

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1965

Том VII

№ 11

УДК 678.01 : 53+678.675

О МЕХАНИЗМЕ ВЫТЯЖКИ КАПРОНОВЫХ ВОЛОКОН *

А. Ш. Гойхман, М. П. Носов, Ю. Н. Третьяков,
В. Г. Олейник

В предыдущем сообщении [1] было исследовано полиморфное превращение поликаапролактама в процессе вытяжки капроновых волокон. Было найдено, что между структурой полимера, его поведением при вытяжке и рассеянием механических показателей вытянутых нитей имеется определенная связь.

Представляет интерес исследовать связь поведения и механических свойств волокон при вытяжке с ориентацией и кристалличностью полимера.

Экспериментальная часть

В качестве объекта изучения была выбрана та же капроновая нить, что и в сообщении [1].

Для определения ориентации кристаллитов α -модификации ** был использован рентгенографический метод. В качестве характеристики ориентации кристаллитов α -формы был выбран средний угол ориентации τ (угол между продольной осью кристаллита, совпадающей с осью ℓ элементарной ячейки, и осью волокна) [2].

Для определения среднего угла ориентации τ кристаллитов моноклинной формы производилась запись интенсивности вдоль интерференционных колец. По диаграммам определяли азимутальные полуширины двух экваториальных интерференций моноклинной α -формы $a_h(200)$ и $a_h(002)$. Расчет угла τ вели по формуле Урбанчика [2]:

$$\tau = \arccos \sqrt{\frac{\sin^2 \xi - (\cos \sigma - \cos 65^\circ \cos \xi)^2}{\cos^2 25^\circ}},$$

где $\cos \xi = \cos [90^\circ - a_h(200)] \cdot \cos \vartheta(200)$; $\cos \sigma = \cos [90^\circ - a_h(002)] \cdot \cos \vartheta(002)$; ϑ — угол Вульфа — Брэггов; $\beta = 65^\circ$ — угол между осями a и c в моноклинной ячейке каприона.

Для оценки ориентации молекулярных цепей определяли величину дихроизма полосы 930 см^{-1} , ответственной за скелетные колебания групп $\text{CO} - \text{NH}$. Коэффициент дихроизма R вычисляли по формуле:

$$R = D_{\parallel} / D_{\perp},$$

где D_{\parallel} и D_{\perp} — оптические плотности при параллельно и перпендикулярно направленном электрическом векторе излучения относительно оси волокна.

Образцы приготавливали в виде полосок из одного слоя параллельно уложенных волокон и снимали на спектрометре ИКС-12. Поляризованные спектры снимали с приставкой ИПО-12.

Как известно [3—5], изменение молекулярной структуры отчетливо проявляется при исследовании набухания полимеров. Количественная оценка набухания может быть выражена различным образом: степенью набухания (весовой или объемной),

* 10-е сообщение из серии «Изучение процесса вытяжки синтетических нитей».

** α -форма — моноклинная кристаллическая модификация поликаапролактама. Высокотемпературная гексагональная модификация обозначается в настоящей работе как β -форма.

показателем анизотропии набухания или изменением длины образца (осевое набухание). Нами был использован последний метод, как наиболее простой и удобный.

Образцы капронового волокна длиной 200 мкм подвешивали в стеклянном сосуде. Верхний конец образца закрепляли неподвижно, на нижний конец подвешивали минимальный груз (меньше 0,1% от разрывной нагрузки) для придания плоскости образцу. Сосуд заполняли 3%-ным водным раствором фенола и при помоши катетометра регистрировали изменение длины образца во времени. За меру набухания принято относительное изменение длины, в процентах.

Изменение степени кристалличности образцов оценивали по величине поглощения полосы 1201 см⁻¹, ответственной за кристаллическую α -форму поликарбоната. Во избежание ошибок, связанных с колебаниями толщины волокон и проскоком излучения между волокнами, в качестве внутреннего стандарта использовали полосу 1120 см⁻¹, которая является мерой общего содержания поликарбоната. Показатель кристалличности находили из соотношения A_{1201} / A_{1120} , где A_{1201} , A_{1120} — величины поглощения полос 1201 и 1120 см⁻¹.

