

УДК 541.64:539.3

САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ УДЛИНЕНИЕ ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ ВОЛОКОН, СФОРМОВАННЫХ ИЗ РАСПЛАВА

*Пахомов П. М., Пантаев В. А., Чаплин Б. А.,
Шаблыгин М. В., Чеголя А. С.*

С помощью методов ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции под большими и малыми углами исследовали явление спонтанного удлинения сформованных из расплава поликапропиленовых волокон. Показано, что причиной самопроизвольного удлинения является кристаллизация полимера. Энергия активации процесса спонтанного удлинения равна 26 кДж/моль.

При определенных условиях полимерные волокна и пленки способны самопроизвольно удлиняться в направлении оси ориентации. Явление самопроизвольного или спонтанного удлинения наблюдается как в жесткоцепных [1, 2], так и гибкоцепных полимерах [3, 4]. Однако механизм удлинения гибкоцепных полимеров изучен мало. Известно лишь, что спонтанное удлинение образца происходит одновременно с его кристаллизацией [4]. Из теоретических соображений [5] также следует, что если критическая степень свернутости макромолекул $\beta' \geq 0,3$, то полимер начинает удлиняться в результате кристаллизации (явление ориентационной кристаллизации). Условие высоких степеней деформации и ориентации макромолекул удалось экспериментально выполнить, например, при формировании волокон из слабоконцентрированных растворов полимера [6]. В ряде случаев гибкоцепной полимер способен удлиняться в отсутствие внешних сил и при низких степенях деформации макромолекул. Это, в первую очередь, случай холодной или низкотемпературной кристаллизации [7]. Удлинение полимеров при такой кристаллизации авторы связывают с образованием кристаллитов пакетного или снопообразного типа.

В настоящей работе изучены структурные изменения сопровождающие процесс спонтанного удлинения при прогревании свежесформованных поликапропиленовых (ПКА) волокон. Явление удлинения при прогревании ПКА-волокон впервые обнаружено авторами работы [8] и исследовалось в более поздних работах [9, 10].

Объектом исследования являлись сформованные из расплава ПКА с $M_w = 2 \cdot 10^4$ многофиламентные нити, которые формировали на прядильной машине промышленного типа со скоростью до 3500 м/мин. ПКА-нити прогревали в двухстенной вертикально расположенной стеклянной трубке, которая сообщалась с терmostатом и имела в качестве теплоносителя силиконовую жидкость. Устройство позволяло нагревать образец вплоть до $260^\circ (\pm 1^\circ)$. Верхний конец нити укрепляли в неподвижном зажиме, а к нижнему концу, с целью распрямления волокон, прикладывали небольшое растягивающее напряжение (7,2 КПа). На нить наносили метку, за положением которой следили с помощью катетометра. Удлинение волокна рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где l_0 и l – соответственно начальная и конечная длина волокна.

Поляризационные ИК-спектры поглощения записывали на спектрофотометре UR-20, по методике [11]. Конформационные перестройки макромолекул характеризовали с помощью полос поглощения, ответственных за выпрямленные участки цепей в *транс*(T)-конформации (445 и 930 см $^{-1}$) и за свернутые участки в *гош*(G)-конформации (980 см $^{-1}$) [12]. Ориентацию молекулярных сегментов характеризовали величиной $(R-1)/(R+2)$, где R – ИК-дихроизм, а относительное содержание конфор-

