

УДК 678.01:53+678.542

ИЗУЧЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СВЕРХПРОЧНОГО
ВИСКОЗНОГО КОРДНОГО ВОЛОКНА

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

При изучении ультратонких срезов капронового кордного волокна было обнаружено многообразие составляющих его надмолекулярных структурных макрообразований [1]. Другим видом кордного волокна, применяемым в промышленности, является волокно из регенерированной целлюлозы. В настоящее время для изготовления корда широко используют так называемое сверхпрочное вискозное волокно. Изучение особенностей структуры такого волокна методами непосредственного наблюдения представляет как теоретический, так и практический интерес.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были выбраны нити сверхпрочного вискозного корда текстильной структуры 5,45/1 × 2, механические свойства которых описаны в работах [1, 2]. Методика получения ультратонких срезов волокон описана в работе [3]. Ультратонкие срезы исследовались при помощи электронного микроскопа при прямом электроннооптическом увеличении до 30 000. Кроме того, рассматривались также данные о дифракции электронов и рентгеновских лучей изучаемым волокном. Рентгенограммы были получены при рассеивании пучком параллельных волокон Си- и K_{α} -излучения. Съемку производили в плоскокассетной камере. Микродифракционные картины снимали в электронном микроскопе.

Результаты и их обсуждение

Как было показано в [4, 5], гидратцеллюлозные волокна состоят из макрофибрил, внутри которых имеются крупные надмолекулярные структурные макрообразования. Характер этих макрообразований различный в разных волокнах. Отличия в надмолекулярной структуре сверхпрочного и низкопрочного волокна изучались ранее [5] и было показано, что в сверхпрочном волокне наиболее распространенной структурной формой надмолекулярных микрообразований являются анизодиаметричные иглоподобные частицы, которые беспорядочно расположены внутри макрофибрилл. Упоминалось также, что существуют и другие формы макрообразований. Некоторые из них более детально рассматриваются в настоящей работе.

На рис. 1 показан продольный срез макрофибриллы. Видно, что иглообразные макрообразования расположены не беспорядочно, а отдельными группами, внутри которых они упакованы либо параллельно друг другу, либо радиально по отношению к некоторому центру. Более крупные макрообразования, элементы которых также расположены либо параллельно друг другу, либо радиально, изображены на рис. 2, а и б. Следует отметить, что в этих макрообразованиях составляющими их элементами являются не тонкие иглообразные частицы, а анизодиаметрические частицы, похожие на пластиинки или чешуйки.

Упорядоченные крупные структурные образования находятся в волокне в оптически исплотном веществе. На рис. 3, а изображен наклонный срез макрофибриллы, из которого частично выпало это вещество. В остав-

шейся части, кроме крупных упорядоченных макрообразований, имеются и глобулярные уплотненные частицы. Таким образом, у вискозного волокна, так же как и у капронового [1], возможно существование различных форм структурных макрообразований.

Рассмотренные структурные формы не являются ни посторонними частицами, ни макрообразованиями, возникающими из однородной структуры в процессе изготовления препарата. Справедливость первого положения будет подтверждена ниже. Второе же положение основано на следующих фактах. С одной стороны, наблюдаемые макрообразования в значительной степени упорядочены, поэтому трудно предположить, что возникновение таких структурных форм происходит при разрушении образца под ножом микротома во время приготовления препарата. Кроме того, возникновение структур при изготовлении среза является процессом, состоящим из случайных событий и, следовательно, получающиеся структурные агрегаты должны были бы иметь самую разнообразную форму. Однако в действительности наблюдаются примерно однотипные макрообразования, состоящие из иглообразных или пластинчатых частиц, и глобулярные элементы структуры.

С другой стороны, как видно на рис. 3, *a*, упорядоченные макрообразования расположены в оптически неплотном материале без каких-либо следов разрушения в пограничном слое, хотя в случае возникновения уплотненных макрообразований из неплотного материала должна быть нарушена поверхность между этими элементами структуры.

