

УДК 678.01 : 53 + 678.675

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПОЛИАМИДНЫХ
ВОЛОКОН

*Н. В. Михайлов, В. И. Майборода,
А. С. Прокофьева, И. И. Красова,
В. О. Горбачева*

Среди различных методов улучшения свойств полимерных изделий одним из перспективных может быть метод структурной модификации. В последнее время рядом авторов описаны способы регулирования надмолекулярной структуры путем введения в расплав кристаллизующихся полимеров искусственных зародышей структурообразования. Наличие активных примесей приводит к резкому изменению условий кристаллизации и структурообразования полимера, что в конечном счете способствует направленному изменению физико-механических свойств полимерных материалов.

В работах [1—3] показано, что введение в расплав ряда веществ, приводит к изменению размеров сферолитов, образование которых осуществляется при кристаллизации полимера.

В настоящей работе изложены результаты исследования процесса структурообразования поликацапроамида в зависимости от введения в полимер солей комплексообразующих металлов. Необходимо было найти такие микродобавки, которые бы способствовали образованию структурных элементов полимера, однородных по форме и размерам, и соответственно привели бы к улучшению физико-механических свойств волокон из этих полимеров.

Полимеризацию капролактама проводили с добавкой в расплав мономера ацетата металлов (Al, Cr, Cd, Cu, Mn, Be, Co) в количестве 0,1—0,3% от веса мономера и воды при 260°. Условия получения и охлаждения полимеров во всех случаях были строго одинаковы. При выяснении характера структуры поликацапроамида с добавками и без них применяли различные методы исследования, которые позволяли проследить за изменениями молекулярной и надмолекулярной структур: термографический, термохимический и микроскопический. Изменения в теплотах растворения и плавления полимера отражали изменение его фазового состояния, а изменения в морфологии волокон указывали на характер превращений в структурных образованиях. Все примененные в данной работе методы были описаны ранее [4—6].

Сравнение образцов поликацапроамида с добавками и без них показывает, что размеры сферолитов в полимере изменяются в пределах от 2 до 22 μ .

Так, введение в полимер микродобавки ацетата бериллия приводило к формированию более мелких сферолитов в структуре волокна по сравнению с таковыми без добавки. В то же время введение в полимер при тех же условиях добавок ацетата меди, кадмия, марганца приводило к формированию структуры волокна с размерами сферолитов, превышающими размеры подобных образований в волокне без добавки (рис. 1, 2, 3 (см. вклейку к стр. 2071)). Отсюда следует, что эффективность структурообразующих добавок не одинакова.

Этот несколько неожиданный эффект связан, по-видимому, с различными химическими и, в частности, комплексообразующими свойствами вводимых в полимер микродобавок солей металлов. Различная способность этих добавок к взаимодействию с полиамидом определяла термодинамическую вероятность возникновения зародышей структурообразования в полимере, что в свою очередь обусловливало скорость их роста, а следовательно, и равновесные при данной температуре размеры сферолитов.

Очевидно, по этой причине добавки ацетатов Zn, Co, Mn и других металлов образовывали сравнительно небольшое число комплексов с полиамидом (зародышей структурообразования полимера), возможно, крупных размеров, что вызывало неограниченный рост сферолитов, который должен сопровождаться возникновением больших напряжений внутри этих надмолекулярных образований.

В связи с этим следовало ожидать, что в случае мелкосферолитной структуры в поликарбонате, образующейся при добавках ацетата кобальта и других металлов, вследствие возникновения резко различных напряжений внутри этих надмолекулярных образований, кинетические условия кристаллизации полимера будут также различны.

Для выяснения этого важного предположения о влиянии характера надмолекулярных структурных образований на процесс кристаллизации полиамида были предприняты термографические измерения тепловых эффектов фазовых переходов при плавлении полимера, результаты которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Теплоты растворения и плавления поликарбоната с различными по размерам сферолитами

Размеры сферолитов в поликарбонате	Теплота растворения, $\text{кал}/\text{г}$	Теплота плавления, $\text{кал}/\text{г}$	Область плавления, $^{\circ}\text{C}$	Время, необходимое для растворения в 27%-ном водном растворе H_2SO_4 , сек
Мелкие	7,07	14,8	206—222	140—160
Средние	10,0	12,5	207—221	90
Крупные	17,62	9,0	200—218	60

* Данные получены Э. З. Файнбергом и З. Н. Заспинок, за что авторы приносят им глубокую благодарность.