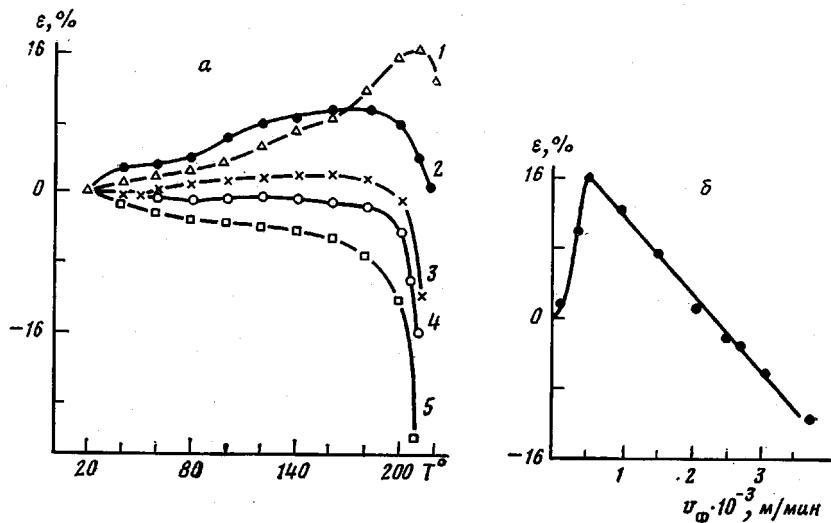


Рис. 1. Зависимости изменения длины ПКА-волокна от температуры при значениях $v_\phi = 600$ (1), 1500 (2), 2000 (3), 2700 (4), 3500 м/мин (5) (а) и от скорости формования после прогревания при 200° (б). Время прогревания при каждой температуре составляет 1 мин

меров — коэффициентом экстинкции D/h , где D — оптическая плотность ИК-полос поглощения, h — толщина монослоя фильтральных волокон [11—13].

Двойное лучепреломление $\Delta\ell$ определяли на поляризационном микроскопе МИН-8 с компенсатором Берека или Федина.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-1 для больших и КРМ-1 для малых углов рассеяния. Рентгенограммы снимали на установке УРС-2,0 с $Cu K_\alpha$ -излучением, отфильтрованным Ni. Размеры кристаллитов определяли по радиальной полуширине меридионального рефлекса [002] β -формы и [020] α -формы. Ориентацию кристаллитов оценивали по углу половинного погружения экваториальных рефлексов $\Phi_{1/2}$ [14]. Большой период и степень кристалличности вдоль фибрillы находили по методике, описанной в работе [15]. Кроме того, по интенсивности малоуглового рефлекса I_{\max} оценивали изменение фибрillлярной структуры, а содержание и совершенство неустойчивой кристаллической β -формы характеризовали интенсивностью меридионального рефлекса [002] $I_{\text{мер}}$ [16].

На рис. 1, а показано изменение длины ПКА-волокна в зависимости от температуры обработки образцов, полученных с различными скоростями формования v_ϕ . Из рисунка видно, что изменение длины наблюдается, начиная с 40° (область расстекловывания), а наибольший эффект достигается при высокотемпературном прогревании (180—210°). С ростом v_ϕ до 600 м/мин длина волокна при тепловой обработке непрерывно увеличивается (рис. 1, б). Наибольший эффект самопроизвольного удлинения наблюдался для волокна, сформованного со скоростью $v_\phi = 600$ м/мин. По мере дальнейшего роста v_ϕ эффект удлинения уменьшался, а затем, при $v_\phi \geq 2000$ м/мин сменялся усадкой. Величина усадки увеличивалась с ростом v_ϕ .

Результаты исследования кинетики спонтанного удлинения ПКА-нити, сформованной с $v_\phi = 60$ м/мин, в широкой области температур иллюстрируются рис. 2. Аналогичные кинетические кривые были получены и при растягивающих напряжениях 1,8, 5,4 и 7,2 МПа. Характерной особенностью всех кинетических кривых являлось то, что основное увеличение длины волокна происходило в первые 1—2 мин и лишь незначительно изменялось при последующей длительной термообработке. С ростом температуры прогревания достигались более высокие квазивновесные значения удлинения. Для определения энергии активации процесса спонтанного удлинения использовалась методика, рассмотренная в работе [17], согласно которой для каждой кинетической кривой находилось равновесное значение удлинения ϵ' при соответствующей температуре термообработки. За равновесное значение ϵ' принимали удлинение, достигаемое за 30 мин, так как в дальнейшем длина образца практически не изменялась.