Наконец, ранее, при напылении палладия на ультратонкие срезы капроновых волокон для подтенения препарата [1], было показано, что в оптически неплотном «связующем» материале существуют углубления, представляющие собой следы выпавших из препарата макрообразований. Аналогичные картины можно наблюдать и при подтенении ультратонких срезов вискозных волокон.

Об идентичности материала, из которого состоят рассмотренные выше крупные структурные макрообразования, с материалом волокна в целом свидетельствуют данные, полученные при изучении сверхпрочного волокна при помощи рентгено- и электронографии. На рис. 4, *b* изображена половина текстур-рентгенограммы, полученной с пучка параллельных волокон. На другой половине этого рисунка (рис. 4, *a*) изображена микродифракционная картина, полученная в электронном микроскопе при рассеивании электронов краем макрообразования, изображенного на рис. 2, *b*. Уже при визуальном рассмотрении обеих дифракционных картин можно заметить большое сходство. Для более детального сопоставления этих картин были найдены значения межплоскостных расстояний из полученных экспериментальных данных.

Результаты, полученные при помощи рентгено- и электронографии, свидетельствуют о том, что оптически плотные структурные макрообразования состоят из того же гидратцеллюлозного материала, что и все волокно в целом.

Особый интерес представляет возможность существования в вискозном волокне структурных макрообразований, дающих достаточно четкую микродифракционную картину. Это наблюдение свидетельствует о том, что микроморфологические формы гидратцеллюлозного волокна могут обладать очень высокой упорядоченностью. Заметим, что максимальной, хотя и далеко не предельно возможной, упорядоченностью, наблюдаемой среди большого количества просмотренных препаратов (200—250), обладает макрообразование, изображенное на рис. 2, *b*. Упорядоченность остальных макрообразований еще ниже. Микродифракционные картины этих частиц представляют собой довольно размытые кольца с отдельными редкими точечными рефлексами, отражающими ту или иную степень совершенства структуры. Подобная картина наблюдалась, например, при рассеивании быстрых электронов макрообразованиями, изображенными на рис. 1, 2, *a* и 3, *a*.