Как следует из данных табл. 1, сделанные предположения находят убедительное подтверждение. Действительно, по мере увеличения размеров сферолитов наблюдается увеличение интегральной теплоты растворения и уменьшение теплоты плавления полимера. В соответствии с этим несколько снижается начальная температура плавления поликарбоната. Не подлежит сомнению, что такое закономерное изменение по знаку теплот растворения и плавления может быть обусловлено повышением кристалличности мелкосферолитного полимера и аморфизацией крупносферолитного полимера.

Таким образом, эти данные указывают на то, что кинетические условия сферолитообразования полимера, вызванные влиянием микродобавок зародышей, могут создавать стерические затруднения для кристаллизации полимера и вследствие этого приводить к образованию сильно дефектных кристаллов или к аморфизации молекулярной структуры полимеров.

Из тех же кинетических условий структурообразования вытекает, что кристаллизация полимера в мелкосферолитном поликарбонате должна протекать более благоприятно, что и способствовало получению полимера с повышенной кристалличностью.

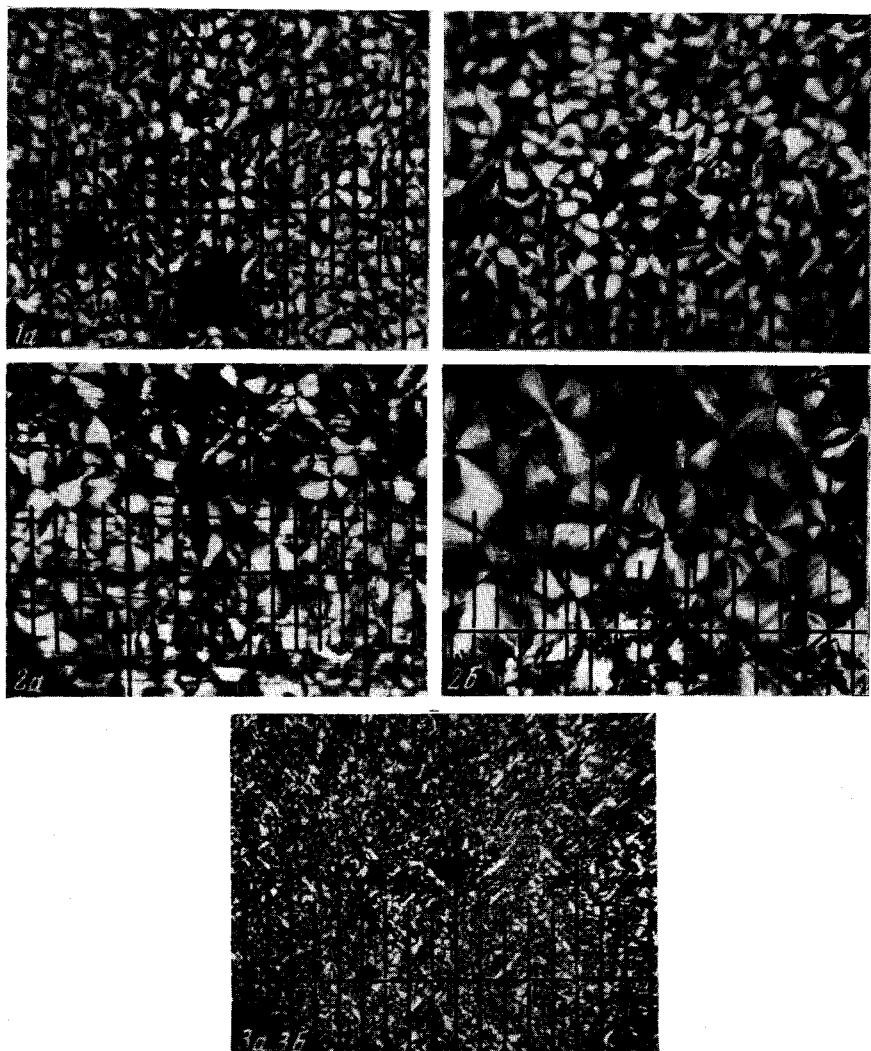


Рис. 1. *a* — Поликаромид, размер сферолитов 7—9 μ ; *б* — тот же препарат после повторного плавления ($\times 300$)

Рис. 2. *a* — Поликаромид, размер сферолитов 20—22 μ ; *б* — тот же препарат после повторного плавления ($\times 300$)

Рис. 3. Поликаромид, размер сферолитов 2—2,5 μ до и после повторного плавления ($\times 300$)

В ряде работ [2, 3] было отмечено, что наибольшей термической структурной устойчивостью обладают полимеры с малыми размерами сферолитов. Мы проверили и подтвердили это явление на наших образцах поликаапропамида с добавками различных по своему действию зародышей структурообразования. Соответствующие данные приведены на рис. 1, б, 2, б и 3, б. Это явление может быть объяснено тем, что при повторном плавлении полимера с мелко- и крупносферолитной структурой последний сохраняет свою «структурную память» и в расплаве возникает то же число зародышей, а может быть, и остатков ранее существовавших структурных элементов, развитие и рост которых при охлаждении расплава в тех же температурно-временных режимах приводит к воспроизведению исходной морфологической структуры.

