

УДК 677.4:620.183

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН В ПРОЦЕССЕ ВЫТЯЖКИ

**А. П. Очкивский, М. П. Носов, Л. И. Безрук,
Т. С. Мельник**

На основании структурных исследований последних лет [1] установлено, что механические и другие физические свойства полимеров в значительной степени зависят от образующихся в них надмолекулярных структур. Наиболее ярко эта зависимость проявляется в волокнах. Установлено, что прочность волокон растет с увеличением кратности вытяжки [2], в то же время, вследствие структурной неоднородности по поперечному сечению волокна [3], характер перестройки надмолекулярной структуры может резко отличаться для приповерхностного (ориентационная «рубашка») и центрального («ядро») слоев.

Цель настоящей работы — попытка морфологического наблюдения за перестройкой структуры в приповерхностном слое при термоориентации волокон, получение данных о строении центральной части волокна и оценки функции надмолекулярной структуры в волокне.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на промышленных невытянутых капроновых волокнах и волокнах с разной кратностью вытяжки. Ориентацию волокон осуществляли на лабораторном стенде [4] при 180°. Волокна закрепляли раствором сополимера капрона в спирте на одном предметном стекле и последовательно испаряли [5] ультратонкие поверхностные слои от боковой поверхности к средине волокна. С обработанных поверхностей получали реплики по известным методикам [6] с предварительным оттенением платиной под углом 20°. При репликации таких объектов часто практически невозможно механически отделить реплику от объекта, поэтому в дальнейшем проводили химическое растворение волокна в муравьиной кислоте, укрепив реплики полистиролом [7], а затем очищали от полистирола капиллярным методом [8].

Зависимость d^2/D^2 от продолжительности окрашивания

Продолжительность окрашивания, мин.	D , мк	d , мк	r , мк	d^2/D^2
5	110,6	100,0	5,0	0,89
10	111,3	89,6	10,9	0,64
30	109,3	67,3	21,0	0,38

Для изучения ориентации аморфных областей в приповерхностном слое использовали метод дихроизма в видимой области [9]. Измерение дихроизма осуществляли на поляризационном микроскопе МИН-8 с фотоэлектрической приставкой. Для уменьшения усадки термоориентированные волокна закрепляли на рамке и окрашивали дихроичным красителем конго-красным (при 60°) таким образом, чтобы отношение диаметра неокрашенной сердцевины к диаметру всего волокна оставалось постоянным для различных кратностей вытяжек.

Невытянутые волокна также окрашивали конго-красным (при 60°) различное время. Измеряли диаметр d непокрашенной сердцевины и диаметр D всего волокна на поперечных срезах. По разнице усредненных значений этих величин рассчитывали глубину r проникновения красителя (таблица).

Затем прокрашенные волокна, отобранные с одинаковым отношением d^2 / D^2 , подвергали медленному растяжению под нагрузкой при комнатной температуре. Фактор ориентации аморфных областей (f_a) для разных кратностей вытяжки изменился на одном фиксированном участке волокна.

Фактор ориентации (f_a) конто-красный мы определяли в области максимального дихроизма красителя (535 мкм) по формуле Чеппэла [10]

$$f_a = \frac{p - \frac{1}{2}}{p + 2}; \quad p = \frac{d_{\parallel o} - d_{\parallel H/O}}{d_{\perp o} - d_{\perp H/O}},$$

где p — дихроичное отношение, $d_{\parallel o}$ и $d_{\parallel H/O}$ — оптические плотности окрашенных и неокрашенных волокон, соответственно измеренные для случая, когда компоненты светового вектора параллельны оси волокна, $d_{\perp o}$ и $d_{\perp H/O}$ — оптические плотности окрашенных и неокрашенных волокон, измеренные для перпендикулярной компоненты линейно-поляризованного света по отношению к оси волокна.

Разрывную прочность образцов определяли на динамометре Rauenstein.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 следует существование экстремальных значений разрывной прочности для термоориентированных капроновых волокон. До кратности вытяжки $\lambda = 2$ заметного изменения прочности нет; наблюдается минимум в области $\lambda = 1,8$. В дальнейшем, с увеличением кратности вытяжки, прочность возрастает и достигает максимума при $\lambda = 5$.

