ЛИТЕРАТУРА

1. *P. Fujio, M. Kojima, S. Anzai, A. Onishi,* Nippon Kagaku Kaishi, *93*, 447, 1972.
2. *А. Ониси, П. Фудзё, М. Кодзима, Х. Кавамото,* Авт. свид. 341240, 1971; Бюлл. изобретений, 1972, № 18, стр. 241.
3. *L. Lochmann, J. Pospisil, D. Lim,* Tetrahedron letters, *7*, 257, 1966.
4. *L. Lochmann, D. Lim,* J. Organomet. Chem., *28*, 153, 1971.
5. *З. М. Байдакова, Э. В. Кристальный, А. А. Арест-Якубович,* Высокомолек. соед., *A18*, 2036, 1976.
6. *S. Bywater, D. J. Worsfold, G. Hollingswoth,* Macromolecules, *5*, 384, 1972.
7. *P. West, M. C. Woodville,* Пат. США 3718703, 1973; РЖХим, 1973, 24Н95П.
8. *Д. К. Поляков, Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев,* Докл. АН СССР, *150*, 1051, 1963.

УДК 541.64:539.2

МОРФОЛОГИЯ СКОЛОВ ВОЛОКОН ИЗ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Михелева Г. А., Бандурян С. И., Калмыкова В. Д., Соколова Т. С., Волохина А. В., Иовлева М. М., Папков С. П.

Известно, что одним из необходимых условий обеспечения высоких прочностных характеристик волокон является ориентация макромолекул. Однако обычные процессы ориентации, в частности происходящие при термической и пластификационной вытяжках, когда имеет место одновременное действие ориентирующих и разориентирующих сил, не всегда обеспечивают эффективную ориентацию. Кроме того, эти процессы могут сопровождаться возникновением в волокнах напряжений и дефектов. Представляется, что эти отрицательные явления могут быть уменьшены или даже исключены при формовании изделий из жесткоцепных полимеров, образующих лиотропные жидкие кристаллы [1, 2], способные как самопроизвольно, так и особенно в условиях ориентирующих сил легко и эффективно ориентироваться. Структура возникающих при этом ориентированных систем изучена недостаточно. Поэтому актуальным является поиск подходов, позволяющих получать информацию о структуре ориентированных систем на основе полимеров, дающих жидкие кристаллы.

В работе [3] на модельных пленках поли-*n*-бензамида (ПБА), образующего жидкокристаллические растворы, были изучены электронно-микроскопически и электронографически процессы структурообразования и ориентации при выделении полимера из раствора. При этом было показано, что в процессе осаждения ПБА из растворов возникают своеобразные структурные образования фибриллярного характера, способные давать высокоориентированную систему даже в условиях небольших ориентирующих воздействий.

В продолжение этих исследований, моделировавших процесс получения волокон, в настоящей работе предпринято электронно-микроскопическое изучение структуры непосредственно волокон.

Объектами изучения служили нетермообработанные волокна ПБА и поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА), полученные из анизотропных растворов. Для выяснения внутренней структуры волокон использовали метод ультратонких срезов. Образцы волокон помещали в заливочную среду, состоящую из смеси эпоксидов ЭА (75%), ДЭГ (15%) и полиэтиленполиамина (10%), и после отверждения блоков получали срезы на ультрамикротоме УМТ-2. На рис. 1, *а* представлен типичный электронно-микроскопи-

