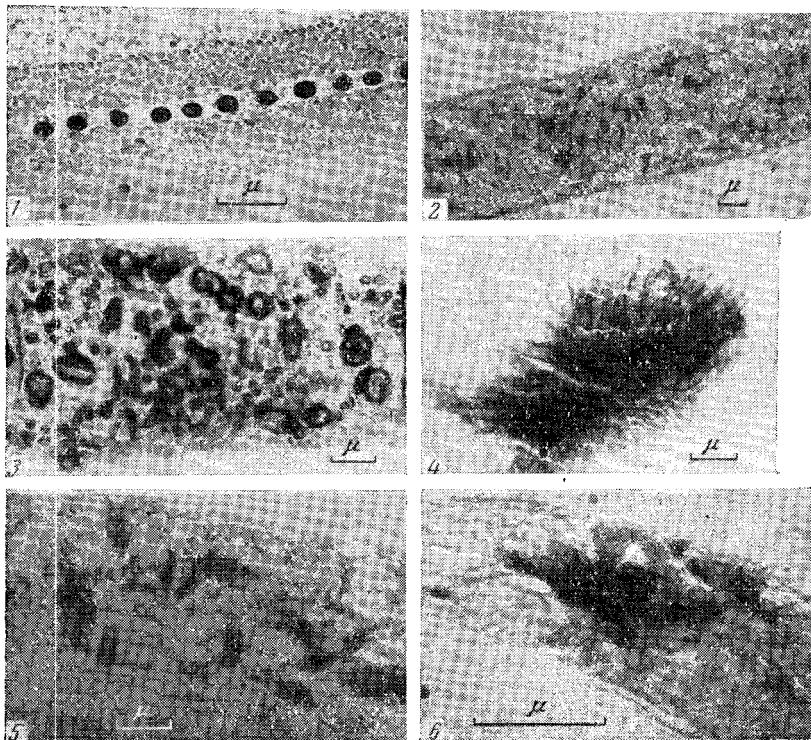


Рис. 1. Макрофибрилла капронового волокна, состоящая из глобулярных образований

Рис. 2. Макрофибрилла капронового волокна с агрегирующими глобулами

Рис. 3. Макрофибрилла капронового волокна с разнообразными формами вторичных структур

Рис. 4. Крупный сферолит внутри макрофибриллы капронового волокна

Рис. 5. Сноповидные вторичные образования в макрофибрилле капронового волокна

Рис. 6. Продольный срез макрофибриллы капронового волокна, оттененный палладием

Иные глобулярные образования видны на рис. 2. Они существуют с макроструктурами неправильной формы. В этом случае нет двух дискретных значений диаметра глобул: наблюдаются глобулы различного размера. Кроме того, на этой же микрофотографии видно, что макрофибрилла имеет уплотненную оболочку.

На рис. 3 приведена микрофотография продольного среза макрофибриллы, в которой наблюдаются макрообразования различной формы. Помимо небольших глобул видны изогнутые структуры, представляющие собой, по-видимому, агрегаты параллельно уложенных молекул. Подобные макрообразования наблюдались в препаратах сальварсаны, полученных из разбавленных растворов [15].

Крупный сферолит показан на рис. 4. Он состоит из радиально ориентированных элементов, размеры которых соизмеримы с размерами пачек макромолекул [16]. Интересно отметить, что некоторые элементы, составляющие сферолит, разрушились. Разрушение происходит путем развития в материале трещин и сколов. Таким образом,

трещинно-сколовый механизм разрушения, наблюдавшийся в волокнах [2], имеет место, по-видимому, и при разрушении таких структур, как отдельный сферолит.

Наиболее характерные структуры, обнаруживаемые в капроновом волокне, изображены на рис. 5. Они представляют собой пучки тонких иглообразных элементов. По всей вероятности, эти пучки образуются в результате распада сферолитов при вытяжке волокна. На рис. 5 также видно, что с анизодиаметрическими пучками и пластинками сосуществуют глобулярные структуры.

На приведенных микрофотографиях видно, что, кроме различных упорядоченных макрообразований, имеются и более прозрачные участки. На рис. 6 показан препарат «оттененный» цапладием в вакууме. В прозрачной части среза остались вмятины от пучков, подобных тем, которые изображены на рис. 5. Следовательно, упорядоченные надмолекулярные образования находятся в более прозрачном веществе. Оно является для них как бы связующей средой.

