

УДК 678.01 : 53

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ВОЛОКОН

В. А. Берестнев, Л. С. Дубова, Т. С. Пряников,
Л. А. Федин

Известно, что ориентация элементов структуры вытянутых полимерных волокон неодинакова по толщине этого изделия. Она может изменяться от поверхности к центру. Это следует хотя бы уже из того, что в процессе вытяжки в разных участках волокна развиваются, как вытекает из расчета, проведенного в работе [1], различные по величине напряжения: они максимальны в центре волокна и отсутствуют у поверхности. Количественная оценка неравномерности ориентации волокна по толщине представляет значительный интерес.

Ранее [2] был предложен способ оценки неравномерности величины двойного лучепреломления (ДЛП) по толщине волокна. Однако проводимое при помощи компенсационного кварцевого клина измерение разности оптического пути света, поляризованного вдоль и поперек оси волокна, весьма приближенно. Для более точного определения ДЛП была разработана конструкция интерференционного компенсатора по типу приборов, описанных с работах [3, 4], но с некоторыми изменениями, позволяющими за одно измерение определить зависимость хода от толщины волокна.

Настоящая статья посвящена описанию приспособления к поляризационному микроскопу для определения ДЛП по толщине волокна и обсуждению данных, полученных при помощи этого компенсационного устройства для некоторых кордных волокон.

Принципиальная оптическая схема поляризационного микроскопа с компенсатором приведена на рис. 1, где 1 — поляризатор; 2 — конденсатор; 3 — препарат; 4 — микрообъектив; 5 — первая подвижная сетка с перекрестием; 6 — первый микрометренный винт; 7 и 9 — объективы; 8 — дополнительная кварцевая компенсационная пластинка; 10 и 11 — призмы Волластона; 12 — вторая подвижная сетка с перекрестием; 13 — второй микрометренный винт; 14 — окуляр; 15 — анализатор. Поляризатор 1 и анализатор 15 скрещены, плоскости их поляризации составляют углы 45° с плоскостью чертежа. Сетка 5 и винт 6 служат для измерения диаметра волокна. При помощи объективов 7 и 9 изображение препарата и сетка 5 проектируются в плоскость сетки 12. Призмы 10 и 11 устроены так, что в плоскости сетки 12 образуется система интерференционных полос с нулевой (черной) полосой, расположенной по диаметру поля зрения A. Полосы ориентированы параллельно плоскости чертежа. Для измерения больших разностей хода в приспособление может быть установлена кварцевая пластинка 8, в результате чего нулевая полоса смещается к краю поля зрения. Пластинку 8 можно повернуть на 90° вокруг главной оптической оси системы. При этом нулевая полоса смещается к противоположному краю поля зрения и становится возможным измерением больших отрицательных разностей хода.

Если исследуемый объект обладает ДЛП, то интерференционные полосы на его изображении смещаются. По величине смещения полосы определяется ДЛП. Для измерения смещения интерференционной полосы служит винт 13 и сетка 12, перемещающаяся параллельно плоскости чертежа.

Внешний вид приспособления для измерения величины ДЛП показан на рис. 2. Прямой тубус устанавливается на микроскопе. В приспособлении имеются два микрометра: для измерения диаметра волокна 1 и для измерения смещения интерфе-

рениционных полос 2. Между верхним и нижним микрометрами в тубусе приспособления расположено гнездо для салазок 3, куда может быть вставлена дополнительная кварцевая пластина 4.