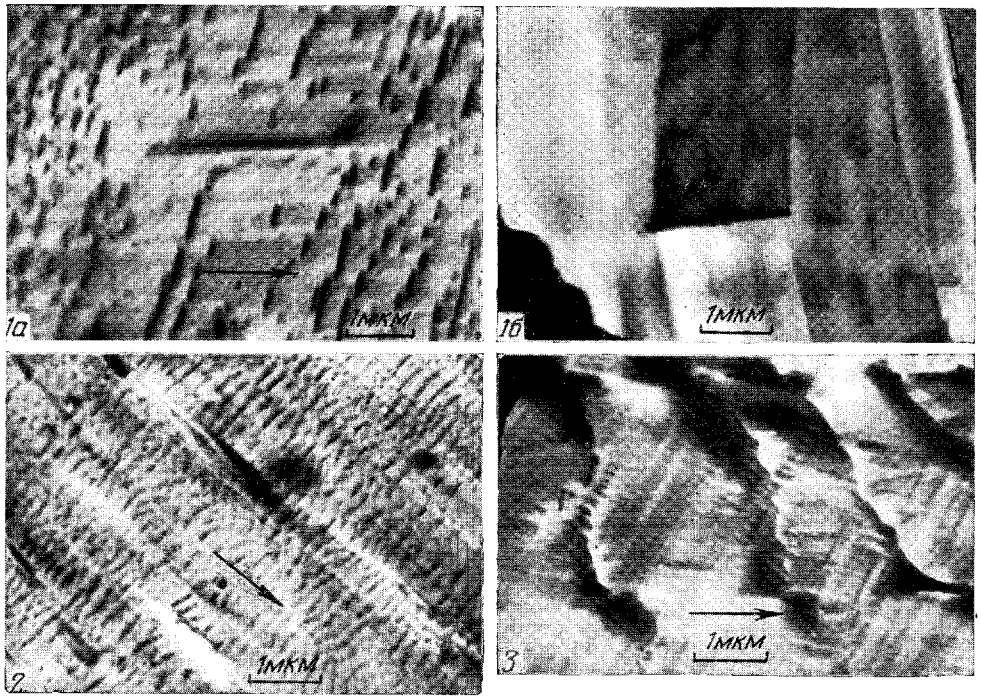

Рис. 1. Участки продольного среза волокна, сформованного из анизотропного раствора ПБА (степень вытягивания 100%); стрелкой указана ось волокна

Рис. 2. Продольный ультратонкий срез волокна, сформованного из анизотропного раствора ПБА (степень вытягивания 1000%)

Рис. 3. Продольный ультратонкий срез волокна ПФТА, сформованного из анизотропного раствора

ческий снимок продольного среза (точнее, скола) волокна ПБА. Появление темных поперечных штрихов наряду с отчетливо проявляющейся продольной слоевой структурой, составляющей основную картину скола, может быть объяснено заворачиванием отдельных участков слоев, в результате чего в этом месте происходит утолщение среза. Это видно на рис. 1, *б*, где один из слоев отчетливо завернулся и приоткрыл лежащий под ним продольный слой. Заворачивание слоев с торца или некоторое уплотнение происходит под действием ножа, который движется при продольном резании не строго параллельно оси волокна, а под небольшим углом к ней. По-видимому, в зависимости от угла, под которым движется нож, на картине скола могут обнаруживаться крупные (рис. 1, *б*) или мелкие (рис. 1, *а*) продольные слои. В совокупности утолщенные торцы слоев, расположенные на некотором расстоянии друг от друга в продольном направлении, образуют на поверхности скола многочисленные террасы (рис. 1, *а*).

Образование продольных слоев при сколе волокна в продольном направлении является следствием своеобразного механического разрушения, характерного для высокоориентированных материалов. Таким образом, в случае волокон ПБА выявляется определенная взаимосвязь между морфологией скола и исходной структурой волокна. Благодаря этому становится возможным использовать морфологию сколов как один из качественных критериев высокоориентированной структуры волокон. Электронограммы, полученные с участков срезов, имеют два дуговых рефлекса — меридиональный (2,08 Å) и экваториальный (3,69 Å), соответствующие межплоскостным расстояниям ПБА.

Отмечая эти моменты, следует упомянуть, что для формуемых в стандартных условиях типовых волокон, например гидратцеллюлозных, полиакрилонитрильных и других, картины продольных срезов выглядят как «бесструктурные» и оказываются почти неинформативными относительно структуры волокна. В этих волокнах степень ориентации значительно ниже, чем у волокон из ПБА.

Особо следует отметить, что фильерная вытяжка выше определенного предела не оказывает заметного влияния на морфологию сколов волокон ПБА: так, на рис. 2 представлен снимок скола волокна, полученного с фильерной вытяжкой 1000%, а на рис. 1, *а* с фильерной вытяжкой 100%, и при сопоставлении этих рисунков можно видеть, что картины в обоих случаях в отношении типа морфологии сколов аналогичны. Это может быть обусловлено достаточно высокой ориентацией, достигаемой даже при небольших степенях вытягивания благодаря жидкокристаллическому состоянию исходного раствора.

Для волокна ПФТА обнаружена картина сколов (рис. 3), подобная с точки зрения наличия террас волокну ПБА.

Полученные результаты показывают, что для волокон, формуемых из анизотропных (жидкокристаллических) растворов, выявляется специфическая морфология сколов, отражающая жесткую, высокоориентированную, плотную структуру волокон. Такая структура, очевидно, обеспечивается эффективной ориентацией жидкокристаллической структуры растворов, используемых для формования волокон ПБА и ПФТА.

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт искусственного
волокна

Поступила в редакцию
1 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, С. И. Бандурян,* Высокомолек. соед., *Б13*, 707, 1971.
2. *С. П. Папков, С. И. Бандурян, М. М. Иовлева,* Высокомолек. соед., *Б15*, 370, 1973.
3. *С. И. Бандурян, М. М. Иовлева, В. Д. Калмыкова, С. П. Папков,* Высокомолек. соед., *Б17*, 188, 1975.