Результаты измерения среднего угла ориентации τ приведены на рис. 1, где отложены значения, полученные для ряда температур вытяжки. Ход кривой, которая с достаточным приближением является общей для изученных температур, свидетельствует о том, что ориентация кристаллитов α -модификации практически заканчивается при кратности вытяжки $\lambda = 3$. Аналогичные данные получены в работе Новака и Веттегрена [6] по определению ориентации в капроновых волокнах с разной кристалличностью по ИК-дихроизму. Авторы установили, что выше степени вытяжки $\lambda = 3$ ориентация макромолекул в кристаллах практически не изменяется, в то время как ориентация макромолекул в аморфной части продолжает расти. Дальнейшая вытяжка происходит без заметного изменения осевой ориентации кристаллитов α -модификации и является, по-видимому, не чем иным, как скольжением кристаллитов друг относительно друга без осевого поворота. Вытяжка $\lambda = 3$ является порогом собственно ориентации (в смысле поворота кристаллитов относительно оси) и последующее изменение линейных размеров волокна происходит по иному механизму.

Интересно отметить, что изменение прочности с λ не имеет такого же затухающего характера при больших λ [7, 8]. Учитывая, что данные по среднемолекулярной ориентации показывают некоторое ее увеличение и при больших λ следует полагать, что упрочнение при $\lambda > 3$ связано с упорядочением аморфных областей. Этот факт согласуется с рядом работ по изучению связи между ориентацией и прочностью волокон [8, 6].

Результаты измерения коэффициента дихроизма приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что сначала увеличивается ориентация β -формы примерно до кратности вытяжки 3; от 3 до 3,5 происходит понижение ориентации за счет перехода β -формы в α -форму, от 3,5 и выше происходит преимущественно ориентация α -формы. Понижение ориентации при кратности вытяжки 2,2–2,5 объясняется значительной неоднородностью полимера по структуре в этой области вытяжки.

С показателем молекулярной ориентации тесно связана величина осевого набухания. Типичные кинетические кривые осевого набухания представлены на рис. 3. Каждая точка кривой представляет собой среднее из 10 измерений. Характерным для всех кривых являются: первоначальный криволинейный участок (до 1 мм), соответствующий смачиванию образца и поверхностью сорбции фенола; прямолинейный участок, соответствующий диффузии фенола в глубь волокна и интенсивному изменению длины волокна, и прямолинейный участок, параллельный оси абсцисс и соответствующий установлению равновесия, которое достигается в течение 15–20 мин. Кроме того, на кривых, соответствующих образцам, проявляющим удлинение (положительная величина осевого набухания), наблюдается максимум непосредственно перед достижением равновесия.

Как следует из рис. 3, образцы, вытянутые до $\lambda = 2,0 \div 2,2$, удлиняются при набухании, а образцы с $\lambda > 2,5$ сокращаются; образцы же с $\lambda = 2,0 \div 2,5$ показывают незначительное изменение длины, а в отдельных опытах соответствующие им кривые пересекают ось абсцисс.

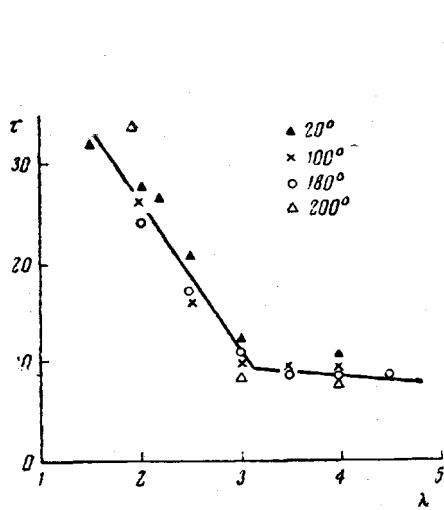


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость среднего угла ориентации τ от кратности вытяжки λ для разных температур

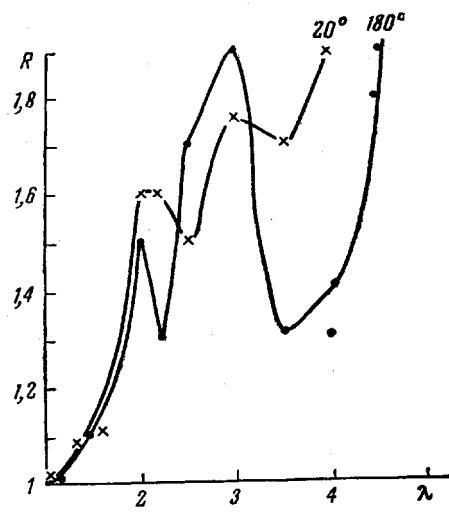


Рис. 2

Рис. 2. Изменение коэффициента дихроизма R капронового волокна от степени вытяжки (цифры на кривых обозначают температуру вытяжки)