Картина, изображенная на рис. 6, свидетельствует также о том, что на препаратах, которые получены методом ультратонких срезов, имеется рельеф, т. е. они являются не срезами, а скорее плоско-параллельными сколами. Поэтому можно считать, что при рассмотрении таких препаратов видны не разрушенные под давлением ножа структурные макрообразования и при изготовлении срезов легче происходит разрушение связующего. Если какие-либо разрушения и наблюдаются, то они, по-видимому, происходят в процессе получения и переработки самого материала или в результате повреждений готового препарата.

Обсуждение результатов

До последнего времени считалось, что структура вытянутых волокон состоит из макромолекул, ориентированных вдоль оси волокна. Допускали существование в волокнах макрообразований в виде фибрилл. Внутри этих фибрилл предполагалось наличие более мелких фибрillлярных элементов структуры, которые содержат еще более мелкие фибрillлы, и так вплоть до ориентированных макромолекул.

Однако из приведенных экспериментальных данных следует, что в хорошо ориентированном капроновом кордном волокне внутри макрофибрill имеются упорядоченные надмолекулярные структуры самой разнообразной формы. Они зачастую даже не ориентированы (например, глобулы, сферолиты). Упорядоченные макрообразования окружены оптически более прозрачным веществом.

Разнообразная форма и строение макрообразований обусловлены, по-видимому, различными формами, которые принимают полимерные молекулы или образующие их агрегаты при изменении структуры волокна на разных стадиях процесса его получения. Например, при остывании расплава макромолекулы могут свертываться. При этом образуются глобулярные структуры. С другой стороны, при охлаждении расплава происходит кристаллизация и фиксируются роеевые ассоциаты цепных молекул в виде пачек или более сложных структур. Характер вторичных макрообразований изменяется при вытяжке волокна: разрушаются одни ассоциаты, возникают другие и т. д. Другими словами, холодная вытяжка волокна также может приводить к образованию различных вторичных структур.

Таким образом, цепное строение полимерных молекул обусловливает возникновение в ориентированных капроновых волокнах многообразия различных надмолекулярных макрообразований.

Выводы

Методом электронной микроскопии изучены ультратонкие срезы капроновых волокон. Показано, что в высокоориентированных капроновых волокнах существуют разнообразные вторичные структуры, обладающие различными размерами и формой.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25 XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каargin, В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская, Е. Я. Яминская, Докл. АН СССР, 122, 668, 1958.
2. А. В. Орлова, В. А. Берестнев, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 1, 740, 1959.
3. В. А. Берестнев, Т. В. Гатовская, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 2, 916, 1960.
4. В. А. Берестнев, Кандидатская диссертация, М., 1961.
5. А. Keller, J. Polymer Sci., 36, 361, 1959.
6. Р. Н. Geil, J. Polymer Sci., 44, 449, 1960.
7. Н. W. Starkweather, J. R. Brocks, R. E. Brocks, J. Polymer Sci., 1, 336, 1959.
8. А. В. Ермолина, Л. А. Игонин, Л. А. Носова, И. И. Фарброва, К. Н. Власова, Докл. АН СССР, 138, 614, 1961.
9. Ч. Бани, Сб.: Волокна из синтетических полимеров (Под ред. Р. Хилла), Изд. ин. лит., 1957.
10. A. Frey-Wyssling, K. Mühlenthaler, Progress in the chemistry of organic natural products, 8, 10, 1951.
11. М. Н. Вишнякова, А. И. Мес, Хим. волокна, № 5, 20, 1960.
12. В. А. Берестнев, К. Х. Разиков, Е. С. Алексеева, В. А. Каargin, Докл. АН СССР, 139, 1093, 1961.
13. К. Х. Разиков, Г. С. Маркова, В. А. Каargin, Докл. АН СССР, 141, 157, 1961.
14. К. Х. Разиков, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., 4, 913, 1962.
15. В. А. Каargin, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
16. В. А. Каargin, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский. Коллоидн. ж., 19, 134, 1957.

THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF CAPRON FIBERS

V. A. Berestner, K. Kh. Razikov, V. A. Kargin

Summary

Ultrathin plane-parallel cleavages of capron cord fibers have been obtained and investigated by means of the electron microscope. It was found that the fiber is composed of macrofibrils, within which there are secondary structures of various shapes and dimensions. The polymorphism of the supermolecular structures has been proposed to be due to flexibility of the polymer chains.