

УДК 541.64:539(2+3)

С. М. Павелко, В. А. Пантаев, В. Н. Каминский, Ю. А. Толкачев,
Е. П. Краснов

**ОСОБЕННОСТИ МИКРОФИБРИЛЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИАМИДА-6
И ЕЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ**

Зависимость большого периода от макродеформации технической полифиламентной нити из ПА-6 оказалась ступенчатой. Крутые участки этой зависимости связываются с разворачиванием проходных сегментов во внутрифибрillлярной аморфной прослойке до *транс*-конформации, погодие – растяжением *транс*-изомеров. Такая интерпретация подтверждается зависимостью средней длины когерентно рассеивающего участка от макродеформации, которая имеет выраженные максимумы при тех же деформациях, когда замедляется рост большого периода. Наличие нескольких участков заторможенного роста большого периода связывается с неодновременностью расправления различных проходных сегментов, вызванной, по-видимому, сдвигами плоскостей водородных связей в кристаллитах.

Надмолекулярную структуру ориентированных нитей из гибкоцепных полимеров, на которых наблюдается экстремальное малоугловое рентгеновское рассеяние, принято описывать фибрillлярными моделями. При растяжении таких нитей относительная деформация больших периодов ε_L (относительная микродеформация) и, следовательно, микрофибрill в целом может совпадать с относительной деформацией образца ε [1], а также превышать [2] или отставать [3] от последней. Для описания поведения надмолекулярной структуры нити в случае $\varepsilon_L = \varepsilon$ достаточно двухфазной модели, представляющей кристаллиты, связанные аморфными прослойками [1], где микрофибрillы не выделяются как самостоятельные единицы, а большой период представляется элементом образца.

Развитие технологий производства волокон из гибкоцепных полимеров дало возможность получать нити с прочностью 1 ГПа и начальным модулем при растяжении 8–9 ГПа [4]. Детальное исследование таких объектов комплексом физико-химических методов [5, 6] привело к усложнению модельных представлений структуры таких нитей. Структурная модель технических нитей [5] состояла из частично кристаллических микрофибрill и межфибрillлярной аморфной прослойки. С помощью такой модели можно, в частности, объяснить отставание относительной микродеформации от относительной макродеформации $\varepsilon_L < \varepsilon$ при растяжении нитей, если допустить, что микрофибрillы на отдельных участках деформирования могут проскальзывать друг относительно друга [3].

В рамках упомянутых моделей прочность образца ограничена прочностью внутрифибрillлярной аморфной прослойки или меж- и внутрифибрillлярных прослоек. Причиной этого является дефицит несущих нагрузку сегментов в аморфной фазе полимера. Так, например, у волокон из ПВС с прочностью ~1 ГПа доля несущих нагрузку цепей во внутрифибрillлярной прослойке от их количества в кристаллите не превышает 0,1 [7]. Ограничивает прочность и модуль упругости нитей также и достаточно широкое распределение по длинам проходных сегментов во внутрифибрillлярных аморфных прослойках [6]. Контуры длины проходных сегментов в аморфных прослойках, связывающих два кристаллита, не могут, однако, быть произвольными. Ограничения здесь накладывают атомистическое

строение цепей и пространственная решетка кристаллитов, связанных эти-ми цепями. Если микрофибриллы деформируются при растяжении доста-точно однородно, распределение проходных сегментов в аморфных про-слойках по длинам может быть зарегистрировано экспериментально по виду зависимости $\varepsilon_L(\varepsilon)$ [3]. Выяснение причины разнодлинности проход-ных сегментов во внутрифибриллярных аморфных прослойках нитей из ПА-6 – цель данной работы.

Для детального исследования микродеформации потребовалось нахо-дить положение максимума малоуглового рефлекса с точностью, значи-тельно превышающей традиционную для этого метода.

Рассмотрим в связи с этим более подробно особенности применяемой экспери-ментальной методики. Малоугловую рентгеновскую дифракцию регистрировали на малоугловом дифрактометре КРМ-1 со щелевой коллимацией первичного пучка, обо-рудованном приставкой для растяжения волокон, а также устройствами шагового перемещения детектора и регистрации интенсивности в цифровой форме. Обработку дифрактограмм проводили с помощью ЭВМ.