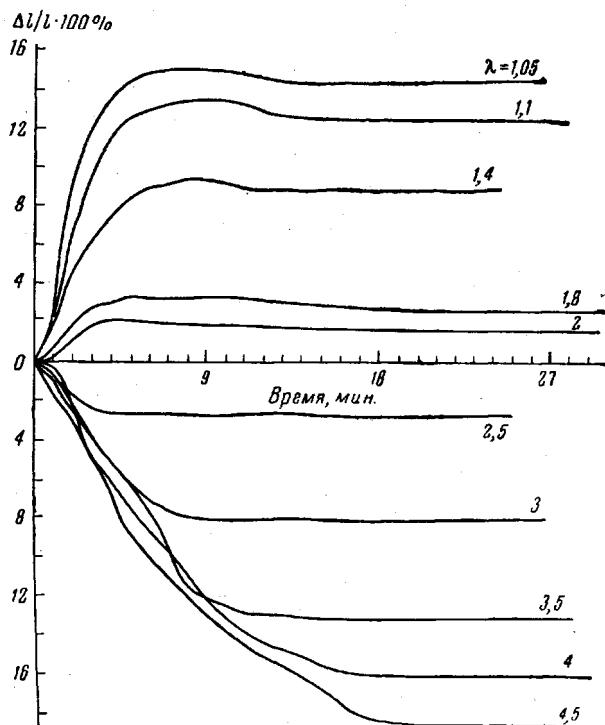


Рис. 3. Влияние степени вытяжки на кинетику набухания капронового волокна в 3%-ном водном растворе фенола (температура вытяжки 180°)

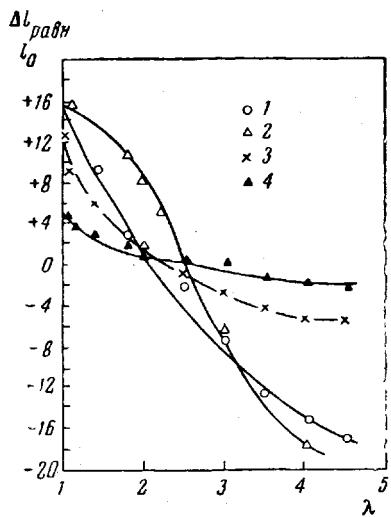


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость величины равновесного осевого набухания капроновых волокон от степени вытяжки λ для ряда температур вытяжки и различных растворителей:
1 — 180°, 3%-ный раствор фенола; 2 — 20°, 3%-ный раствор фенола; 3 — 180°, 2%-ный раствор фенола, 4 — 180°, дистиллированная вода

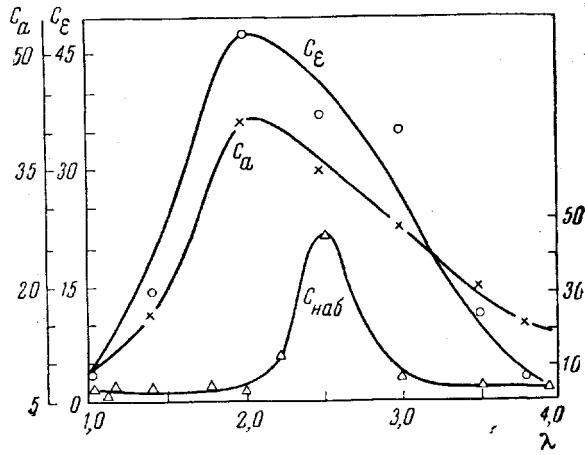


Рис. 5

Рис. 5. Значения коэффициентов вариации по удлинению (c_e), работе разрыва (c_a) и величине равновесного набухания ($c_{\text{наб}}$) в зависимости от степени вытяжки

