

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 11

УДК 532.77 : 541.64 : 547.562.1

ИССЛЕДОВАНИЕ НАБУХАНИЯ ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ФЕНОЛА

*A. E. Чалых, B. M. Горяев, Г. М. Плавник,
Г. Г. Рябчикова, Викт. И. Спицын*

На основе анализа экспериментальных результатов по набуханию в растворах фенола и усадке облученных полиамидных волокон и прямых структурных исследований показано, что облучение сопровождается разрушением кристаллической составляющей волокон, снижением ориентации макромолекулярных цепей и образованием спицых полимерных структур.

В работах [1–4] описаны изменения структуры и некоторых физико-химических свойств полиамидных волокон, происходящие под действием ионизирующего излучения. В данной работе сделана попытка установления связи между структурой и свойствами облученных полиамидных волокон с помощью исследования их набухания в водных растворах фенола различной концентрации.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили капроновые кордные волокна. Кратность вытяжки исходных волокон – 4,8 раза, степень кристалличности – 56%. Облучение проводили при комнатной температуре в вакууме 10^{-5} тор на установке Со-60 мощностью дозы 1 $Mрад/час$. Величину дозы D изменяли от 1 до 3000 $Mрад$.

Структуру образцов до и после облучения в набухшем и ненабухшем состояниях изучали рентгеновским методом. Рентгенографическую съемку проводили на аппаратах УРС-55 и УРС250м. Двойное лучепреломление волокон определяли компенсационным методом и методом поляризационной интерференции [5]. Набухание волокон в водных растворах фенола исследовали двумя методами: измерением релаксации деформации длины волокна (усадки) и изменения веса. Для изучения усадки волокон (начальная длина образца 300 $мм$) использовали метод [6, 7]. При весовых измерениях минимальная навеска образца составляла 60 $мг$, точность взвешивания 0,5 $мг$. Все измерения выполняли при $20 \pm 01^\circ$. Концентрацию фенола с в водных растворах изменяли от 0 до 6 вес. %.

Анализ кривых набухания $Q(t)$ (Q – степень набухания, %) и усадки $L(t)$ облученных капроновых волокон в водных растворах фенола показывает, что в зависимости от концентрации фенола в растворе (рис. 1) наблюдается два вида зависимостей $L(t)$, тогда как характер кривых $Q(t)$ для всех исследованных систем одинаков. При $c < 4\%$ процесс усадки волокна при набухании протекает монотонно. В ходе этого процесса в образце устанавливается равновесное содержание растворителя Q_∞ , а длина волокна приобретает некоторое конечное – «равновесное» значение L_∞ . При $c \geq 4,5\%$ кинетика усадки волокна, независимо от дозы облучения, приобретает аномальный характер: изменение длины волокна со временем происходит по кривой с максимумом, в отличие от кривых изменения веса.

Зависимость $L_\infty(c)$ (рис. 2) для большинства исследованных образцов имеет ярко выраженный S-образный характер, типичный для концентра-

ционной зависимости сокращения длины ориентированных кристаллических полимеров при плавлении, происходящем под действием низкомолекулярного компонента [8]. В области концентраций $0 < c < 3\%$, по мере увеличения содержания фенола в водном растворе, усадка волокна монотонно возрастает. При $c > 3\%$, начиная с некоторой концентрации c_{kp} , наблюдается резкое сокращение $L_\infty(c)$, продолжающееся в сравнительно широком интервале концентраций ($3,5-4,5\%$) фенола. В этой области составов водно-фенольных растворов кривые $L_\infty(c)$ для образцов, облученных дозой более $D < 500 \text{ Mrad}$, близки друг другу.