Положение максимума малоуглового рефлекса $2\theta_{\max}$ рассчитывали как первый момент профиля малоуглового рефлекса

$$2\theta_{\max} = \frac{\int_{2\theta_K}^{2\theta_H} (I - I_\Phi) d(2\theta)}{\int_{2\theta_K}^{2\theta_H} (I - I_\Phi) d(2\theta)},$$

где I – кусочно-линейная аппроксимация профиля рефлекса; I_Φ – фоновая линия, аппроксимируемая прямой, проходящей через точки $[I(2\theta_K), 2\theta_K]$ и $[I(2\theta_H), 2\theta_H]$.

Пределы интегрирования $2\theta_K$ и $2\theta_H$ выбирали из условия максимума интеграль-ной интенсивности малоуглового рефлекса $\int_{2\theta_K}^{2\theta_H} (I - I_\Phi) d(2\theta)$ недеформированного образца.

Относительную микродеформацию определяли вследствие малости углов 2θ по формуле

$$\varepsilon_L \approx \frac{2\theta_{\max o}}{2\theta_{\max c}} - 1,$$

где $2\theta_{\max o}$ – положение максимума малоуглового рефлекса недеформированного образца.

При регистрации дифрактограмм детектор осуществлял шаговое сканирование профиля рефлекса. В каждой точке интенсивность рассеяния определяли методом набора фиксированного количества импульсов N . Этим количеством в основном опре-делялась случайная погрешность измерений. Результаты оценки случайной погреш-ности измерений, полученные на ПЭТФ-нити, отличавшейся высокой интенсивностью малоуглового рефлекса, представлены на рис. 1. Для получения каждой эксперимен-тальной точки на графиках профиль рефлекса регистрировали 10 раз в одних и тех же условиях; данные обрабатывали по описанной выше методике и рассчиты-вали стандартные ошибки измерений интегральной интенсивности и углового полож-ления максимума рефлекса.

Из рис. 1 следует, что стандартные ошибки измерения обеих величин уменьшают-ся до некоторых предельных значений при увеличении N . Для ошибки измерения интенсивности этот предел составляет $\sim 1\%$, а для ошибки измерения углового положения максимума рефлекса $\sim 0,07\%$.

В дальнейшем при измерении больших периодов в каждой точке дифрактограммы набиралось по 2000 импульсов, так как соответствующая стандартная ошибка $\pm 0,3\%$ была приемлемой, а время эксперимента минимальным.

Большеугловую рентгеновскую дифракцию регистрировали на дифрактометре ДРОН-1 со щелевой коллимацией первичного пучка, оборудованном приставкой для растяжения образцов. Среднюю длину когерентно рассеивающих участков опреде-ляли по методике работы [8].

Все рентгеновские измерения проводили на излучении $\text{CuK}\alpha$ (длина волны 0,154 нм).

Макродеформацию нити определяли по перемещению микровинта, растягиваю-щего раздвижную рамку, на которую наматывали исследуемые образцы. Соответ-ствие макродеформации нити и перемещения микровинта было проверено с помощью катетометра КМ-6 по нанесенным на нить меткам.

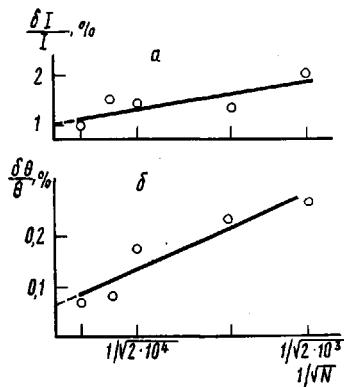


Рис. 1

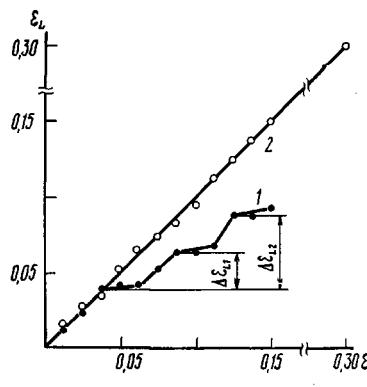


Рис. 2

Рис. 1. Стандартные ошибки измерений интегральной интенсивности малоуглового рефлекса (а) и углового положения максимума малоуглового рефлекса (б)

Рис. 2. Зависимости относительной микродеформации от относительной макродеформации для образцов 1 и 2, взятых непосредственно с паковки

Деформирование нити в процессе исследования вели в комнатных условиях шагами по 1,25% до разрыва. После каждого шага деформирования образцы находились в изометрических условиях в течение 1500–2000 с. В течение первых 300 с откачивали вакуумную камеру дифрактометра, и проходила начальная, наиболее быстрая часть релаксационного процесса, а остальное время требовалось для регистрации дифрактограммы.