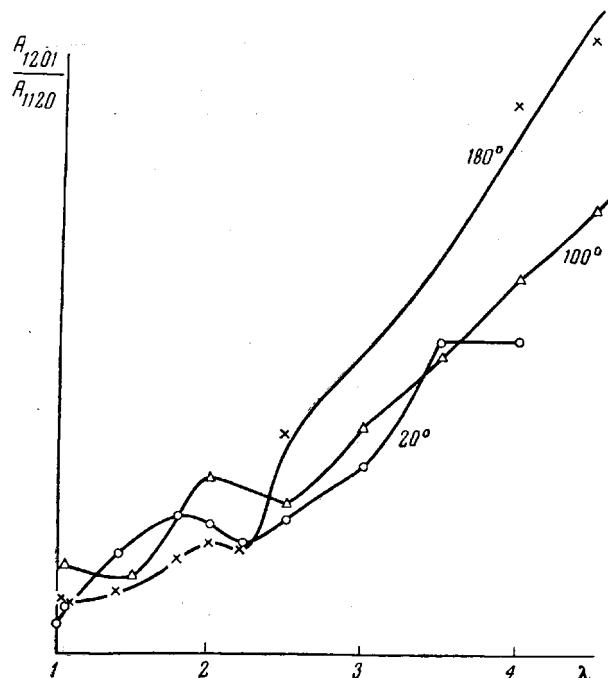


Рис. 6. Изменение степени кристалличности капронового волокна в зависимости от степени вытяжки λ (цифры на кривых обозначают температуру вытяжки)

Интересно отметить, что эта область степеней вытяжек ($\lambda = 1,8 \div 2,5$) соответствует максимальной ориентации кристаллитов β -модификации, обнаруженной рентгенографически. На рис. 4 показана зависимость величины равновесного осевого набухания ($\Delta l_{\text{равн}} / l_0$) от степени вытяжки для разных температур и растворителей. Из рис. 4 следует, что независимо от температуры вытяжки и среды, в которой осуществлялось набухание, перемена знака удлинения образцов происходит в диапазоне вытяжки $\lambda = 2,0 \div 2,5$. Существенным является тот факт, что статистические наблюдения обнаруживают тесную связь между рассеянием механических показателей волокна и рассеянием показателей равновесного осевого набухания (рис. 5).

На рис. 5 по оси ординат отложены значения коэффициента вариации по удлинению (c_e), абсолютной работе разрыва (c_a) и величине равновесного осевого набухания ($c_{\text{наб}}$). По оси абсцисс отложена степень вытяжки. Как следует из рисунка, максимальное рассеяние результатов наблюдается в диапазоне степеней вытяжек 1,8—2,5.

Результаты измерений степени кристалличности приведены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что кристалличность капронового волокна растет с увеличением вытяжки и незначительно растет с увеличением температуры вытяжки. Некоторое понижение кристалличности при кратности вытяжки 2,2 объясняется неоднородностью волокон в этой области вытяжки.

Обсуждение результатов

Проведенное исследование процесса вытяжки полиамидных нитей позволяет сделать некоторые выводы относительно механизма структурных превращений полимера при вытяжке.

Невытянутое волокно в структурном смысле представляет собой комплекс упорядоченных и неупорядоченных областей. Упорядоченные области состоят преимущественно из кристаллитов β -модификации. Известно, что β -модификация нестабильна в диапазоне обычно применяемых на практике напряжений и температур. Кроме того, в невытянутом волокне имеется некоторое количество кристаллитов α -модификации. При действии напряжений и температур в процессе вытяжки кристаллиты β -модификации ориентируются и разрушаются, переходя в кристаллиты α -модификации. Как показывают рентгенографические данные, при низких степенях вытяжки преобладает ориентация кристаллитов β -модификации без их разрушения [1]. Это происходит в области степеней вытяжек до $\lambda = 2,5$.

В этом диапазоне ориентация кристаллитов β -модификации является преобладающим процессом. При этих «критических» вытяжках вещество полимера, по-видимому, находится в особом состоянии. Кристаллические области, состоящие из кристаллитов β -модификации, максимально ориентированы. Имеющиеся в волокнах кристаллиты α -модификации ориентированы значительно меньше (см. рис. 1; значение τ при $\lambda = 2,0$ равно $\sim 27^\circ$). Ориентация макромолекул в аморфных областях также низка (см. [6]). Таким образом, в волокне имеются участки с высокой ориентацией кристаллитов β -модификации и одновременно участки с низкой осевой ориентацией кристаллитов α -модификации и молекулярных цепей в аморфных областях. Это должно приводить к значительной неоднородности по механическим показателям, что и подтверждается данными по тензометрии процесса вытяжки и по рассеянию механических показателей и величины равновесного набухания (рис. 5).