На рис. 2 представлены микрофотографии реплик капроновых волокон. Стрелками указаны направления оси волокна, левее стрелки расположены поверхностные слои волокна. На микрофотографии невытянутого волокна (2, а) видны мелкие кристаллиты и их агрегаты, расположенные произвольно (темные места соответствуют более плотным областям полимера). Вытяжка $\lambda = 2,5$ присуща уже фибрillлярная морфология поверхностного слоя (2, б). С увеличением кратности вытяжки до $\lambda = 3$ (2, в) преобладают паракристаллические слои [11], которые, по-видимому, формируются на этой стадии вытяжки, так как в них еще различаются границы раздела между кристаллитами (рис. 3, в) и ориентируются ортогонально оси волокна, но, вместе с тем, на некоторых участках сохраняются отдельные агрегаты кристаллитов. Слои удовлетворяют следующим морфологическим признакам: а) они ламеллярны, произвольно изогнуты и ортогональны оси ориентации; б) обладают высокой плотностью, вследствие чего они проявляются в виде структурного рельефа при испарении ультратонких поверхностных слоев волокна; в) имеется хорошее совпадение минимальной толщины слоя с величиной большого периода, определяемого из рентгеновских малоугловых дифрактограмм [12], что свидетельствует о складчатой упаковке макромолекул в ламеллярных кристаллах (паракристаллах). С повышением кратности вытяжки до $\lambda = 4$ (рис. 2, г) видны только сплошные паракристаллические слои [13], где уже неразличимы границы раздела между кристаллитами (рис. 3, г). Механизм образования паракристаллических слоев описан ранее [12]. Так как морфологическая структура при $\lambda = 3$ почти не отличается от структуры при $\lambda = 4$, можно полагать, что дальнейшее упрочнение волокна при вытяжке $\lambda > 3$ обязано повышению ориентации аморфных областей. На рис. 2, д видна сформированная рубашка из многослойных пластинчатых кристаллов (паракристаллов), заметно появление микроде-

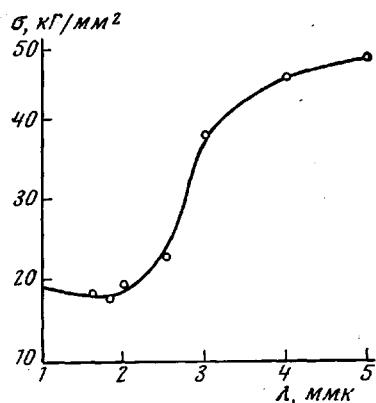


Рис. 1. Зависимость разрывной прочности от кратности вытяжки

фектов (обозначены стрелками) в приповерхностном слое волокна и наличие макрофибрил из паракристаллов.

На рис. 4 представлена томографическая схема из микрофотографий отдельных участков капронового высокоориентированного волокна по данным электронной микроскопии, моделирующая продольное, близкое к осевому, сечение волокна. На схеме показана микрогетерогенность структуры волокна как в поперечном, так и в продольном направлениях. Микрогетеро-