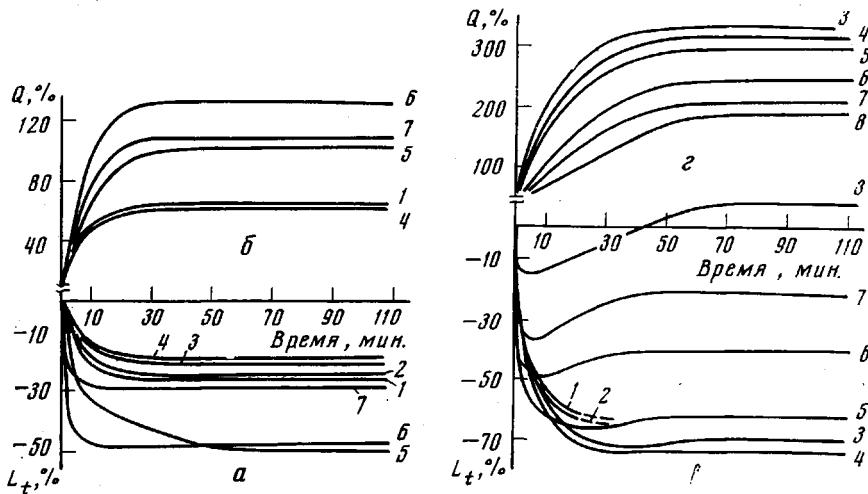


Рис. 1. Кинетические кривые усадки (а, в) и изменения веса волокон (б, г) в 3 (а, б) и 6%-ных водных растворах фенола (в, г) при $D=0$ (1); 5 (2); 50 (3); 100 (4); 500 (5); 1000 (6); 2000 (7) и 3000 Mrad (8)

Увеличение содержания фенола ($c \geq 4,5\%$) приводит к растворению волокон, подвергнутых малым дозам облучения. Для образцов с $D \geq 20 \text{ Mrad}$ L_∞ , начиная с $c = 4,5\%$, достигает насыщения. Следует отметить, что при $D > 200 \text{ Mrad}$ положение кривой $L_\infty(c)$ смещается в область низких значений c , а L_∞ в области $c \geq 4,5\%$ приобретает меньшие значения по абсолютной величине. L_∞ и c_{kp} сохраняют свое значение при $c \geq 4,5\%$ на уровне исходного волокна до доз 200 Mrad , после чего наблюдается монотонное падение этих характеристик с увеличением дозы. При $D = 3000 \text{ Mrad}$ $c_{kp} = 0$, а L_∞ имеет противоположное значение (удлинение волокна) почти во всей области составов водных растворов фенола.

Концентрационная зависимость Q_∞ для всех исследованных образцов имеет одинаковый характер: Q_∞ возрастает с увеличением содержания фенола в растворе (рис. 3). Однако зависимость равновесного набухания волокон от дозы облучения различна в разных областях составов водно-фенольных растворов. Так, при $c \leq 1,5\%$ максимум набухания возрастает по мере увеличения дозы облучения, тогда как в 6%-ном растворе наблюдается обратная зависимость: Q_∞ монотонно уменьшается с увеличением дозы.

Результаты и их обсуждение

Согласно современным представлениям [9, 10], структуру ориентированного полиамидного волокна можно представить в виде совокупности протяженных микрофибрилл, состоящих из чередующихся кристаллических и аморфных областей. Большие оси микрофибрилл и оси макромолекул ориентированы вдоль оси волокна. Для такой модели строения волокна обычно предполагают [11], что вклады существующих аморфных и

кристаллических областей в изменяемые макроскопические характеристики аддитивны и пропорциональны их содержанию.

Поскольку Q_{∞}^{kp} и L_{∞}^{kp} равны нулю, можно записать

$$Q_{\infty} = Q_{\infty}^{\text{a}} \cdot \varphi_a; L_{\infty} = L_{\infty}^{\text{a}} \cdot \varphi_a, \quad (1)$$

где Q_{∞}^{a} и L_{∞}^{a} — степень набухания и усадки макромолекул, расположенных в аморфных участках волокна, φ_{kp} — степень кристалличности полимера, $\varphi_a = 1 - \varphi_{\text{kp}}$ — степень аморфности. Очевидно, что для такой модели строения волокна изменение макроскопических свойств под влиянием