При повышении степени вытяжки происходит разрушение кристаллитов β -модификации, которое практически заканчивается при $\lambda = 3,5$. Одновременно с разрушением кристаллитов β -модификации происходит образование устойчивой α -формы. Образующиеся кристаллиты α -модификации вначале ориентированы менее, чем предшествующие им кристалли-

ты β -модификации. Однако ориентация кристаллитов α -модификации практически заканчивается уже при $\lambda = 3,0 \div 3,2$. Известный факт дальнейшего повышения прочности при значениях $\lambda > 3,2$, вероятно, можно объяснить ориентацией цепей в аморфных областях (рост среднемолекулярной ориентации по результатам измерения двойного лучепреломления и ИК-дихроизма) или возможной перестройки надмолекулярных структурных элементов [8].

При набухании волокон могут наблюдаться два эффекта: удлинение или усадка. Явление удлинения характерно при набухании изотропных волокон; для высокоориентированных волокон характерной является усадка. Следует ожидать, что в реальных волокнах изменение линейных размеров происходит по механизму, представляющему собой сочетание двух упомянутых выше процессов. Не вдаваясь в детали механизма набухания, можно предположить, что в волокнах, неоднородных по структуре, т. е. имеющих высокоориентированные области и области с низкой упорядоченностью, не будет преобладать ни усадка, ни удлинение, и такое волокно практически не изменяет своих линейных размеров в растворителе. Для волокон, вытянутых до степеней вытяжки $2,0 \div 2,5$, мы наблюдаем именно такой случай. Это служит подтверждением высказанных ранее предположений о максимальной структурной неоднородности этих образцов.

Выводы

1. Изучено изменение ориентации кристаллитов α -модификации и среднемолекулярной ориентации в поликарбонате в зависимости от степени вытяжки.
2. Найдено, что ориентация кристаллитов α -модификации, характеризуемая средним углом ориентации τ , практически заканчивается при $\lambda = 3,0 \div 3,2$. Изменение среднемолекулярной ориентации (коэффициента дихроизма) с вытяжкой обнаруживает более сложную зависимость.
3. Подтверждено, что с увеличением степени вытяжки кристалличность полимера возрастает.
4. Показано, что между величиной равновесного осевого набухания и структурой волокна имеется определенная связь. Волокна с вытяжкой от $\lambda = 1$ до $\lambda = 2,0$ удлиняются при набухании. Волокна с вытяжкой $2,0 \div 2,5$ практически не изменяют своих линейных размеров. Выше $\lambda = 2,5$ наблюдается только усадка.

Киевский филиал научно-исследовательского
инstituta искусственного волокна

Поступила в редакцию
1 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ш. Гойхман, М. П. Носов, Ю. П. Третьяков, Химич. волокна, 1965, № 6.
2. G. Urbanczyk, Kolloid-Z., 176, 128, 1961.
3. E. K. Manikash, A. B. Pakshver, Ж. прикл. химии, 26, 830, 1953.
4. H. Kanetsuna, Bull. Text. Res. Inst., 49, 69, 1959.
5. M. Jambrich, J. Dicek, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 11, 1961.
6. И. И. Новак, В. И. Веттеренъ, Высокомолек. соед., 6, 706, 1964.
7. П. П. Кобенко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, М., 1952.
8. Н. В. Михайлов, Химич. волокна, 1964, № 1, 7.

ELONGATION MECHANISM OF CAPRONE FIBERS

*A. Sh. Goikhman, M. P. Nosov, Yu. N. Tretyakov,
V. G. Oleinik*

S u m m a r y

The relation between the physical structural parameters (crystallite orientation, average molecular orientation, degree of crystallinity and degree of swelling) and the multiplicity of elongation of caprone fibers at various temperatures has been investigated. The dependence of the average orientation angle of stable monoclinic crystallites on the elongation multiplicity leads to the conclusion that there are two mechanisms underlying the orientation of the crystallites: orientation elongation up to $\lambda = 3.0$ (λ being the elongation multiplicity) and strengthening elongation which takes place without axial rotation of the crystallites. The change in infrared dichroism with multiplicity of elongation is of another nature, being connected with polymorphic transformations in the process of drawing. The degree of crystallinity as determined by the IR spectra increases with % elongation. A study has also been made of the change in equilibrium values of the longitudinal swelling of the fiber with multiplicity of elongation for various temperatures. The relation found confirms the existence of phase transitions at elongations of 2.0—2.5. The experimental data made possible the proposal of an elongation mechanism for caprone fibers in which account is made of the polymorphic transitions in the crystalline phase of the polymer.