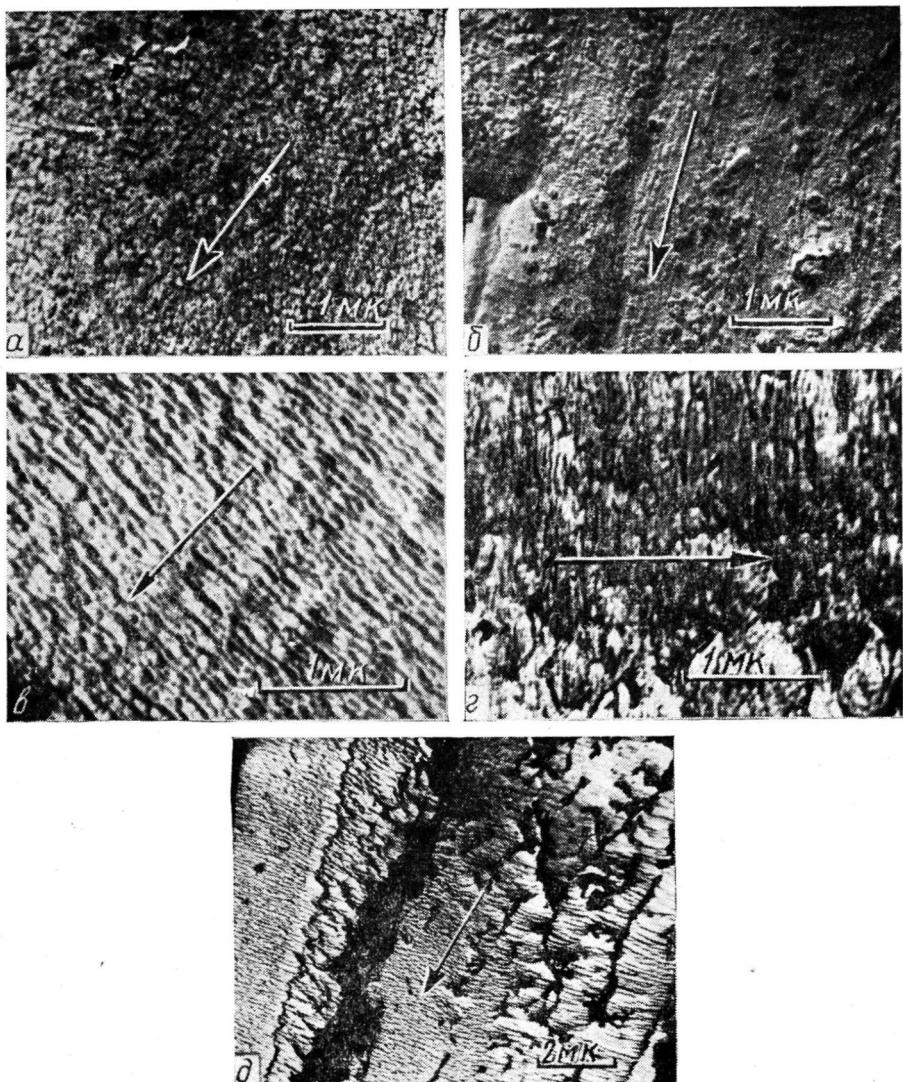


Рис. 2. Микрофотографии угольной реплики невытянутого капронового волокна (α) и волокон с кратностью вытяжки $\lambda = 2,5$ (β), 3 (γ), 4 (ε) и 5 $мк$ (δ)

генностность заключается в следующем. Наружный поверхностный слой в волокне состоит из дискретных групп ламеллярных кристаллов; следующий слой — макрофибриллы из ламеллярных кристаллов; далее — слой из сплюснутых остатков сферолитов, затем из сферолитоподобных образований (внизу справа) и отдельных агрегатов кристаллитов (внизу слева).

Методом дихроизма в видимой области определяли ориентацию аморфных участков в оболочке волокон. На рис. 5 показана статическая зависимость фактора ориентации аморфных участков (f_a) с изменением крат-

ности вытяжки. Наблюдается непрерывный рост ориентации аморфных участков в оболочке капроновых волокон с некоторым перегибом в области $\lambda = 3,5$. На рис. 6 показан динамический характер изменения ориентации макромолекул в аморфных участках по толщине капронового волокна в за-

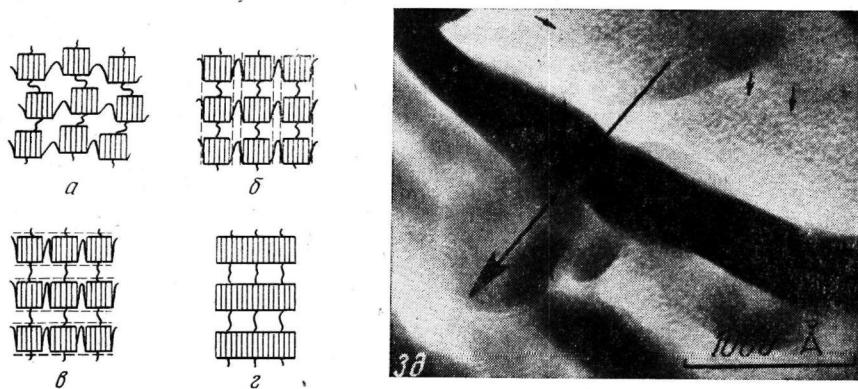


Рис. 3. Схема перехода от кристаллитной морфологии к паракристаллической и микрофотография плоскости *c* сформированного паракристалла (δ):

