

УДК 678.01 : 53 + 678.675

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ НА КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ КАПРОНА

И. И. Новак, В. И. Веттегренъ

Исследование молекулярных процессов при ориентации полимеров является одной из важных задач, связанных с выяснением факторов, определяющих их механические свойства. К числу таких задач следует отнести изучение влияния ориентации на кристалличность полимера.

В этом отношении наиболее полно исследован натуральный каучук, который, как показано в ряде работ [1], переходит при ориентации из аморфного состояния в кристаллическое.

Кристаллизация при ориентации наблюдалась в полиэтилентерефталате [2]. В работе [3] содержатся данные об уменьшении кристалличности нейлона 6,10 при деформации. В данной работе методом ИК-спектроскопии и дилатометрии изучено влияние ориентационной вытяжки на изменение кристалличности волокон капрона.

Как известно, степень кристалличности χ в предположении о двухфазном строении может быть определена из данных плотности по формуле:

$$\chi = \frac{v_a - v}{v_a - v_c}, \quad (1)$$

где v_a , v_c и v — удельные объемы аморфной фазы, кристаллической и исследуемого образца. Величины v_a и v_c для капроновых волокон определяли измерением плотности и ИК-спектров поглощения на специальной микроприставке [5, 6] в поляризованном свете *.

Оптические плотности D для поляризованных полос рассчитывали по формуле: $D = (D_{\parallel} + 2D_{\perp}) / 3$ [3, 7]. Экспериментально были найдены зависимости экстинкции D/d (где d — толщина волокна) «кристаллической» полосы поглощения 936 см^{-1} , а также «аморфных» 1076 и 1118 см^{-1} [4] от удельных объемов v для волокон различной плотности как в неориентированном, так и предельно ориентированном состояниях при 20° , 135° , 180° .

На рис. 1 показано изменение экстинкции «кристаллической» полосы 936 см^{-1} от удельного объема v . Как видно, экспериментальные точки, соответствующие ориентированным и неориентированным волокнам, ложатся на общую прямую. Чтобы опре-

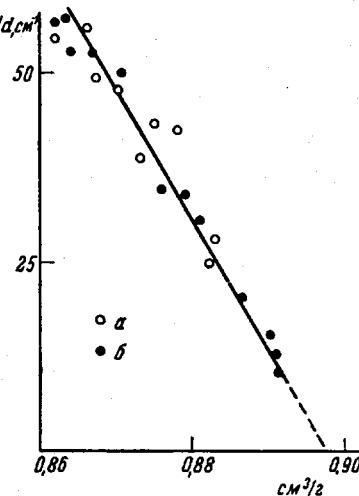


Рис. 1. Зависимость экстинкции D_{936}/d от удельного объема v : a — ориентирован, b — не ориентирован

* Значения оптических плотностей полос поглощения в поляризованном D_{\parallel} и D_{\perp} , измеренные соответственно при направлениях электрических векторов E_{\parallel} и E_{\perp} параллельно и перпендикулярно щели спектрометра, исправлялись на сходимость пучка света в микроприставке в соответствии с работой [6].

делить из этих данных удельный объем аморфной фазы v_a продолжим прямую до пересечения с осью абсцисс. В этой точке экстинкция будет равна нулю, что соответствует полностью аморфному образцу. Найденная таким образом величина удельного объема аморфной фазы капрона оказалась равной $v_a = (0,898 \pm 0,002) \text{ см}^3/\text{г}$.

Необходимо отметить, что величина $v_a = 0,898 \text{ см}^3/\text{г}$ в капроновом волокне совпадает в пределах погрешности с величиной v_a , найденной для пленок капрона в работе [4].