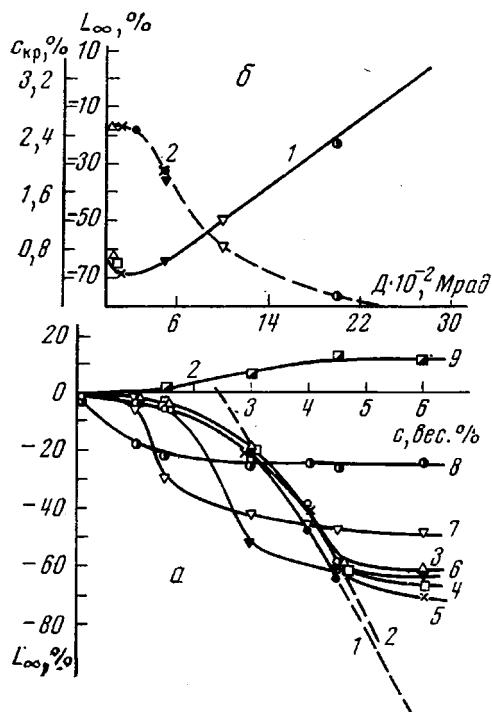


Рис. 2

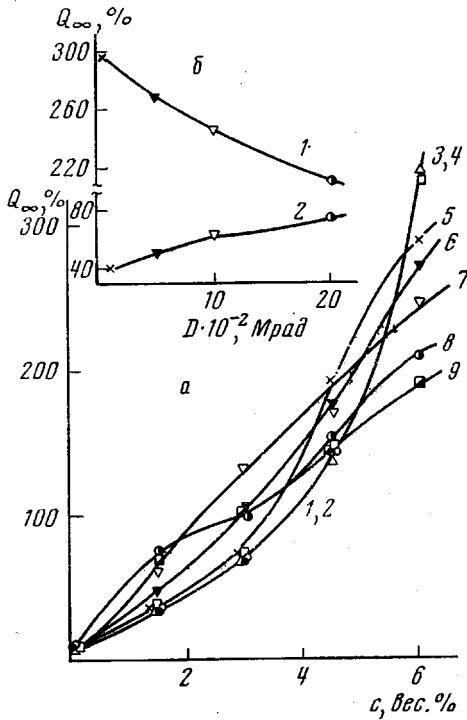


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость L_{∞} от c (а); c_{kp} и L_{∞} от дозы облучения (б):
 $a - D, \text{Мрад: } 1 - 0; 2 - 5; 3 - 23; 4 - 50; 5 - 100; 6 - 500; 7 - 1000; 8 - 2000; 9 - 3000;$
 $b - c = 6 \text{ вес. \%}; 1 - L_{\infty}; 2 - c_{\text{kp}}$

Рис. 3. Зависимость Q_{∞} от c (а) и от дозы облучения (б); а — обозначения кривых см. рис. 2, а; б — $c = 6$ (1) и 1,5 вес. % (2)

внешних воздействий (ионизирующего излучения, агентов набухания) пропорционально изменениям, происходящим в аморфных и кристаллических областях полимерного тела. Уравнение (1) в этом случае должно быть записано в виде

$$Q_{\infty}(c, D) = Q_{\infty}^{\text{a}}(c, D) \cdot \varphi_a(c, D); L_{\infty}(c, D) = L_{\infty}^{\text{a}}(c, D) \cdot \varphi_a(c, D), \quad (2)$$

где $Q_{\infty}^{\text{a}}(c, D)$ и $L_{\infty}^{\text{a}}(c, D)$ — множители, учитывающие концентрационную зависимость и зависимость от дозы облучения максимального набухания и усадки аморфной части волокна. При взаимодействии полимера со средой, вызывающей его набухание, с изменением растворяющей способности среды (увеличение концентрации фенола) происходит последовательное проникновение растворителя и разрушение структурных элементов полимерного тела, которые обладают различной степенью упорядоченности. Поскольку усадка волокна и равновесная степень набухания связаны с раз-

личными структурными характеристиками волокна, то сравнение их изменений в той или иной области составов водно-фенольных растворов позволяет судить о структурных превращениях, происходящих в полимере на различных уровнях надмолекулярной организации под воздействием ионизирующего излучения.