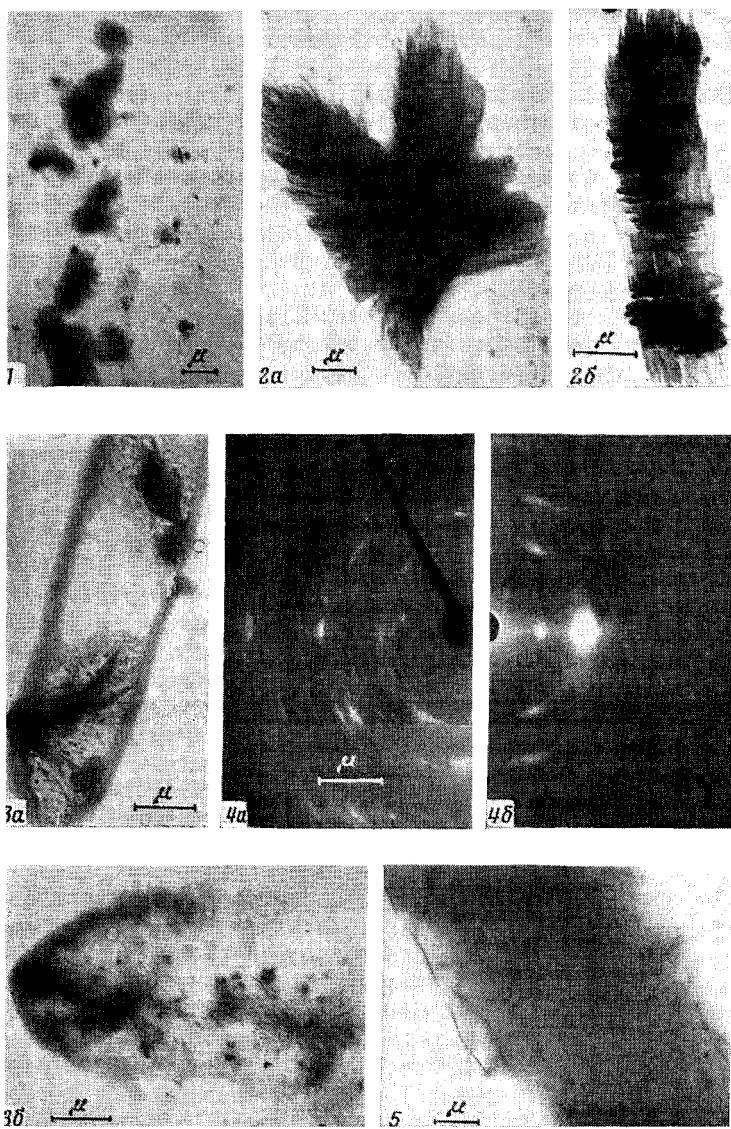


Рис. 1. Микрофотография продольного среза микрофибриллы сверхпрочного вискозного волокна

Рис. 2, а, б. Микрофотографии крупного упорядоченного макрообразования из продольного среза макрофибриллы сверхпрочного вискозного волокна

Рис. 3, а, б. Микрофотографии наклонного среза макрофибриллы сверхпрочного вискозного волокна

Рис. 4. Дифракционные картины:

а — микродифракция быстрых электронов; б — текстур-рентгенограмма

Рис. 5. Микрофотография продольного среза макрофибриллы сверхпрочного вискозного волокна

При рассмотрении электронографических данных можно, однако, предположить, что разупорядочение структуры происходит при облучении препарата быстрыми электронами во время рассмотрения его в электронном микроскопе, как было обнаружено на примере сферолитов полиэтилена [6—9].

В действительности же разрушение структуры под пучком происходит лишь в незначительной степени и существенно не изменяет упорядоченности материала. Это следует, во-первых, из того, что принимались все возможные меры по предохранению образца от воздействия быстрых электронов (определенная последовательность фотографирования: сначала дифракционная картина, затем изображение препарата; снижение анодного тока; проверочная съемка после выдерживания образца под пучком в течение некоторого времени и т. д.). Во-вторых, препараты с макрообразованиями, не дающими отчетливой дифракционной картины (см. рис. 1, 2, а, и 3, а), находились под воздействием пучка такое же время, как и препарат с упорядоченной частицей (см. рис. 2, б). Следовательно, в течение этого времени не происходит нарушения структурной упорядоченности. В-третьих, самый факт наличия внешне хотя и упорядоченных, но не имеющих внутреннего совершенства, структурных форм в целлюлозных волокнах не удивителен, ибо известно, что такие формы макроструктур целлюлозы удается получить даже в виде псевдоморфоз монокристаллов путем омыления ее эфиров [10, 11].

Приведенные выше данные, свидетельствующие о высокой упорядоченности, вызывают необходимость вновь обратиться к рассмотрению вопроса о кристалличности и аморфности целлюлозы. Все утверждения о кристалличности целлюлозы базируются главным образом на экспериментальных данных о высокой ее упорядоченности. Эта особенность структуры целлюлозных материалов не вызывает сомнения. Она неоднократно доказывалась при помощи самых разнообразных методов исследования и, наконец, была отчетливо показана в настоящей работе методом прямого наблюдения. Однако существования одной лишь упорядоченности, даже очень высокой, не достаточно для того, чтобы говорить о кристалличности материала. Необходимо и другое условие, которое, собственно, и является основным критерием кристаллизации: осуществление фазового перехода. Его-то в целлюлозе и не происходит, и это также подтверждается большим количеством экспериментальных данных.

Отсутствие фазового перехода является основой утверждения об аморфности целлюлозы. Это явление, так же как и высокая упорядоченность, несомненно и никем не отрицается. Основная ошибка авторов утверждений о кристалличности целлюлозы заключается в том, что они не учитывают этого положения, отождествляя аморфное состояние только с полным беспорядком. Между тем хорошо известно, что даже в типичных аморфных полимерных материалах может возникать достаточно высокий порядок с формированием крупных надмолекулярных агрегатов.