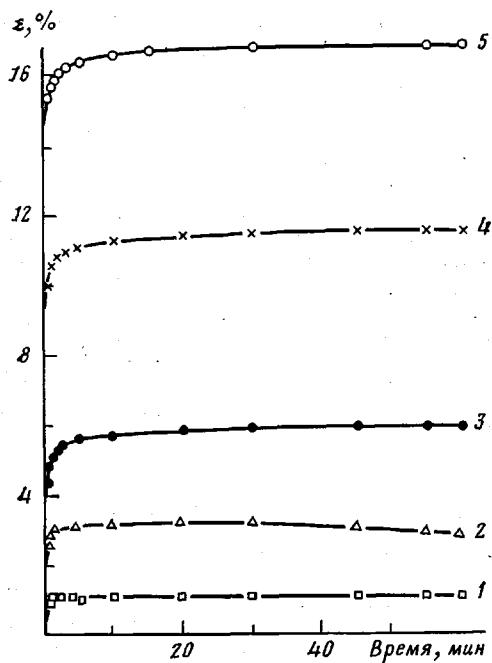


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика спонтанного удлинения ПКА-нити, сформированной при $v_{\phi}=600$ м/мин и температурах термообработки 60 (1), 80 (2), 110 (3), 150 (4) и 180° (5)

Рис. 3. Температурные зависимости изменения длины ПКА-нити ($v_{\phi}=600$ м/мин) за 30 мин при напряжениях 7,2 КПа (1); 1,8 (2); 5,4 (3) и 7,2 МПа (4) (а) и характеризующая их зависимость энергии активации самопроизвольного удлинения ПКА-нити от напряжения σ (б)

Рис. 4. Изменение двойного лучепреломления в ПКА-нити ($v_{\phi}=600$ м/мин) в зависимости от величины самопроизвольного удлинения

Температурная зависимость равновесных удлинений ПКА-нити удовлетворительно описывалась уравнением Аррениуса

$$\varepsilon^* = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

С учетом приложенного растягивающего напряжения σ температурная зависимость (2) преобразовалась к следующему виду:

$$\varepsilon^* = A \exp[-(E - \delta\sigma)/RT], \quad (3)$$

где A — константа, E — энергия активации спонтанного удлинения, δ — активационный объем, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

На рис. 3, а представлена температурная зависимость равновесных удлинений ε^* в аррениусовых координатах. Видно, что экспериментальные точки действительно неплохо ложатся на линейную зависимость для каждой нагрузки. Рис. 3, б характеризует зависимость эффективной энергии активации удлинения от приложенного растягивающего напряжения. С ростом напряжения эффективная энергия активации уменьшалась по линейному закону. Энергия активации спонтанного удлинения, полученная экстраполяцией приведенной зависимости к нулевому напряжению, оказалась равной $E = (26 \pm 3)$ кДж/моль. Значение активационного объема, определенное из наклона линейной зависимости $E(\sigma)$, составляло $1,85 \text{ нм}^3$. Величина энергии активации спонтанного удлинения оказалась близка к

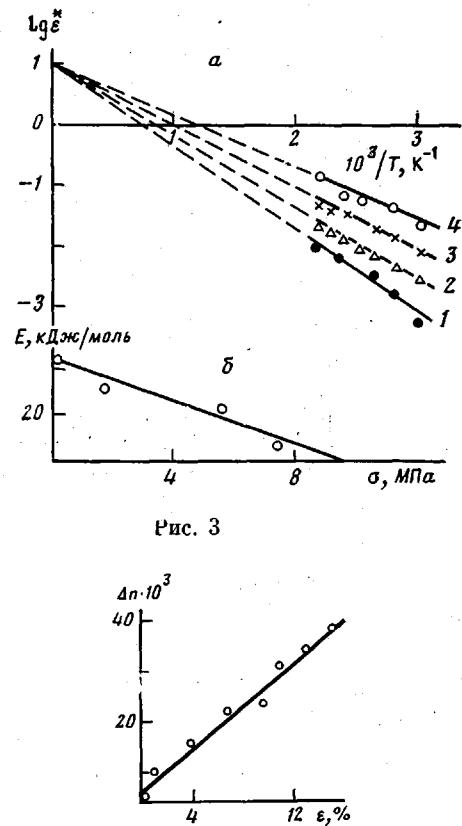


Рис. 3

Рис. 4

энергии водородной связи в ПКА: 28 кДж/моль [18], а активационный объем — к объему элементарной кристаллической ячейки ПКА. Полученные кинетические параметры свидетельствуют о том, что процессом спонтанного удлинения управляет межмолекулярное взаимодействие (водородная связь), а причиной удлинения является кристаллизация ПКА.