Анализ литературных и экспериментальных данных показывает, что можно выделить три области водно-фенольных растворов, которые оказывают различное воздействие на полиамидные волокна: это области малой ($0 < c < 3,0\%$), средней ($3,0 < c < 4,5\%$) и высокой ($c > 4,5\%$) концентраций фенола. При малых c растворитель проникает преимущественно в аморфные прослойки между кристаллитами, вызывая набухание и усадку волокна за счет изменения состояния макромолекулярных цепей, расположенных в этих областях. Неизменность кристаллической структуры в этой области с подтверждается рентгенографическими исследованиями исходного и набухшего в 3%-ном растворе фенола образцов, показавшими полную идентичность дифракционных картин этих образцов. Таким образом, наблюдающиеся изменения $Q_\infty(c, D)$ и $L_\infty(c, D)$ под влиянием ионизирующего излучения в этой области концентраций связаны с изменением кристаллической структуры образца и состоянием макромолекулярных цепей в аморфной фазе.

Средняя область концентраций характеризует плавление кристаллической составляющей волокна под действием растворителя. Изменение макроскопических характеристик в этой области является непосредственным следствием фазовых превращений в системе полиамид – водный раствор фенола. Поэтому для идентификации изменений, происходящих под влиянием ионизирующего излучения в волокне, в этой области концентраций может быть использована c_{kp} – начало интервала плавления [8, 9].

В области высоких концентраций фенола исходное волокно растворяется, а сшитое – образует набухший аморфный гель [3]. Размытое диффузное гало, наблюдающееся на рентгенограммах этих образцов, свидетельствует об их пребывании в аморфном состоянии. В этой области концентраций $\varphi_a = 1$ и изменение $Q_\infty(c, D)$ и $L_\infty(c, D)$ определяется лишь концентрационной зависимостью этих величин. Отсутствие кристаллической составляющей в волокне в этой области составов позволяет исследовать ориентацию и степень спшивки полимерного тела. Таким образом, сравнение изменения Q_∞ и L_∞ при $c > 4,5\%$ позволяет судить о структурных и молекулярных превращениях, происходящих в полимерном материале в целом под влиянием ионизирующего излучения.

Анализ экспериментальных данных показывает, что превалирующим процессом при облучении полиамида в вакууме является процесс поперечного спшивания макромолекул, в результате чего волокно, начиная с дозы 20 Мрад, теряет свою растворимость в области высоких концентраций фенола. Следует отметить, что образующаяся при $D \leq 100$ Мрад трехмерная сетка столь не плотна, что она не оказывает влияния на концентрационную зависимость $L_\infty(c)$ и $Q_\infty(c)$ при $0 < c < 4,5\%$. Дальнейшее увеличение густоты сетки с дозой облучения приводит к снижению Q_∞ в области $c > 4,5\%$. Рассчитанная по Q_∞ в этой области концентраций водно-фенольных растворов эффективная плотность поперечного спшивания по уравнению Флори – Ренера [11] показывает, что густота сетки ($1/M_c$) линейно возрастает с дозой (рис. 4).

Происходящее в области $c > 4,5\%$, наряду со снижением $Q_\infty(c)$ от D , уменьшение L_∞ волокна однозначно указывает на изменение степени ориентации макромолекул относительно оси волокна. Сопоставление концентрационной зависимости облученных волокон с усадкой необлученных волокон, но обладающих различной степенью ориентации [6, 7], позволяет получить величину «эффективной» кратности вытяжки λ облученных волокон (рис. 5). Исследование двойного лучепреломления Δn подтверждает сделанный вывод.

Смешение c_{kp} , характеризующее, в первом приближении, термодинамическое состояние кристаллических областей полимера, в область малых концентраций фенола с увеличением дозы облучения более 200 Мрад свидетельствует об увеличении дефектности кристаллических образований и падении степени кристалличности в результате радиационно-химических процессов, протекающих в волокне. Разрушение кристаллических образований в процессе облучения также подтверждается и изменением степени