Существование крупных высокоупорядоченных областей не опровергает воззрений на целлюлозу, как на аморфный материал. Наличие макрообразований в целлюлозе обусловлено большой жесткостью ее макромолекул. Действительно, источником беспорядка структуры полимера являются отклонения элементов молекулярной структуры от распрямленной формы, вследствие чего они не могут уложиться в крупные агрегаты. Напротив, чем больше жесткость молекулярных цепей, чем более линейна их форма, тем меньше препятствий для образования сложных структурных форм.

Однако гибкость молекулярной цепи (при условии ее регулярного строения) оказывает значительное влияние на способность полимера кристаллизоваться. Очень большая жесткость макромолекул исключает возможность возникновения кристаллического порядка. Подобными свойствами обладает целлюлоза в равной степени, как и ряд других полимеров.

У таких полимеров возникновение крупных структурных образований происходит вследствие случайной агрегации выпрямленных элементов молекулярной структуры. Из этих-то, отличающихся друг от друга, элементов складываются крупные вторичные макрообразования. Различия первичных агрегатов и предопределяют невозможность развития макрообразований в сложные совершенные структурные формы.

Другими словами, жесткоцепные некристаллизующиеся полимеры, одним из которых является целлюлоза, могут образовать микроморфологические структурные агрегаты со сколь угодно далеко идущим упорядочением, но такие агрегаты никогда не достигнут высокого совершенства, наблюдающегося в кристаллических полимерах. Приведенные экспериментальные данные подтверждают это положение. Они свидетельствуют о том, что в сверхпрочных вискозных волокнах существуют очень высокоупорядоченные структурные макрообразования. Однако попытка получить самые совершенные структурные формы целлюлозы не увенчалась успехом: искусственно созданный в виде монокристалла крупный агрегат оказался лишь псевдоморфозой [10, 11].

Наличие в волокнах упорядоченных макрообразований, наблюдавшихся на приведенных выше микрофотографиях, свидетельствует о том, что структура гидратцеллюлозного волокна неоднородна. Однако как в наших опытах, так и в большом количестве работ, посвященных рентгенографии сверхпрочных вискозных волокон (см., например, [12]), не были обнаружены дифракционные картины от двух (или более) типов молекулярной структуры. Поэтому можно предположить, что молекулярная структура внутри оптически уплотненных крупных структурных образований примерно такая же, как и структура окружающего их неплотного вещества. Но это вещество не агрегировано в крупные макрообразования. Другими словами, из вышеизложенного следует, что молекулы оптически неплотного материала в значительной степени ориентированы и упорядочены.

При изучении надмолекулярных структурных макрообразований значительный интерес представляют вопросы, связанные с исследованием процесса их появления и развития. Некоторые предположения о генезисе макроструктурных форм в сверхпрочном вискозном волокне можно высказать на основании полученных в настоящей работе экспериментальных данных.

На рис. 3, б приведена микрофотография наклонного среза макрофибриллы сверхпрочного волокна. В этом срезе видны полуупрозрачные частицы, состоящие либо из радиально расходящихся, либо из уложенных параллельно друг другу микрофибриллярных образований, которые еще окончательно не сформировались. Отдельные места этих образований уплотнены довольно заметно. По-видимому, в них начал протекать процесс упорядочения макромолекул.

Кроме фибриллярных макрочастиц, возникают и глобулярные формы. Они, вероятно, образуются при свертывании отдельных макромолекул, не успевших агрегироваться, или небольших тонких пучков полимерных цепей, обладающих достаточной гибкостью.

В результате полного уплотнения и упорядочения показанных на рис. 3, б микрофибрил образуются агрегаты тонких игл, подобные изображенным на рис. 1. В дальнейшем такие агрегаты мелких элементов структуры могут продолжать развиваться и укрупняться до образования больших частиц, например, таких, которые изображены на рис. 2, а и б. Эти частицы, как отмечалось выше, состоят из пластинчатых элементов, которые, вероятно, получаются в результате агрегирования иглообразных микрофибрил, изображенных на рис. 1; причем на рис. 2, а и б видно, что элементы в крупных макрообразованиях, так же как и в мелких, уложены либо радиально расходящимся пучком, либо параллельно друг другу.