Исследовали 2 образца полифиламентных нитей из ПА-6, со следующими основными характеристиками (первая цифра относится к образцу 1, вторая (в скобках) к образцу 2): кратность вытяжки 7,3 (3,5); предел прочности при растяжении 1 (0,4) ГПа; разрывное удлинение 0,15 (0,30); начальный модуль упругости 9,5 (3,5) ГПа; начальный большой период 9,75 (8,20) нм; кристаллиты обоих образцов находятся в α -модификации.

На рис. 2 представлены зависимости относительной микродеформации от относительной макродеформации $\varepsilon_L(\varepsilon)$ нитей, взятых непосредственно с паковки. Исследуемая зависимость для образца 1 имеет три ступени, расстояния между которыми по ординате, в абсолютном выражении, составляют $h_1 = \Delta\varepsilon_{L1}L_0 = 0,25$ нм и $h_2 = \Delta\varepsilon_{L2}L_0 = 0,5$ нм. Как уже отмечалось выше, для объяснения зависимости $\varepsilon_L(\varepsilon)$ такого вида удобно использовать трехфазную модель, состоящую из частично кристаллических микрофибрилл и связывающей их межфибрillлярной аморфной прослойки. Можно предположить, что крутые участки $\varepsilon_L(\varepsilon)$ образца 1 соответствуют совместному растяжению микрофибрилл и межфибрillлярной аморфной прослойки. Проходные сегменты во внутрифибрillлярной аморфной прослойке при этом, вероятно, содержат гошизомеры, вследствие чего микрофибриллы деформируются относительно легко.

Пологие участки $\varepsilon_L(\varepsilon)$, по-видимому, соответствуют проскальзыванию микрофибрилл, так как ε_L мала для того, чтобы обеспечить относительную деформацию образца. Межфибрillлярная аморфная прослойка должна при этом испытывать сдвиговую деформацию. Уменьшение податливости микрофибрилл можно связать с принятием некоторыми проходными сегментами во внутрифибрillлярной прослойке транс-конформации. После разрыва [9] или проскальзывания в кристаллитах этих проходных сегментов наступает новый крутой участок $\varepsilon_L(\varepsilon)$ и происходит аналогичный процесс, но с участием проходных сегментов, более свернутых в исходном состоянии [3]. Отметим, что такое поведение большого периода при растяжении образца характерно лишь для высокоориентированной нити. Так, микродеформация образца 2 (рис. 2) описывается линейной зависимостью $\varepsilon_L = \varepsilon$ вплоть до разрыва. Несмотря на то что ориентация кристаллитов при кратности вытяжки 3,5 практически завершена и сформировались большие периоды, микрофибриллы не выделяются как относительно самостоятельные структурные элементы. Проходные сегменты в разных боль-

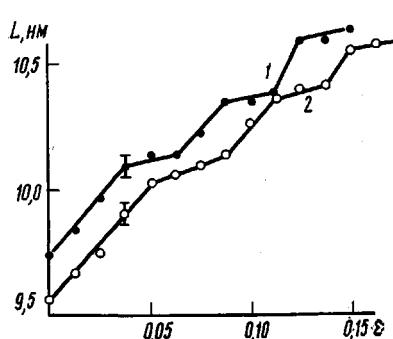


Рис. 3

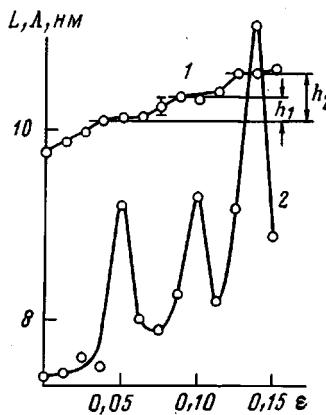


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости большого периода от относительной макродеформации образца 1, взятого непосредственно с паковки (1) и после усадки (2)

Рис. 4. Зависимости большого периода (1) и средней длины когерентно рассеивающего участка (2) от макродеформации

зших периодах, по-видимому, напрягаются не одновременно, из-за этого большие периоды растягиваются не однородно, а особенности их деформации не могут сказать на среднем значении большого периода, наблюдавшем экспериментально.