Какими же изменениями в структуре ПКА-нити обусловлено явление спонтанного удлинения?

Связь между величиной самопроизвольного удлинения и двойным лучепреломлением ПКА-нити иллюстрирует рис. 4. Видно, что эта связь линейна. Удлинение волокна проходило симбатно с возрастанием двойного лучепреломления, которое свидетельствует о росте среднемолекулярной ориентации цепей и степени кристалличности образца.

Одновременно с ростом длины волокна при его прогревании происходили существенные изменения в молекулярном и надмолекулярном строении образца. Изучение ИК-спектров в конформационно-чувствительной области ПКА ($800-1100 \text{ см}^{-1}$) показало, что прогревание значительно изменяет конформационный состав образца. Так, возросла интенсивность T -конформационных и уменьшилась интенсивность G -конформационных полос поглощения. Кроме того, в результате тепловой обработки ПКА-нити произошли значительные изменения в дихроизме ИК-полос поглощения. На рис. 5, а представлена зависимость экстинкции ряда полос поглощения, характеризующая содержание конформеров от величины самопроизвольного удлинения образца. При удлинениях до 8–10% незначительно уменьшалось содержание G -изомеров в аморфных областях ПКА (полоса 980 см^{-1}) и росло число T -изомеров в кристаллических α - и β -модификациях (полоса 445 см^{-1}). Интенсивность полосы поглощения, ответственной за содержание T -изомеров только в кристаллической α -модификации (930 см^{-1}), при этом практически не изменялась. Лишь при удлинениях выше 10% наблюдались заметные конформационные перестройки.

Изменение ориентации конформеров при удлинении ПКА-нити иллюстрирует рис. 5, б. Это изменение происходило практически с начальных удлинений, но особенно интенсивно протекало при удлинениях выше 4%. При этом ориентация T -конформеров, расположенных в кристаллитах, росла, а G -конформеров в аморфных областях уменьшалась. Особенно существенно изменялась ориентация T -конформеров.

Ориентация кристаллитов (рис. 5, б, кривая 3), определенная из рентгеновских данных, при удлинении ПКА-нити изменялась так же как и ориентация T -конформеров (данные ИК-спектроскопии).

Из рентгенограмм (рис. 6) видно, что прогревание ПКА-нитей до температуры 140° включительно приводит к кристаллизации в неустойчивую β -форму [16]. При этом аморфная изотропная рентгенограмма исходной нити переходит в текстуированную. Появление ориентации при удлинениях 2–4% (температура $<140^\circ$) можно объяснить кристаллизацией на дефектных, но ориентированных зародышах, образующихся при деформировании со скоростью 600 м/мин. В результате этого происходит перераспределение интенсивности, и кристаллиты проявляются на рентгенограммах в виде дуг на экваторе и меридиане. Из рис. 7 следует, что изменение в структуре нити при удлинениях до 8% (температура прогревания $<140^\circ$) незначительно. Заметно лишь увеличение интенсивности меридионального рефлекса, которое мы связываем с кристаллизацией и совершенствованием β -формы (рис. 7, кривая 1).