Цена деления барабана микрометра 1 определяется обычным образом при помощи объективомикрометра. Цепа деления барабана микрометра 2 в долях длины волны определяется в монохроматическом свете (при помощи интерференционного фильтра). Перемещением перекрестий сеток обоих микрометров можно точно определить-

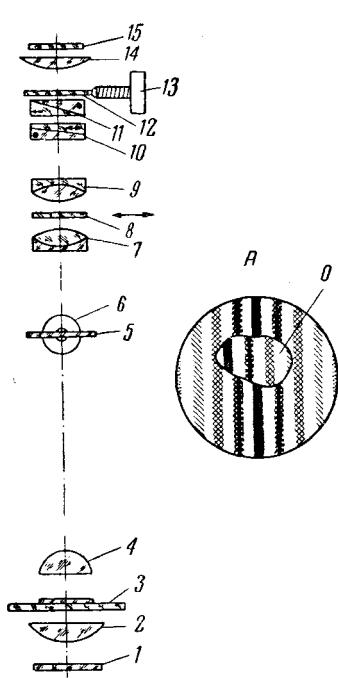


Рис. 1. Оптическая схема поляризационного микроскопа с компенсатором

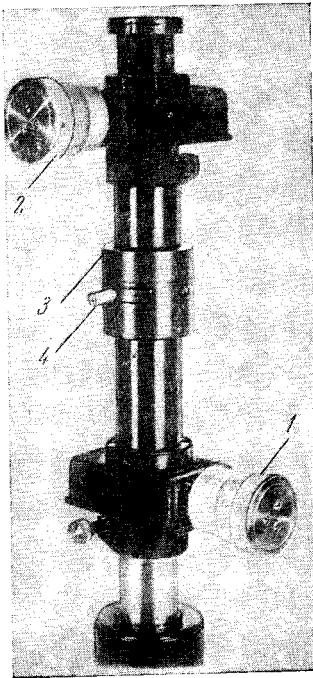


Рис. 2. Внешний вид приспособления для измерения двупреломления

зависимость разности хода от диаметра волокна. Величина ДЛП (γ_n) в любой точке сечения волокна определяется по формуле [2]:

$$\gamma_n = \left(\Delta n - \sum_{i=1}^{n-1} h_i^{(n)} \gamma_i \right) / h_n, \quad (1)$$

где Δn — разность хода обыкновенного и необыкновенного лучей, определяемая экспериментально в любом слое n ; $h_i^{(n)}$ — путь луча в слое i полосы n ; γ_i — величина ДЛП материала в слое i ; h_n — путь луча в слое n полосы n .

Величины $h_i^{(n)}$ и h_n рассчитывали, исходя из геометрических соображений.

Так как в ближайших к поверхности слоях волокна наблюдается явление полного внутреннего отражения света, определение разности хода в этих слоях затруднительно. Поэтому определение величины ДЛП поверхностного слоя волокон проводили иммерсионным методом, заключающимся в подборе жидкости с показателем преломления, близким к показателям преломления вдоль и поперек оси волокна. В связи с тем, что волокно представляет собой цилиндрическую линзу, сделана попытка определить влияние линзового эффекта на результаты измерения ДЛП. С этой целью капроновые волокна разного диаметра погружали в иммерсионные среды с различными показателями преломления и измеряли их диаметр. Для сравнения то же самое производили с тонкими срезами ориентированной капроновой пленки, т. е. с образцами пленки, как бы рассматриваемыми в торец. В первом случае наблюдали изменения поперечного размера волокна на 1–1,5%, а в случае среза ориентированной пленки толщина образца не изменялась. Следовательно, линзовый эффект оказывает влияние только на близкие к поверхности волокна слои (на расстоянии 0,01–0,03 доли радиуса от поверхности), т. е. в том месте волокна, где не получается отчетливой картины интерференционных полос. Как уже указывалось выше, в этом поверхностном слое волокна определение показателя ДЛП проводили при помощи иммерсионного метода.