Приведенная выше интерпретация зависимости $\varepsilon_L(\varepsilon)$ образца 1 нашла подтверждение в опыте на этой же нити, релаксированной в свободном состоянии при комнатной температуре и низкой (до 30%) относительной влажности. При этом имела место небольшая усадка нити. Относительное уменьшение длины образца при этом совпадало с относительным уменьшением большого периода $\sim 2\%$.

На рис. 3 приведены зависимости большого периода от относительной макродеформации $L(\varepsilon)$ исходной и усившей нити. Как и следовало ожидать, усадка нити в названных условиях не вызывала качественных структурных изменений. Проходные сегменты во внутрифибриллярных прослойках приняли лишь более свернутую конформацию, о чем свидетельствует более длинный первый кругой участок $L(\varepsilon)$. Значения же больших периодов, при которых проходные сегменты принимают транс-конформацию, после усадки не изменились.

Предположение, что пологие участки $L(\varepsilon)$ соответствуют растяжению проходных сегментов во внутрифибриллярных аморфных прослойках именно в транс-конформации, также нашло независимое экспериментальное подтверждение.

Вклад одномерной дифракции на проходных сегментах в транс-конформации в меридиональные большеугловые рефлексы может привести к сужению профилей последних [10]. Подобный эффект наблюдался при растяжении образца 1 в большеугловом дифрактометре. Возрастание средней длины когерентно рассеивающего участка Λ , рассчитанной по полуширине профиля рефлекса [020] с помощью методики работы [8], происходило как раз при тех деформациях, когда рост большого периода затормаживался (рис. 4). Значения больших периодов, при которых проходные сегменты во внутрифибриллярных аморфных прослойках принимают транс-конформацию, различаются, таким образом, на величины $h_1=0,25$ нм и $h_2=-0,5$ нм. Величины h_i не могут, однако, быть отождествлены с разностью контурных длин проходных сегментов, так как кристаллиты ПА-б могут быть связаны проходными сегментами, контурные длины которых отличаются на величину, кратную длине элементарной ячейки ПА-б $b=1,73$ нм. Для нахождения связи между разнодлинностью проходных сегментов и величинами h_i представим схему большого периода следующим образом (рис. 5).

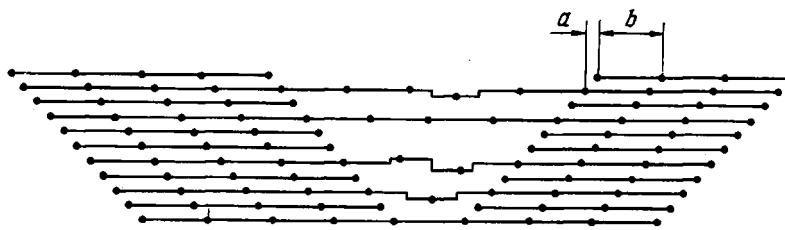


Рис. 5. Схема сечения большого периода перпендикулярно плоскостям сеток, сшитых водородными связями: a – величина сдвига ближайших сеток, сшитых водородными связями; b – длина элементарной ячейки ПА-6

Сдвиг плоскостей водородно-сшитых сеток, согласно работе [11], составляет $a = (3/14)b$. Если для упрощения не рассматривать возможность наклона проходных сегментов во внутрифибриллярных прослойках к оси микрофибриллы, то величину деформации большого периода $h_i(m, n)$ между состояниями, когда различные проходные сегменты принимают транс-конформацию, можно представить как разность собственно разности длинности последних mb и суммарного сдвига плоскостей водородно сшитых сеток между ними na .

$$h_i(m, n) = mb - na = \frac{b}{14}(14m - 3n),$$

где $m = 0, 1, 2, \dots, n = 0, 2, 4, \dots$

Рассчитанные значения $h_i(m, n)$ сведены в таблицу, величины m и n в которой ограничены лишь реальным размером большого периода.

Отрицательное значение $h_i(m, n)$ свидетельствует о том, что данный проходной сегмент примет транс-конформацию раньше сегмента с $m = n = 0$, от которого ведется отсчет. Отсутствие экспериментальных значений h_i , не охваченных таблицей, говорит о допустимости исходного предположения о том, что проходные сегменты не наклонены к оси микрофибриллы. Лишь немногие расчетные значения $h_i(m, n)$ (в таблице они подчеркнуты) удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями h_1 , h_2 и 0. Это означает, что более свернутые проходные сегменты, если и существуют во внутрифибриллярных прослойках, то не разворачиваются до транс-конформации при растяжении нити и, следовательно, практически не вносят вклада в прочность и модуль упругости нити. Шесть элементов $h_i(m, n)$, подчеркнутых в таблице, позволяют составить три возможных набора из проходных сегментов трех сортов в каждом так, чтобы деформация большого периода совпадала с экспериментально полученной зависимостью $L(\epsilon)$. Структура внутрифибриллярных аморфных прослоек высокоориентированной нити из ПА-6, таким образом, органически связана со структурой α -формы кристаллитов, которая для полимеров этого класса наиболее устойчива.