Самые существенные изменения в надмолекулярной структуре нити происходят в области $140-180$ и $180-200^\circ$. Удлинение при обработке в этих условиях соответственно увеличивается от 8 до 12% и от 12 до 16%. При этом заметно улучшается ориентация кристаллитов. Прогревание нити при $>140^\circ$ способствует кристаллизации в α -форму, причем этот процесс, как и кристаллизация в α -форму, в основном проходит на ориентированных структурах (рис. 6, в, г). Подъем температуры до 200° резко сокращает содержание кристаллитов в β -форме (рис. 7, кривая 1) при одновременном увеличении интенсивности экваториальных рефлексов [200] и [002] более совершенной α -формы, разность плотностей кристал-

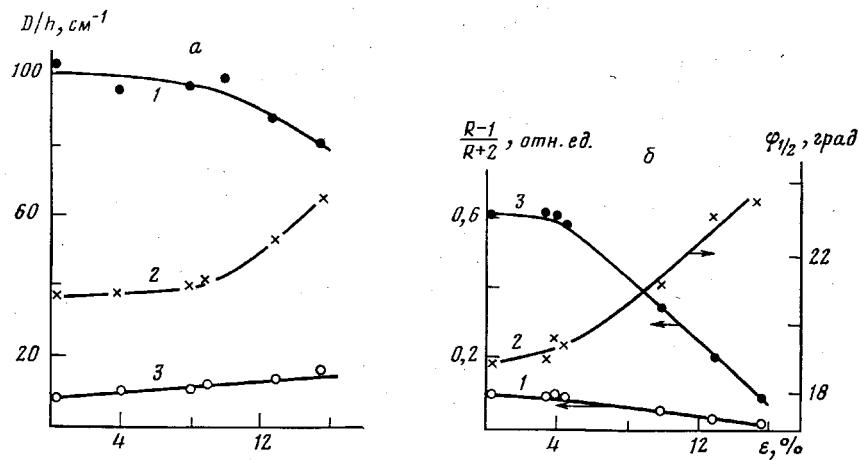


Рис. 5. Влияние удлинения на экстинкцию (а) и ориентацию (б) конформационно-чувствительных полос. а: 1 – 980 см^{-1} – G-конформер; 2 – 930 см^{-1} – T-конформер; 3 – 445 см^{-1} – T-конформер. б: 1 – 930 см^{-1} – T-сегменты в кристаллических областях; 2 – 980 см^{-1} – G-сегменты в аморфных областях; 3 – фактор разориентации кристаллитов

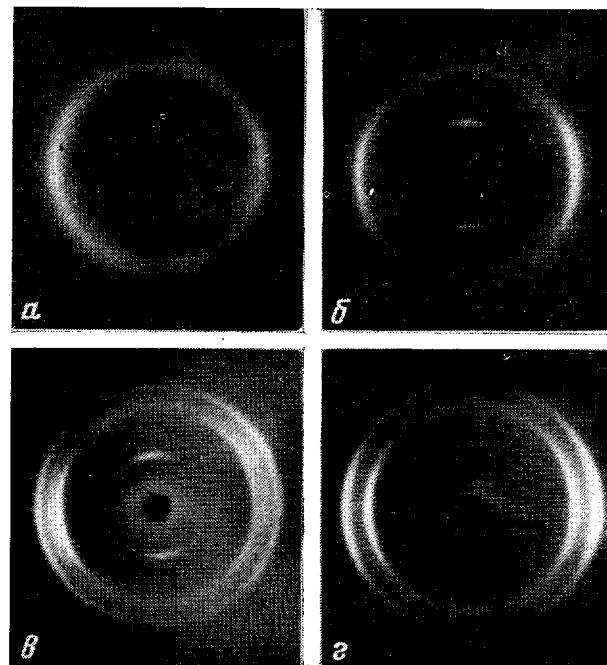


Рис. 6. Рентгенограммы исходной ПКА-нити, сформованной при $v_\Phi = 600 \text{ м/мин}$ (а) и нитей при $\epsilon = 8$ (б), 12 (в) и 16% (г)

лических и аморфных участков фибрilla увеличивается и, как следствие, резко возрастает интенсивность малоуглового меридианального рефлекса (рис. 7, кривая 3). Причина больших изменений надмолекулярной структуры ПКА-нити при температурах $>140^\circ$, по-видимому, обусловлена увеличением подвижности макромолекул в полимере вследствие ослабления водородной связи [19].

