

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН

*Л. И. Безрук, А. П. Очкисский, Ю. В. Пасечник,
Ю. С. Липатов*

Исследуя поперечные срезы синтетических волокон с помощью оптической микроскопии, можно наблюдать достаточно резкое различие в строениях центральной и наружной части волокна. Обычно центральная часть волокна именуется ядром, наружная — рубашкой.

Изучение тонкой структуры различных слоев в волокнах с помощью электронной микроскопии с использованием ультрамикротомы и метода диспергирования, на наш взгляд, не всегда дает верное отображение реальной структуры волокна, ибо при этом обязательно происходит разрушение крупных (размером более 200—300 Å) надмолекулярных образований. Кроме того, возникают артефакты, неизбежные при прямых исследованиях органических веществ в электронном микроскопе с ускоряющим напряжением 60—100 кВ — аморфизация объектов, слабый контраст изображения и невозможность разрешения тонких деталей структуры [1].

Используя травление в газовом разряде [2], мы провели послойное изучение (от рубашки к ядру) надмолекулярной структуры термоориентированного полиамидного волокна.

Для электронно-микроскопических исследований были взяты как исходные волокна четырех- и пятикратно вытянутые при 180° (наружный диаметр 32—34 мк), так и уточненные в газовом разряде кислорода до диаметров 30—32, 28—30 и 18—22 мк. Таким образом, с исходного волокна было снято три слоя полимера толщиной: первый ~1; второй — ~1,5—2 и третий ~6—7 мк. С травленых поверхностей снимали кварцевые одноступенчатые реплики с предварительным отнением платинопалладиевым сплавом по известным методикам [3]. Изучение реплик проводили с помощью электронного микроскопа КЭМ-1.

Для рентгенографических исследований под большими и малыми углами (CuK α -излучение) был подготовлен пучок волокон, уточненных в среднем до 28 мк.

Микрофотографии наружной поверхности нетравленных волокон характеризуются значительным количеством борозд глубиной в несколько сот ангстрем, которые появляются как в процессе фильерной вытяжки (наличие мелких заусенцев по краям фильер), так и за счет растрескивания наружной поверхности волокон при термовытяжке. Вследствие того, что эти борозды располагаются параллельно оси волокна, широко распространено заблуждение, когда такая картина принимается за доказательство фибриллярного строения волокна (рис. 1). Сняв с поверхности исходного волокна первый слой, мы получили картину (рис. 2), соответствующую проявлению эффекта образования слоистой паракристаллической структуры по Хоземану [4, 5]. Если снять с поверхности волокна второй слой, то можно обнажить более тонкую структуру этих образований, состоящую из многослойных ламеллярных кристаллов (рис. 3). Толщина индивидуальной ламеллы в среднем составляет 100 Å и совпадает с величиной большого периода для данного волокна (по рентгеновским данным 103 Å), что может служить еще одним аргументом в пользу предположения об аналогии демонстрируемых снимков с моделью слоевой паракристаллической решетки. (Другим таким аргументом является ортогональное расположение слоев относительно оси волокна.)

Один из возможных механизмов образования такой структуры заключается в том, что при одноосной ориентации полимера кристаллиты из складчатых макромолекул сближаются друг с другом и совместно кри-

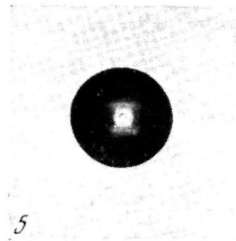
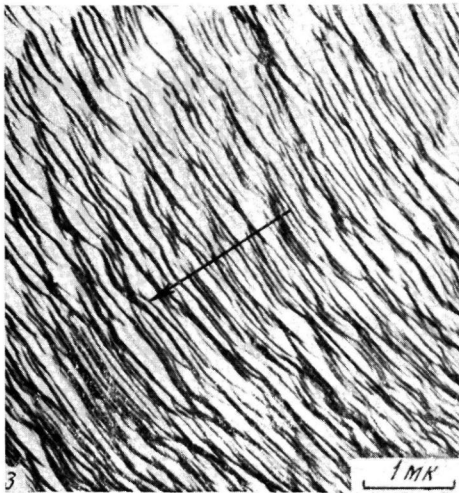
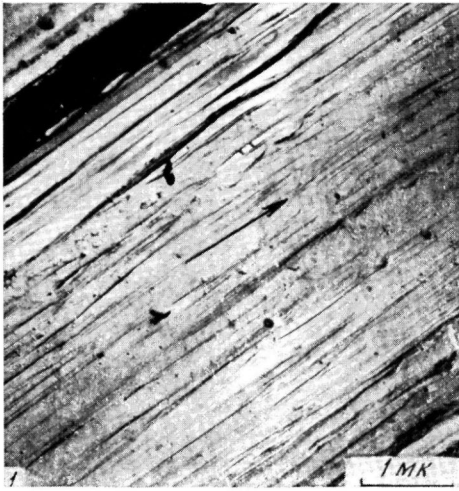