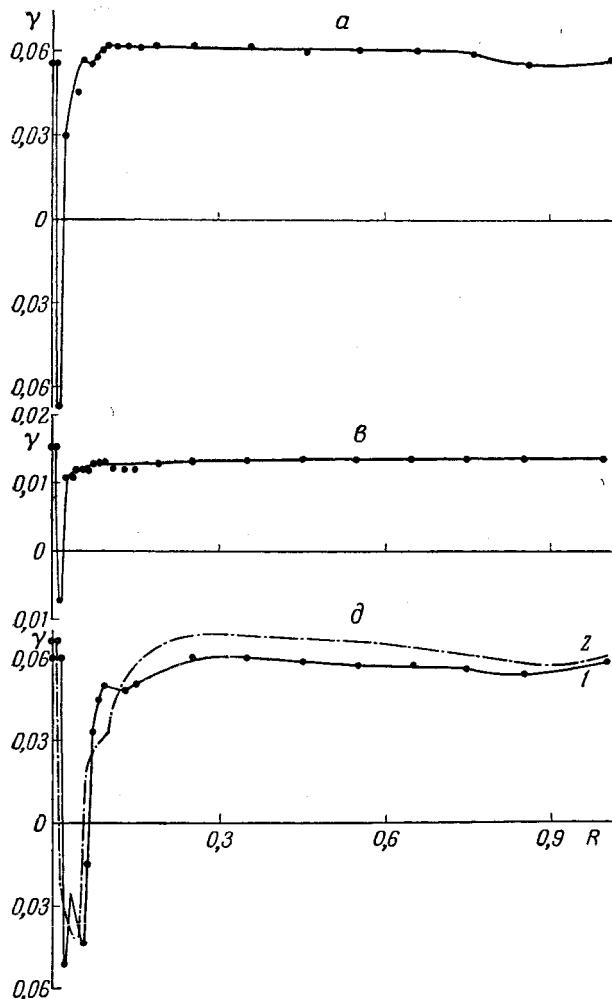


Рис. 3. Кривые зависимости разности хода от толщины волокна:

a — серийное капроновое кордное волокно; *b* — стабилизированное ДНФДА капроновое кордное волокно; *c* — невытянутое капроновое волокно с фильтерной вытяжкой; *d* — то же, без фильтерной вытяжки;

d — волокно энант (*1* — образец 1959 года, *2* — образец 1960 года); *e* — вискозное волокно, полученное прядением в сильно кислую ванну

Следует отметить, что при определении ДЛП тонкой поверхностью оболочки иммерсионным методом нужно обеспечить очень малую дефокусировку (4μ при толщине оболочки 1μ) и строгую адекватность числовой апертуры объектива [5]. В противном случае по смещению полоски Бекке будет определяться показатель преломления не оболочки, а ствола волокна. Хотя в описываемых опытах по определению ДЛП оболочки и соблюдались указанные условия, все-таки необходимо было убедиться, что измеряемые показатели относятся именно к оболочке, а не к сердцевине образца. Это подтвердилось в опытах со срезами пленок, где при отсутствии линзового эффекта наблюдалась четкая граница между оболочкой и сердцевиной, причем ДЛП этих частей среза было примерно одинаковым.

Объектами исследования взяты следующие волокна: серийное капроновое кордное волокно (диаметр $18,1\mu$) из пряжи № 34,5, невытянутое капроновое волокно без фильтерной вытяжки, принятое на воздух (диаметр $168,8\mu$), невытянутое капроновое волокно с фильтерной вытяжкой (диаметр 58μ), стабилизированное ДНФДА капроновое кордное волокно (диаметр $21,4\mu$) из пряжи № 34,5, волокно энант (диаметр 23μ) двух партий из нитей с текстильной структурой $34,5/4 \times 2$ и вискозное волокно, полученное прядением в сильно кислую ванну (диаметр $9,95\mu$).