α — кристаллиты расположены неагрегированно, но уже ориентированы; *β* — сформированная фибрillярная морфология; *γ* — паракристаллы с границами между кристаллитами в плоскости *α*; *δ* — сплошной паракристаллический слой

висимости от вытяжки. Абсолютные значения f_a оболочки окрашенного капронового волокна на глубину 21 мк (кривая 3) заметно отстают на первых стадиях вытягивания от соответствующих им величин f_a для окрашивания на глубину 10,9 мк (кривая 2). Но после вытяжки $\lambda = 2,7$ значения f_a (кривая 3) продолжают непрерывно расти, в то время как соответствующие им значения f_a на кривой 2 имеют тенденцию к насыщению. В некоторых случаях (при больших деформациях) наблюдается даже уменьшение f_a . Особенно заметно уменьшение f_a с вытяжкой на кривой 1, где прокрашены неглубокие (5 мк) поверхностные слои. Поскольку в приповерхностном слое (рис. 4, вверху слева) наблюдается расщепление макрофибрилл на отдельные стопки пластин с появлением поперечных трещин в волокне, то этот эффект можно сопоставить с падением f_a в этом же слое, что может быть связано с разрывом проходных молекул между паракристаллами, их релаксацией, а также разворотом [14] паракристаллов для компенсации напряжений. Таким образом, удается сопоставить морфологию ориентационной оболочки капронового волокна с данными по ориентации проходных молекул.

Методом ИК-спектроскопии [15] было показано, что в капроновых волокнах, вытянутых в 4,5 раза, макромолекулы аморфной части разориентированы в большей степени, чем в кристаллической. Поскольку данные по ИК-спектроскопии являются интегральными, вполне возможно, что цепи макромолекул аморфной части, которые вносят свой вклад в ИК-спектры, находятся преимущественно в центральной части волокна и отвечают сферолитоподобной морфологии. В оболочке

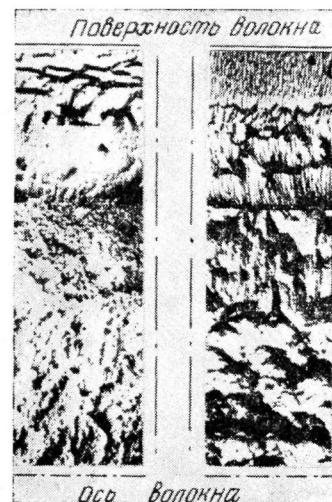


Рис. 4. Продольная и поперечная микрогетерогенность капронового высокоориентированного волокна

же волокна, как показано выше, ориентация макромолекул в аморфных участках непрерывно растет с увеличением кратности вытяжки до пасынчения, а затем следует их разориентация.

Схематически процесс перестройки структуры в поверхностном слое можно представить следующим образом. В неориентированном состоянии мы можем полагать существование двух типов морфологий — мелкокристаллитной и сферолитной. Положим, что в процессе одноосной деформации идет деструкция сферолитов на кристаллиты, тогда на какой-то стадии вытяжки ($\lambda = 2$) мы имеем однотипную структурную морфологию — кристаллиты, имеющие приблизительно одинаковую плотность проходных молекул как продольных, так и поперечных (рис. 3, а). Дальнейшая ориентация приводит к появлению микрофибрилл с поперечником в 100—200 Å

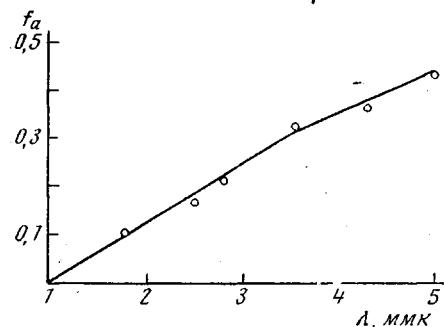


Рис. 5

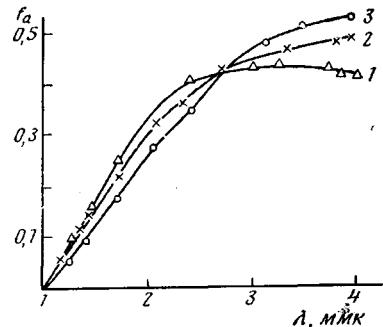


Рис. 6

Рис. 5. Статическая зависимость f_a оболочки волокна от λ для термоориентированных капроновых волокон

Рис. 6. Динамическая зависимость f_a оболочки капроновых волокон от λ . Время окрашивания: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 30 мин.