Таким образом, сравнительное изучение термодинамических и морфологических свойств поликаапропамида показало наличие определенной связи между ними. Установление этой связи указывает не только на возможность регулирования размеров и типа надмолекулярных структурных элементов в полимере в присутствии структурообразующих добавок, но также на возможность получения аморфных структур с подавлением способности полимера к кристаллизации. Это указывает на новые пути

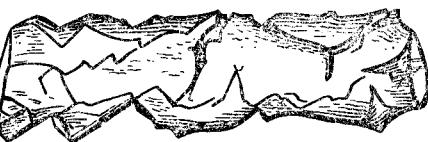


Рис. 4. Картина травления волокна капрон, полученного на основе крупносферолитного полимера

Таблица 2
Сравнительные данные времени разрушения структурных образований при травлении поликаапропамидного волокна

Размеры сферолитов в исходном волокне	Волокно неориентированное		Волокно ориентированное	
	время исчезновения внутренней полости, сек.	время разрушения внутренних слоев, сек.	время исчезновения внутренней полости, сек.	время разрушения внутренних слоев, сек.
Крупные, до 22 μ	50—60	150—170	180	200—250
Средние, 10—12 μ	65—70	460—480	420	600—650
Мелкие, 2—5 μ	600	4000—4200	2520	6000—6250

направленного регулирования фазового состояния полимера в процессе его получения или переработки с помощью добавок зародышей структурообразования.

Из исследованных полiamидов с добавками были получены волокна, на которых изучена устойчивость к травлению и механические свойства.

В табл. 2 приведены результаты микроскопических исследований волокон методом травления 27%-ным водным раствором серной кислоты.

Из данных таблицы следует, что сравниваемые волокна ведут себя в процессе травления не одинаково. Ориентированное и изотропное волокно из крупносферолитного полимера более доступно растворению. При действии агента травления оно растрескивается в долевом и попечерном направлениях и быстро растворяется по слабым местам (рис. 4). Следовательно, структурные образования в таких волокнах менее равномерны по распределению напряжений, а также по однородности их размеров. Волокна, полученные из мелкосферолитных полимеров, при травлении ведут себя иначе. В поле зрения микроскопа это волокно как бы монолитно. Растворение волокна протекает очень медленно и преимущественно с концов. После растворения внутренней части волокна остается еще долго сохраняющаяся в реагенте так называемая поверхностная оболочка, в которой при легком надавливании выявляются фибриллы, ориентированные в направлении оси волокна.