Во время вытяжки волокон происходит разрушение структурных макрообразований. По аналогии с исследованным характером разрушения

крупных агрегатов структуры полиэтилена во время его ориентации можно предположить, что макрообразования сверхпрочного вискозного волокна распадаются либо на отдельные крупные упорядоченные элементы [13], например, иглообразные или пластиначатые, либо разрушаются до очень мелких структурных форм, например, пачек макромолекул [6]. Практически во время вытяжки одновременно протекают, по-видимому, оба процесса. Если превалирует первый из них, то в волокне после ориентации накапливается очень большое количество анизодиаметрических частиц, которые оказывают как бы армирующее действие, изменения свойства волокна. Подобная картина наблюдается в случае сверхпрочного кордного волокна (рис. 5). Если же превалирует второй процесс, то образуется волокно, состоящее из тяжей молекулярных размеров (пачек макромолекул), которые ориентированы параллельно оси вытяжки. Каждый из таких тяжей как бы обособлен от других [6], поэтому между ними могут существовать очень мелкие пустоты (поры), обуславливающие дефектность структуры образца. Такая обработка придает материалу иные свойства, чем обработка в первом из рассмотренных процессов. Влияние наличия или отсутствия армирующих упорядоченных частиц на свойства вискозного волокна рассматривалось ранее [5].

Регулирование структурообразования при изготовлении волокна можно осуществить различными путями. Один из них, например, состоит в изменении параметров механического поля, в котором происходит ориентация материала, как это наблюдается в случае вытяжки капронового волокна [14, 15]. Другое направление заключается во введении в материал некоторых реагентов. С этой точки зрения представляется интересным действие так называемых модификаторов, т. е. небольших количеств определенных соединений, применяемых в различных операциях производства волокна. Рассмотренный характер структурообразования в сверхпрочном вискозном волокне, по-видимому, в значительной степени определяется введением таких модификаторов в технологию производства волокна.

Представляется интересным отметить некоторые из особенностей (кроме общезвестных) действия этих веществ. При формировании волокна модификатор является, вероятно, такой добавкой к растворителю ксанто-гената целлюлозы, которая делает этот растворитель как бы «плохим» по отношению к указанному эфиру целлюлозы. Это приводит к агрегированию полимерных молекул и возникновению макрообразований уже в вискозном растворе. При осаждении целлюлозы из этого раствора во время формирования волокна происходит дальнейшее развитие этих структурных форм.

Большинство применяемых модификаторов является поверхности-активными веществами. Они понижают поверхностную энергию материала, что облегчает возникновение новых поверхностей и тем самым способствует ускоренному разрушению крупных частиц в механическом поле [16]. Кроме того, модификаторы могут являться так называемыми межструктурными пластификаторами, которые находятся между крупными структурными макрообразованиями (например, между отдельными пластиначатыми элементами, изображенными на рис. 2, б), но не проникают в глубь них (между макромолекулами). Такой пластификатор при ориентации волокна также облегчает распад макроагрегатов на крупные элементы, не разрушая молекулярной структуры самих элементов, а следовательно, и не изменяя их свойств.

Таким образом, в процессе вытяжки происходит распад крупных структурных макрообразований на составляющие их элементы больших размеров, чему в значительной степени способствует наличие в вытягиваемом волокне модификаторов. В результате получается волокно, самоармированное, как было показано в работах [5, 17], упорядоченными (а поэтому, вероятно, обладающими высокими механическими свойствами) анизодиаметрическими частицами.

При отсутствии же модификатора, например, в процессе формования низкокрочного вискозного волокна, во-первых, образуется меньше крупных агрегатов; а во-вторых, те макрообразования, которые все же возникают, разрушаются во время вытяжки не на крупные элементы, а до весьма мелких (пачечных) структурных форм, образуя сплошную структуру, пронизанную очень мелкими порами. Повышенная пористость низкокрочного волокна, по сравнению со сверхпрочным, наблюдалась в работе [2].