На рис. 2 представлена зависимость экстинкций D_{1076}/d и D_{1118}/d «аморфных» полос 1076 и 1118 см^{-1} для ориентированных и неориентированных волокон от удельного объема v . Из рис. 2 видно, что опытные данные удовлетворительно укладываются на прямые. При экстраполяции прямых к нулевым значениям экстинкций они пересекаются на оси абсцисс в одной точке, соответствующейющей пол-

Рис. 2. Зависимость экстинкций D_{1076}/d и D_{1118}/d полос капрона 1076 и 1118 см^{-1} от удельного объема v :

1 — 1118 см^{-1} , 2 — 1076 см^{-1} , а — ориентирован, б — не ориентирован

ностью закристаллизованному капрону с удельным объемом $v_c = (0,800 \pm 0,005) \text{ см}^3/\text{г}$, который достаточно точно совпадает с величиной $v_c = 0,810 \text{ см}^3/\text{г}$, определенной рентгеноскопическим методом [8]. Найденные величины v_a и v_c позволяют, пользуясь формулой (1), вычислить степень кристалличности κ капроновых волокон, если известна их плотность. Для определения последней мы использовали термоградиентную трубку, описанную в [4].

Путем сопоставления степени кристалличности волокон капрона, определенной таким образом, и поглощения «кристаллической» полосы 936 см^{-1} было найдено, что степень кристалличности капрона κ связана с поглощением полосы 936 см^{-1} формулой $\kappa = D_{936}/164 d$. Точно так же для аморфных полос поглощения 1076 и 1118 см^{-1} было найдено, что $1 - \kappa = D_{1076}/68 d = D_{1118}/120 d$, где κ — степень кристалличности. По этим формулам степень кристалличности моноволокна капрона может быть определена спектроскопически путем измерения поглощения любой из полос 936 , 1076 и 1118 см^{-1} .

Описанный метод расчета был применен нами для изучения влияния ориентационной вытяжки на кристалличность капрона. Кристалличность волокон капрона определялась по «кристаллической» полосе 936 см^{-1} . На рис. 3 представлены зависимости степени кристалличности κ от удлинения λ , равного отношению длины вытянутого образца к длине исходного. Из

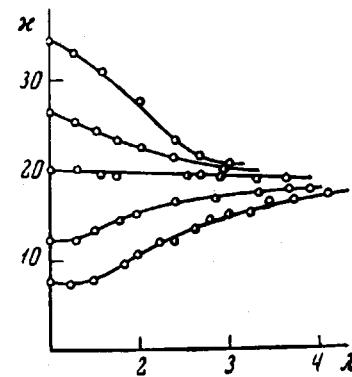
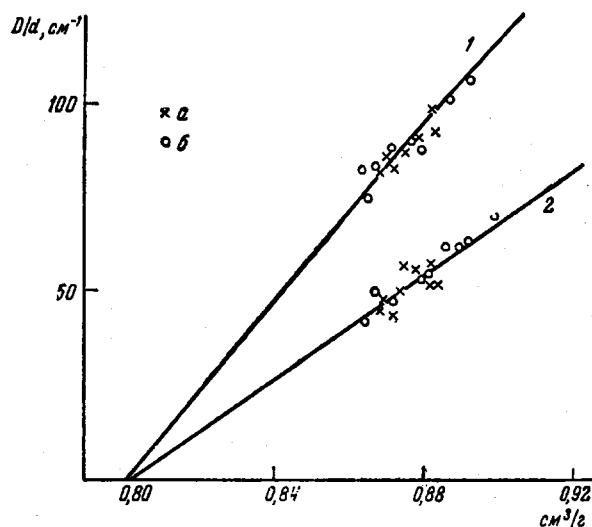


Рис. 3. Графики зависимостей степени кристалличности κ от удлинения λ

рис. 3 видно, что характер полученных кривых зависит от начальной кристалличности χ_0 , которая в результате термической обработки может меняться от 8 до 35 %. Если $\chi_0 < 18-20\%$, то величина кристалличности при деформации увеличивается, при $\chi_0 > 18-20\%$ удлинение вызывает уменьшение χ , при $\chi_0 = 18-20\%$ кристалличность образцов при ориентации не меняется. Отжиг образцов как ориентированных, так и неориентированных, при температуре 200° повышает кристалличность до 35 %.