Начиная со 140° ($\epsilon \geq 8\%$) интенсивно растут продольные размеры ориентированных кристаллитов (от 3 до 6 нм), а также увеличивается большой период (рис. 7, кривая 2). Рост большого периода по данным большеуглового и малоуглового рентгеноструктурного анализа происходит в основном вследствие увеличения продольного размера кристаллита при

Рис. 7. Зависимость интенсивности меридианального рефлекса [002] (1), величины большого периода (2) и интенсивности малоуглового рефлекса (3) от величины удлинения

Рис. 8. Структурная модель спонтанного удлинения ПКА-нити до термообработки при $v_{\phi}=600$ м/мин (а), после термообработки при $T < 140^\circ$ (б) и $T = 200^\circ$ (в). d — большой период, φ — угол между осью ПКА-волокна и с-осью кристаллита

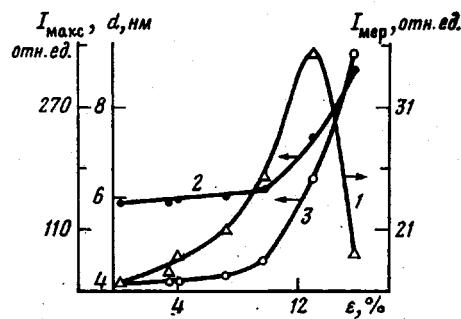


Рис. 7

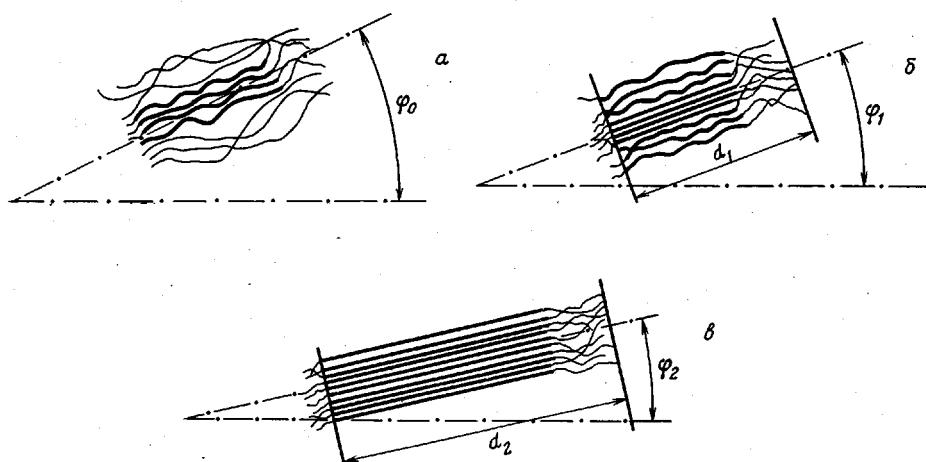


Рис. 8

сохранении, в пределах погрешности измерения, длины аморфной проплойки.

Итак, на основе всех структурно-кинетических данных можно заключить, что спонтанное удлинение свежесформованной ПКА-нити обусловлено кристаллизацией образца, которая протекает скорее всего с образованием кристаллитов пакетного типа [7].

Одна из возможных моделей спонтанного удлинения ПКА-нити, учитывающая полученные структурные данные, представлена на рис. 8. Исходное состояние образца рассматривается как умеренно ориентированное (рис. 8, а). При формировании и закалке ПКА-нити образуются кристаллические зародыши пакетного или спирообразного типа с преобладающей ориентацией вдоль оси волокна.

Последующая термообработка образца ведет к росту размеров и совершенствованию кристаллитов. Одновременно происходит улучшение их ориентации, в то же время ориентация цепей в аморфных областях уменьшается (рис. 8, б, в). Как показано в работе [4], кристаллизация, протекающая по межмолекулярному механизму, должна приводить к аналогичным структурным процессам. А это, в свою очередь, является причиной наблюдаемых удлинений образца. Наоборот, образование складчатых кристаллитов неизбежно ведет к усадке полимера [20]. Следует отметить, что при прогревании, особенно в области высоких температур, наряду с кристаллитами пакетного типа происходит образование и складчатых кристаллитов. Это, по-видимому, является причиной недостаточно высокой степени ориентации цепей и величины удлинения в результате прогревания.