Итак, из изложенного выше материала следует, что сверхпрочное вискозное волокно имеет сложную микроморфологию. В структуре этого волокна существуют различные макрообразования, развитие которых затормозилось на различных генетических стадиях. На образование особой структуры сверхпрочного вискозного волокна большое влияние оказывает действие модификаторов, применяемых в производстве этих волокон.

Сопоставляя приведенные результаты с экспериментальными данными, полученными при изучении изменения макроструктуры во время ориентации таких полимерных материалов, как пленки из полиэтилена [6, 13] и полиэтилентерефталата [18], полиамидные волокна [14, 15] и др., можно предположить, что образование микроморфологических структурных форм у всех реальных ориентированных полимерных материалов происходит в две стадии. В процессе получения невытянутого полимера в его структуре (по-видимому, уже в вискозном растворе) возникают крупные упорядоченные макрообразования. При вытяжке же полимера в нем образуются макрофибрillы, внутри которых происходит разрушение этих структурных макрообразований, во-первых, частичное — на отдельные крупные элементы (их внутренняя упорядоченность сохраняется), во-вторых, полное — на мелкие образования пачечных размеров.

Поэтому для получения волокон, обладающих высокими механическими свойствами, а таким материалом могут быть самоармированные волокна [5, 17], необходимо направленно регулировать указанные стадии процесса микроморфологического структурообразования в сторону получения упорядоченных анизодиаметрических частиц.

Выводы

1. Получены электронномикроскопические, электроно- и рентгенографические экспериментальные данные по изучению микроморфологии сверхпрочного вискозного волокна.
2. Показано, что в вытянутом волокне существуют различные структурные макрообразования, которые могут быть высокоупорядоченными.
3. Рассмотрен предполагаемый механизм появления и развития крупных структурных форм.

Научно-исследовательский
институт шинной промышленности
Институт химии полимеров
АН СССР
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23 VI 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Берестнев, К. Х. Разиков, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., **5**, 1156, 1963.
2. В. А. Берестнев, М. Б. Лыткина, Т. В. Гатовская, В. А. Каargin, Химич. волокна, 1962, № 4, 71.
3. К. Х. Разиков, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., **4**, 913, 1962.
4. В. А. Берестнев, К. Х. Разиков, Е. С. Алексеева, В. А. Каargin, Докл. АН СССР, **139**, 1093, 1961.
5. В. А. Берестнев, К. Х. Разиков, В. А. Каargin, Химич. волокна, 1962, № 4, 51.
6. В. А. Каargin, Т. А. Корецкая, Докл. АН СССР, **110**, 1015, 1957.
7. В. А. Каargin, J. Polymer Sci., **30**, 252, 1958.

8. Б. И. Зверев, В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, Сб.: Тр. 1-го Всес. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 274.
 9. А. Keller, J. Polymer Sci., **36**, 361, 1959.
 10. B. G. Raby, R. W. Noe, J. Polymer. Sci., **51**, 337, 1961.
 11. R. St. Manley, Nature, **189**, 390, 1961.
 12. Д. Я. Цваникин, Диссертация, ИНЭОС АН СССР, М., 1958.
 13. A. Brown, J. Appl. Phys., **20**, 552, 1949.
 14. М. П. Носов, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., **5**, 1080, 1963.
 15. D. C. Hookway, J. Text. Inst., **49**, 292, 1958.
 16. П. А. Ребиндер, Юбилейный сборник к XXX-летию Окт. соц. рев., Изд. АН СССР, 1947, стр. 533.
 17. В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **5**, 581, 1963.
 18. В. А. Берестнев, Г. Л. Берестнева, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., **3**, 801, 1961.
-

STUDIES IN THE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF SUPERSTRONG VISCOSE CORD FIBER

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

Summary

Ultrathin sections of super—super viscose fiber have been obtained and examined in the electron microscope. X-ray and fast electron diffraction pictures of the specimens have been investigated. The data obtained bear witness to a high ordering of the supramolecular associates. It has been suggested that micromorphological structural forms are developed in oriented polymers.