Таким образом, мелкосферолитная структура исходного полимера благоприятно сказывается на формировании более однородной надмолекулярной структуры в волокне по сравнению со структурой волокна из крупносферолитного полимера. С этими различиями в надмолекулярной структуре должно быть связано изменение механических свойств волокна из описанных полимеров.

В табл. 3 приведены физико-механические свойства сравниваемых волокон.

Таблица 3

Физико-механические показатели поликарбоната волокна, полученного из полимера с различными по размерам сферолитами

Показатели	Волокно получено		
	из мелкосферолитного полимера	из среднесферолитного полимера	из крупносферолитного полимера
Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле	0,69	0,67	0,70
Разрывная длина волокна, км	65--71	55--60	50--60
Количество двойных изгибов волокна при нагрузке 12 кГ/мм ²	7000--11000	4000--5000	3000--4000
Способность волокна к ориентационной вытяжке	Повышенная	Обычно применяемая в стандартных условиях	Пониженная

Как видно из данных таблицы, волокна, полученные из полимера с мелкосферолитной структурой, имеют ряд преимуществ по сравнению с волокнами, полученными из полимера со средне- и крупносферолитной структурой. Действительно, такие волокна обладают повышенной способностью к ориентированным вытяжкам, более высокой разрывной прочностью и эластическими свойствами при знакопеременных деформациях.

Таким образом, полученные данные подтверждают наличие связи между надмолекулярной структурой исходного полимера и его способностью к сохранению ее в процессе формования волокна, а также зависимость физико-механических свойств готового волокна от надмолекулярной структуры исходного поликарбоната.

Выходы

1. Установлено, что введение в поликарбонат в процессе его получения микродобавок уксусно-кислых солей металлов приводит к созданию искусственных зародышей структурообразования полимера и к возникновению сферолитов различных размеров.

2. Высказано предположение, что тип и размеры сферолитов в кристаллизующемся полимере зависят от химической природы зародышей структурообразования и способности металла к комплексообразованию с полимером.

3. Установлено, что при формировании поликарбоната волокна из расплава полимера, содержащего искусственные зародыши структурообразования, в волокне воспроизводится исходная надмолекулярная структура полимера, что указывает на наличие у полимера своеобразного обратимого явления «структурной памяти» в процессах повторного плавления и отвердевания.

4. Показано, что введение в кристаллизующийся поликарбонат микродобавок уксусно-кислых солей некоторых металлов создает добавочные кине-

тические затруднения в процессе кристаллизации полимера из расплава, что при определенных условиях может привести к торможению кристаллизации вплоть до образования аморфной структуры полиамида.

5. В согласии с некоторыми ранее установленными фактами показано, что введение в поликарбонат ацетатов некоторых металлов (например Be) приводит к образованию в поликарбонате мелкосферолитной структуры, повышает способность волокна на его основе к холодным вытяжкам, улучшает прочностные и усталостные свойства волокна.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
15 IX 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, **156**, 1156, 1964.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Высокомолек. соед., **7**, 576, 1965.
3. G. Kuhge C., SPE Journal, **20**, 1113, 1964.
4. В. О. Горбачева, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., **7**, 23, 1965.
5. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Коллоидн. ж., **18**, 44, 1956.
6. В. О. Горбачева, И. И. Красова, Л. Г. Токарева, З. И. Потемкина, Н. В. Михайлов. Химич. волокна, 1964, № 3, 19.

STRUCTURAL MODIFICATION OF PROPERTIES OF POLYAMIDE FIBERS

*N. V. Mikhailov, V. I. Maiboroda, A. S. Prokof'eva,
I. I. Krasova, V. O. Gorbacheva*

Summary

It have been expounded the experimental results on polycaproamide crystallization in dependence on introduction of complexing salts into monomer acting as nucleating agents. Comparative study of thermodynamic and morphological properties of polycaproamide points on certain relation between them. The changes of spherulites dimentions in the initial polymer lead the characteristic change of the fiber morphology and mechanical properties.