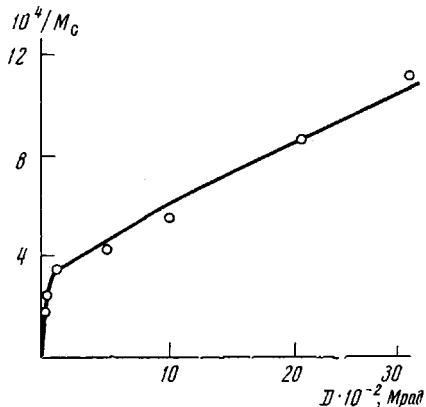


Рис. 4. Зависимость густоты сетки от дозы облучения

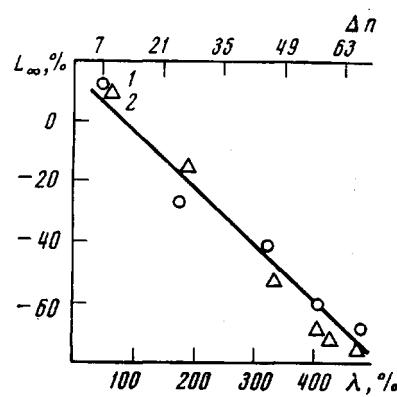


Рис. 5. Зависимость L_∞ от λ (1) и от Δn (2) при $c=6$ вес. %

набухания волокон в области малых концентраций фенола. Воспользовавшись уравнением (2), значением начальной степени кристалличности полиамидного волокна $\Phi_{kp}(D_1)$ и полагая, что степень набухания аморфной фазы с дозой облучения изменяется в связи с образованием в ней трехмерной сетки пропорционально степени набухания волокна при $c=6\%$, получено соотношение

$$\Phi_{kp}(D_2) = 1 - \left\{ \frac{Q_\infty(D_2)}{Q_\infty(D_1)} \cdot \frac{Q'_\infty(D_1)}{Q'_\infty(D_2)} \right\} [1 - \Phi_{kp}(D_1)]^*, \quad (3)$$

где $Q_\infty(D_1)$ и $Q_\infty(D_2)$ — степени набухания волокна в среде 1,5 %-ного раствора фенола, $Q'_\infty(D_1)$ и $Q'_\infty(D_2)$ — в среде 6 %-ного раствора, D_1 и D_2 — дозы облучения, $\frac{Q_\infty^a(D_1)}{Q_\infty^a(D_2)} = \frac{Q'_\infty(D_1)}{Q'_\infty(D_2)}$. Уравнение (3) позволяет определить

Степень кристалличности облученных волокон

$D \cdot 10^{-2}$, Мрад	Φ_{kp} , %		$D \cdot 10^{-2}$, Мрад	Φ_{kp} , %	
	по набу- ханию	по рент- генограм- мам		по набу- ханию	по рент- генограм- мам
0	—	56	20	18	20
5	42	47	30	8	10—8
10	31	37			

лиять степень кристалличности облученного образца. По этому уравнению и экспериментальным данным была оценена Φ_{kp} и ее изменение с D (таблица*).

Как видно из таблицы, Φ_{kp} , полученные по набуханию облученных волокон и рентгенографическим методом, находятся в удовлетворительном

* В качестве эталона было использовано волокно, облученное дозой $D_1=23$ Мрад.

согласии между собой. Таким образом, изучение набухания полиамидных волокон в водно-фенольных растворах различной концентрации позволяет получить достаточно полную картину о структурных превращениях, происходящих в волокнах при их радиационно-химической обработке.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
8 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Спицын, В. М. Горяев, Г. М. Плавник, Г. Г. Рябчикова, Химия высоких энергий, 4, 372, 1970.
2. Г. М. Плавник, В. М. Горяев, В. И. Спицын, Г. Г. Рябчикова, Докл. АН СССР, 202, 878, 1972.
3. В. М. Горяев, Г. Г. Рябчикова, Г. М. Плавник, П. Я. Глазунов, В. И. Спицын, Труды 3-го Симпозиума по радиационной химии, Тихань, 1973, стр. 351.
4. В. М. Горяев, Г. Г. Рябчикова, З. Н. Тарасова, Л. Г. Токарева, Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 171.
5. Е. Калиновски, Г. В. Урбанчик, Химические волокна, «Легкая индустрия», 1966, стр. 94.
6. Е. К. Манкаш, А. Б. Пакшвер, Ж. прикл. химии, 26, 830, 1953.
7. А. Ш. Гойхман, М. П. Носов, Ю. Н. Третьяков, В. Г. Олейник, Высокомолек. соед., 7, 1877, 1965.
8. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 170.
9. Ф. Х. Джайл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968, стр. 376.
10. Структура волокон, под ред. Д. Херла и Р. Петерса, «Химия», 1969, стр. 138.
11. Л. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 155.