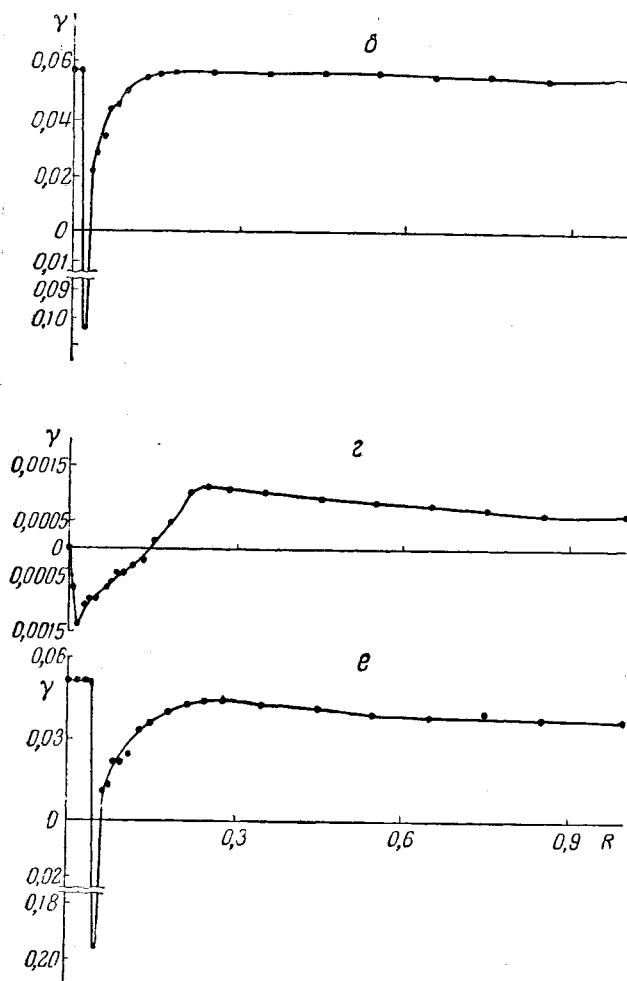


Рис. 3. Кривые зависимости разности хода от толщины волокна

Для определения разности хода необыкновенного и обычного лучей, на радиусе волокна выбирали 10 точек, равноотстоящих друг от друга. В каждой из этих точек устанавливали волосок перекрестья 12 так, чтобы он был параллелен оси волокна. В точке пересечения этого волоска с отклонившейся от линейности интерференционной полосой определяли смещение при помощи измерителя 13. На основании этих измерений проводили кривую зависимости разности хода от толщины волокна. На оси абсцисс откладывали долю радиуса, на оси ординат — величину разности хода. (Следует отметить, что для более точного выявления характера кривой ближайшие к поверхности участки волокна делятся еще на более мелкие участки). Из полученной экспериментальной кривой рассчитывали величину ДЛП по формуле, приведенной ранее, и строили зависимость ДЛП от толщины волокна. По оси абсцисс откладывали долю радиуса, по оси ординат — величину двойного лучепреломления.

Из данных, приведенных на рис. 3, *a—e*, видно, что все рассмотренные волокна неоднородны по толщине, имеют слоистое строение в участках, ближайших к поверхности волокна. Для всех рассмотренных волокон характерно наличие слоя с отрицательным ДЛП. У вытянутых кордных волокон слой с отрицательным ДЛП очень тонкий. В нем практически получается только одна экспериментальная точка, которую можно принять за случайное отклонение от закономерности. Но эта точка не случайна. Существование слоя с отрицательным ДЛП подтверждается результатами

измерения величины ДЛП капронового волокна, сформованного без фильтерной вытяжки (рис. 3, г). В этом случае характер кривой ДЛП такой же, как и у волокна с фильтерной вытяжкой, а в области отрицательного ДЛП на кривой имеется несколько точек. Наличие у поверхности волокон слоев с отрицательным ДЛП можно объяснить, по-видимому, эффектом поверхностной ориентации элементов структуры или так называемой транскристаллизации, заключающимся в том, что микрофибрillлярные структурные образования при некоторых условиях формования ориентируются перпендикулярно поверхности волокна [6]. Из приведенных данных следует также, что, поскольку слой с отрицательным ДЛП возникает при прядении волокна даже без вытяжки, то вероятной причиной такого структурообразования являются особенности охлаждения расплава полимера и превращения его в волокно. Возможно, процесс формирования структуры идет по механизму, рассмотренному в работах [6, 7]. При охлаждении расплава, протекающем уже в фильтере, почти мгновенно отвердевает поверхностный слой (аналогичный эффект может произойти при коагуляции целлюлозы из вискозного раствора). Внутренние слои охлаждаются медленно и почти одновременно по всей толщине волокна. При этом волокна претерпевают усадку, в результате чего между затвердевшей «корочкой» на поверхности и сердцевиной возникают радиальные напряжения. В таком-то силовом поле и происходит транскристаллизация материала волокна, находящегося непосредственно под его поверхностью.