Повышение v_{ϕ} вызывает рост общей ориентации макромолекул и внутренних напряжений в образце, обусловленных энтропийной упругостью молекулярных цепей в аморфных областях. Поэтому с ростом v_{ϕ} процесс

усадки начинает преобладать над удлинением ПКА-нити при ее термообработке. В то же время ПКА-нить, сформованная при $v_f=600$ м/мин, имеет достаточное количество ориентированных зародышей для протекания кристаллизации по межмолекулярному механизму, а внутренние напряжения недостаточно велики, чтобы воспрепятствовать удлинению нити.

Таким образом, причиной спонтанного удлинения свежесформованного ПКА-вокна является кристаллизация полимера. На молекулярном уровне удлинение ПКА-нити обусловлено конформационными G-T-переходами и ориентацией выпрямленных T-сегментов на направление оси волокна. На надмолекулярном уровне удлинение происходит путем роста большого периода (продольного роста кристаллита) при одновременном улучшении ориентации кристаллитов относительно оси волокна.

Выражаем благодарность Барановой С. А. за помощь в проведении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фоменко Б. А., Перепечин Л. П., Василев Б. В., Неймарк Н. И. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 9, с. 1971.
2. Kwolek S. L., Morgan P. W. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1390.
3. Kawai T., Ituchi M., Tonami H. Kolloid Z. und Z. für Polymers, 1967, B. 221, № 1, S. 28.
4. Bosley D. E. J. Polymer Sci. C, 1977, № 20, p. 77.
5. Ельяшевич Г. К. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1976.
6. Pennings A. I. Polymer Symp., 1977, № 59, p. 55.
7. Тюдзе Р., Каваи Т. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1977. 209 с.
8. Schrott R., Klein E. Faserforsch. und Textiltechn., 1966, № 10, S. 466.
9. Ishibashi T., Ishii T. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 2, p. 335.
10. Bankar V. G., Spruiell J. E., White J. L. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 9, p. 2341.
11. Шаблыгин М. В. Хим. волокна, 1982, № 1, с. 34.
12. Шаблыгин М. В., Пахомов П. М. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 448.
13. Новак И. И., Цобкало Е. С., Пахомов П. М., Корсуков В. Е. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 17.
14. Калиновски Е., Урбанчик Г. В. Химические волокна. М.: Легкая индустрия, 1966. 88 с.
15. Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 11, с. 2083.
16. Пантаев В. А., Степанян А. Е., Филтберг Д. В., Лукашева Н. В., Павлов В. А. Препринты II Междунар. симп. по химическим волокнам. Калинин. ВНИИВПРОЕКТ, 1977, т. 1, с. 36.
17. Курияма И., Каваи Т., Сэнни гаккайси, 1964, т. 20, № 4, с. 215.
18. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Салазкин С. Н. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 8, с. 1700.
19. Bessler E., Bier G. Makromolek. Chem., 1969, B. 122, № 1, S. 30.
20. Dismore P. F., Statton W. O. J. Polymer Sci. C, 1966, v. 13, № 1, p. 133; Dumbleton I. H. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, № 4, p. 667.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию:
30.III.1984

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

SPONTANEOUS ELONGATION OF POLYCAPROAMIDE FIBERS FORMED FROM THE MELT

Pakhomov P. M., Pantaev V. A., Tsaplin B. A.,
Shablygin M. V., Chegolya A. S.

Summary

The phenomenon of spontaneous elongation of polycaproamide fibers formed from the melt has been studied using IR-spectroscopy and wide and small angles X-ray analysis methods. The reason of this phenomenon is shown to be the crystallization of a polymer. The activation energy of this process is equal to 26 kJ/mol.