Таким образом, степень кристалличности при вытяжке может как возрастать, так и падать в зависимости от начального значения. По нашему мнению, это свидетельствует о том, что при ориентации может как образовываться, так и разрушаться кристаллическая фаза.

Следует отметить, что увеличение кристалличности капрона при вытяжке, согласно рентгеноскопическим данным, уже отмечалось ранее [9].

В заключение авторы приносят глубокую благодарность С. Н. Журкову за обсуждение и помощь в работе, Б. Я. Левину и А. В. Савицкому за предоставление волокон капрона.

Выводы

1. Изменение экстинкций «кристаллической» 936 см^{-1} и «аморфных» $1076, 1118 \text{ см}^{-1}$ полос для ориентированных и неориентированных волокон капрона от их удельного объема позволило определить удельные объемы кристаллической и аморфной фаз, которые оказались равными соответственно $v_c = 0,800 \text{ см}^3/\text{г}$ и $v_a = 0,898 \text{ см}^3/\text{г}$.

2. Используя формулу смешения, в предположении двухфазности системы по дилатометрическим данным определена степень кристалличности как ориентированных, так и неориентированных волокон капрона.

3. Путем сопоставления степени кристалличности, определенной из дилатометрических данных, и поглощения полос $936, 1076$ и 1118 см^{-1} найдены формулы для определения степени кристалличности по поглощению этих полос.

4. Обнаружен сложный характер изменения кристалличности капрона при деформации. При ориентации закаленных волокон с низкой кристалличностью ($\chi_0 = 8\%$) она увеличивается с 8 до 18 %. Деформация отожженных волокон с высокой кристалличностью уменьшает ее от 35 до 20 %. Наконец, при степени кристалличности, равной 18–20 %, деформация не влияет на содержание кристаллической фазы.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
13 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. I. E. Field, J. Appl. Phys., **12**, 23, 1941. E. A. Hauseg, H. Mark, Kolloid-Beihefte, **22**, 63, 1936. S. D. Gehman, J. E. Field, J. Appl. Phys., **15**, 371, 1944.
2. W. W. Damiel, R. E. Kitson, J. Polymer Sci., **33**, 161, 1958.
3. A. Keller, I. Sandeman, J. Polymer Sci., **19**, 401, 1956.
4. И. И. Новак, Высокомолек. соед., **5**, 1645, 1963.
5. И. И. Решина, И. Л. Сакин, И. И. Новак, Оптико-механическая пром-сть, 1961, № 11, 18.
6. И. И. Новак, В. И. Веттергрен, Высокомолек. соед., **6**, 706, 1964.
7. М. В. Волькенштейн, В. И. Никитин, Б. З. Волчок, Ж. техн. физ., **25**, 2486, 1955.
8. O. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith, J. Polymer Sci., **17**, 159, 1955.
9. G. W. Urbanczuk, J. Polymer Sci., **59**, 215, 1962.

EFFECT OF ORIENTATION OF THE CRYSTALLINITY OF CAPRONE

I. I. Novak, V. I. Vettergren

Summary

The specific volumes of the crystalline and amorphous phases v_c and v_a of caprone fibers have been calculated from their correlation with the «crystalline» absorption bands at 936 cm^{-1} and the «amorphous» bands at 1076 and 1118 cm^{-1} . The values were found to be $v_c = 0.800 \text{ cm}^3/\text{g}$, $v_a = 0.898 \text{ cm}^3/\text{g}$. It has been found that the change in crystallinity on deformation of the fiber is of a complex nature and is associated with its initial value χ_0 . On orientation of fibers for which $\chi_0 = 8$ and $\chi_0 = 35\%$, the crystallinity of the former increases to 18%, whereas that of the latter diminishes to 20%.