Сетка, спитая водородными связями, в одном кристаллите может быть связана «своими» проходными сегментами только с одной из таковых в соседнем кристаллите, причем длины этих проходных сегментов, вероятно,

Расчетные значения разностей длин h_2 больших периодов ПА-6, при которых проходные сегменты могут находиться в транс-конформации

m	Значения h_i (нм) при n равном							
	0	2	4	6	8	10	12	14
0	0	-0,741	-1,483	-2,224	-2,966	-3,707	-4,449	-5,190
1	1,730	0,989	0,247	-0,494	-1,236	-1,977	-2,719	-3,460
2	3,460	2,719	1,977	1,236	0,494	-0,247	-0,989	-1,730
3	5,190	4,449	3,707	2,966	2,224	1,483	0,741	0
4	6,920	6,179	5,437	4,696	3,954	3,213	2,471	1,730

одинаковы. Неоднородность нагружения проходных сегментов связана со сдвигом плоскостей сеток, сшитых водородными связями в кристаллитах, который в свою очередь определяется отталкиванием одноименных полярных групп и оптимальной упаковкой CH_2 -групп [11].

Из таблицы следует, что одновременно принять транс-конформацию могут и сегменты из разных сеток, сшитых водородными связями, например сегменты с $m=0$, $n=0$ и $m=3$, $n=14$. Минимальное число трансляций между ними составляет $\Delta n/2=7$, а их доля от количества цепей в кристаллите не превысит $W=2/(\Delta n/2+1)=0,25$ (рис. 5), даже если все сегменты во внутрифибрillярных прослойках будут проходными. Предельная прочность изделия из ПА-6 с микрофибрillярной структурой составит, таким образом, лишь 25 % прочности изолированной макромолекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журков С. Н., Слуцкер А. И., Ястребинский А. А. // Физика твердого тела. 1964. № 6. С. 3601.
2. Гезалов М. Г., Куксенко В. С., Слуцкер А. И. // Механика полимеров. 1972. № 1. С. 51.
3. Павелко С. М., Пантаев В. А., Толкачев Ю. А., Григорьев П. И. // IV Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. 1. Калинин, 1986. С. 45.
4. Чеголя А. С. // III Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. 1. Вып. 2. Калинин, 1981. С. 3.
5. Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А., Бедер Л. М., Краснов Е. П., Чеголя А. С. // III Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. 1. Вып. 2. Калинин, 1981. С. 53.
6. Егоров Е. А., Жиженков В. В. // Научные и технологические основы получения высокопрочных и высокомодульных материалов из гибкоцепных полимеров. Л., 1982. С. 107.
7. Утевский Л. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 4. С. 308.
8. Урбанчик Г. В., Калиновски Е. Химические волокна. М., 1966. С. 53.
9. Зайцев М. Г., Стремяков С. А., Егоров Е. А., Жиженков В. В., Разумовская И. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 202.
10. Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1385.
11. Holmes D. R., Bunn C. W., Smith D. J. // J. Polymer Sci. 1955. V. 17. P. 159.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
22.03.88

S. M. Pavelko, V. A. Pantaev, V. N. Kaminskii, Yu. A. Tolkachev, Ye. P. Krasnov

FEATURES OF MICROFIBRILLAR STRUCTURE OF HIGH-ORIENTED POLYAMIDE-6 AND ITS BEHAVIOUR UNDER STRAIN

Summary

The dependence of the large period on the macrostrain of technical polyfilament PA-6 filament has the step-wise character. The ascent parts of this dependence are related with uncoiling of transitional segments in intrafibrillar amorphous layer into trans-conformation, descent ones – with stretching of trans-isomers. Such interpretation is confirmed by the dependence of the average length of the coherently scattering part on macrostrain having the pronounced maxima at the same strains when the increase of the large period is retarded. Presence of several legs of such retardation is related with non-simultaneous straightening of various transitional segments as a result of shears of hydrogen bonds planes in crystallites.