(рис. 3, б), которые затем агрегируют в паракристаллические слои. Это агрегирование вызвано тем, что продольные проходные молекулы между кристаллитами растягиваются, а поперечные проходные молекулы, связывающие два соседних кристалита, вынуждены изгибаться уже вдоль направления ориентации, что вызывает сближение соседних кристаллитов (рис. 3, в) и образование ламеллярного кристалла. Дальнейшая ориентация (рис. 3, г) вызывает совместную кристаллизацию как кристаллитов, так и молекул, бывших ранее поперечными аморфными, с постепенным исчезновением видимых границ между кристаллитами в ламеллярном кристалле. Последующая ориентация может вызвать лишь искривление или деструкцию паракристалла с падением f_a за счет разворота ламеллярных кристаллов, обрыва и релаксации продольных проходных молекул. Таким образом, фибриллярное строение волокон можно рассматривать как частный случай паракристаллического. Тогда меньшая разрывная прочность капроновых волокон с фибриллярным строением может быть объяснена меньшей плотностью продольных молекул и меньшим фактором ориентации.

Представленные результаты показывают различный характер изменения надмолекулярной и молекулярной ориентации по толщине капронового волокна. Наиболее резкие различия наблюдаются в поверхностных слоях волокна по сравнению с центральной частью (паракристаллы — сферолитоподобные образования).

Выводы

- Показано различие морфологии от периферии к центру волокна. Фибриллярная морфология может быть частным случаем паракристаллической структуры; в этом случае волокно обладает более низкими механическими свойствами.

2. Наблюдается корреляция между надмолекулярной структурой и разрывной прочностью, что дает возможность по характеру морфологической картины качественно предсказать разрывную прочность.

Киевский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского института
искусственного волокна

Поступила в редакцию
10 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Успехи химии, **35**, 1006, 1966.
2. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., **7**, 1203, 1965.
3. В. А. Берестнев, Л. С. Дубова, Т. С. Пряникова, Л. А. Федин, Высокомолек. соед., **6**, 1302, 1964.
4. М. П. Носов, Д. Г. Запольский, Авт. свид. 452338, 1962; Бюлл. изобретений, 1962, № 24, стр. 31.
5. Л. И. Безрук, Г. А. Гороховский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **A10**, 1434, 1968.
6. А. Н. Пильянкевич, Практика электронной микроскопии, Машгиз, 1961, стр. 65, 194.
7. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968, стр. 72.
8. М. Г. Миттельман, Л. И. Землинова, А. И. Фример, Заводск. лаб., **25**, 62, 1959.
9. J. M. Preston, J. Soc. Dyers. Colom., **47**, 313, 1931.
10. F. P. Chappel, Polymer, **1**, 409, 1960.
11. R. Bonart, R. Hosemann, Kolloid-Z., **186**, 16, 1962.
12. Л. И. Безрук, А. П. Очкivский, Ю. В. Пасечник, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **B11**, 180, 1969.
13. Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, В. И. Грабошникова, А. П. Очкivский, Высокомолек. соед., **B10**, 237, 1968.
14. A. Peterlin, K. Sakaoki, J. Appl. Phys., **38**, 4152, 1967.
15. И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., **6**, 706, 1964.

CHANGES IN THE STRUCTURE OF POLYAMIDE FIBERS DURING STRETCHING

A. P. Ochkovsky, M. P. Nosov, L. I. Bezruk, T. S. Melntk

Summary

The morphological structure and its orientation in the layer near the surface of thermoorientated capron fiber was studied. Data on the structure of the central part of the fiber were obtained and an attempt was made to determine the role of the supermolecular structure of the fiber. It was shown that the fibril morphology in the fiber can be considered a particular case of paracrystalline structure. An attempt was made to correlate the mechanical strength of the fiber at the rupture point with the supermolecular structure.