Положительная же величина ДЛП самого поверхностного слоя волокна определяется, вероятно, тем, что транскристаллизационная структура поверхности несколько разрушается вследствие трения о края фильтера во время прохождения через нее волокна.

При сравнении кривых зависимости ДЛП от радиуса капроновых волокон невытянутого с фильтерной вытяжкой и вытянутого можно заметить, что в процессе вытяжки происходит не только возрастание величины ДЛП основного ствола и поверхностных слоев волокна, но и уменьшение ДЛП слоя, расположенного под поверхностью волокна. Эти явления объясняются, по-видимому, эффектом увеличения поверхности изделия в процессе вытяжки. Действительно, если удельный объем волокна принять постоянным (а он очень мало изменяется во время вытяжки), то нетрудно показать, что изменение поверхности волокна пропорционально квадратному корню из степени вытяжки. Поскольку создается новая поверхность, поскольку для ее образования необходим материал. Он-то вероятно, и транспортируется из ближайших к поверхности участков, из транскристаллического слоя. При этом, конечно, наиболее легко будут мигрировать наименее упорядоченные элементы структуры. Поэтому, с одной стороны, вследствие вытяжки увеличивается положительная величина ДЛП поверхностного слоя: происходит его ориентация. С другой стороны, увеличивается отрицательная величина ДЛП слоя, находящегося под поверхностью, который освобождается от наименее упорядоченных и наименее ориентированных (перпендикулярно оси волокна) элементов структуры.

Естественно, что наличие неоднородных по ориентации слоев в волокнах ухудшает их механические свойства. Об этом свидетельствуют пониженные физико-механические показатели энантового корда образца 1959 года, у которого близ поверхности существуют два слоя с отрицательным ДЛП (см. рис. 3, д), по сравнению с энантовым кордом образца 1960 года, у которого наблюдается только один слой с отрицательным ДЛП [8]. Наличие двух слоев с отрицательным ДЛП у волокна энант образца 1959 года связано, по-видимому, со сдвигом в достаточно толстом транскристаллическом слое, существовавшем у невытянутого волокна.

Таким образом, описанное приспособление для определения ДЛП по толщине волокна позволяет выявить тонкие различия в ориентационной

неоднородности волокна. Эти структурные неоднородности оказывают определенное влияние на механические свойства волокон.

Авторы приносят благодарность М. П. Носову за предоставление образцов невытянутого капронового волокна.

Выводы

Описано компенсационное устройство к поляризационному микроскопу для определения неравномерности двойного лучепреломления по толщине волокон. Приведены данные, полученные с помощью этого приспособления, для некоторых кордных волокон.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
23 VIII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. P. W. Brigm an, Trans. Amer. Soc. Metals, 1944, 553.
2. В. А. Берестнев, М. П. Носов, Е. С. Алексеева, Хим. волокна, 1962, № 2, 40.
3. А. И. Захарьевский, Л. А. Федин, Оптика и спектроскопия, 6, 701, 1959.
4. W. Gärtner, Optik, 15, 281, 1958.
5. K. C. Faust, Proc. Phys. Soc., B68, 1081, 1955.
6. В. Е. Котина, И. Н. Шлепень, Текст. пром-сть, 1957, № 4, 17—19.
7. Н. В. Михайлов, В. А. Карагин, Тр. IV конф. по высокомолекулярным соединениям, Гизлэгпром, 1948.
8. И. П. Нагасева, В. А. Берестнев, З. М. Козырева, Каучук и резина, 1962, № 9, 40.

HETEROGENEITY OF ORIENTED FIBERS

V. A. Berestnev, L. S. Dubova, T. S. Pryanikova, L. A. Fedin

Summary

A compensating device for a polarization microscope that allows the anisotropy of birefringence across the width of the fiber to be determined has been described. Data obtained by this means for some cord fibers have been presented.