Рис. 1. Рельеф нетравленной поверхности волокна. Стрелкой показано направление оси вытяжки

Рис. 2. Надмолекулярная структура волокна на глубине 1—1,5 мк. Стрелкой показана ось вытяжки

Рис. 3. Тонкая структура паракристаллических слоев (2 мк от поверхности). Различается наклонное положение ламеллярных кристаллов по отношению к оси волокна (показано стрелкой)

Рис. 4. Малоугловая рентгенограмма волокна, утонченного до 28 мк

Рис. 5. Структура глубокого (5—6 мк от поверхности) слоя. Ориентация почти не проявляется

сталлизируются на боковых гранях. В неориентированном состоянии кристаллизующийся полимер можно представить в виде кристаллитов из складчатых макромолекул, ориентированных случайным образом и соединенных друг с другом проходными цепями. При одноосной ориентации эти кристаллиты располагаются таким образом, что макромолекулы ориентируются параллельно оси вытяжки. Кристаллиты, лежащие в плоскостях, ортогональных оси ориентации, будут постепенно сближаться, а проходные макромолекулы в этих плоскостях (в межкристаллитных промежутках) вынуждены будут изгибаться и складываться на боковых гранях ориентируемых кристаллитов. В конце концов происходит исчезновение границы между боковыми гранями кристаллитов, расположенных в одном слое, и образуется ламеллярный кристалл. Вследствие различного рода нарушений в индивидуальных кристаллитах образовавшиеся таким образом ламеллярные кристаллы и более крупные слои из этих кристаллов будут иметь статистически изогнутый вид.

Рентгенографические исследования под широкими углами свидетельствуют о моноклинной структуре элементарной ячейки [6]. Малоугловая рентгенограмма (рис. 4) показывает расщепление меридиональных штриховых рефлексов в четырехточечные, что, по нашему мнению, обусловлено наклоном ламеллярных кристаллов к оси волокна, наблюдаемым на рис. 3.

Сняв с поверхности волокна третий слой, мы неожиданно обнаружили, что в ядре волокна содержится достаточно однородные по размерам (1—2 мк) сферолитоподобные образования, ориентация которых выражена не столь явно (рис. 5). Тонкая структура этих образований пока не выяснена.

Выводы

1. С помощью электронно-микроскопического метода обнаружено различие надмолекулярной структуры наружной (рубашки) и центральной (ядра) части термоориентированного полиамидного волокна.

2. При рентгенографическом исследовании под малыми углами наблюдается расщепление меридионального штрихового рефлекса в четырехточечный, что может быть объяснено наклоном ламеллярных кристаллов в волокне.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
22 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Валентайн, Р. Хорн, Сб. Ультраструктура и функция клетки, изд-во «Мир», 1965, стр. 150.
2. Л. И. Безрук, Физико-химическая механика материалов, 4, 113, 1968.
3. А. Н. Пилянкевич, Практика электронной микроскопии, Машгиз, 1961, стр. 65, 104.
4. R. Vonart, R. Hosemann, Kolloid. Z., 186, 16, 1962.
5. Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, В. И. Грабошникова, А. П. Очківский, Высокомолек. соед., Б10, 237, 1968.
6. D. K. Holmes, C. W. Vunn, D. J. Smith, J. Polymer Sci., 17, 159, 1955.