

УДК 541.64:539.3

Л. А. Озерина, И. О. Кучкина, А. Н. Озерин,
 Е. А. Синевич, М. Б. Константинопольская, В. А. Аулов,
 Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев

О СТАБИЛИЗАЦИИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКОН ПОЛИКАПРОАМИДА ВО ВЛАЖНОЙ СРЕДЕ

Поглощение влаги в ориентированных волокнах поликапроамида происходит главным образом в аморфных областях полимера. Значительное увеличение (с 43 до 75%) степени кристалличности волокон поликапроамида после отжига под высоким давлением приводит к повышению модуля упругости исходного сухого волокна с 7,1 до 15,3 ГПа. Отожженное волокно характеризуется меньшим значением влагопоглощения (1,8%) и большим значением модуля упругости во влажной среде (8,0 ГПа) по сравнению с исходным неотожженным волокном (7% и 1,2 ГПа соответственно).

Известно, что поликапроамид (ПКА) обладает повышенной гигроскопичностью. Это приводит к существенным изменениям физико-механических свойств полимерных изделий из ПКА во влажной среде. Можно предположить, что термомеханическая обработка полимеров, приводящая, как правило, к существенным изменениям структуры аморфных и кристаллических областей будет оказывать влияние на влагопоглощение образцов.

Цель данной работы — поиск возможностей стабилизации модуля упругости предельно ориентированного ПКА во влажной среде посредством термомеханической обработки.

Исследовали ориентированные моноволокна ПКА с $M=2,5 \cdot 10^4$. Средний диаметр волокна составлял 190 мкм. Изучали «сухие» и «влажные» образцы. Образцы сушили при комнатной температуре в экскаторе над CaCl_2 в течение суток и более. Влажные образцы готовили выдержкой волокна при комнатной температуре над водой в экскаторе в течение суток. Модуль упругости E исходных сухих волокон составлял 7,1, исходных влажных 1,2 ГПа.

Макроскопическую плотность образцов измеряли в градиентных трубах толуол — CCl_4 при 298 К.

Температуру плавления, теплоту плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ и степень кристалличности образцов $K_{\text{дн}}$ определяли по термограммам плавления на микрокалориметре ДСМ-2 при скоростях нагревания 6,25–25 град/мин.

Малоугловые рентгеновские измерения проводили на установке КРМ-1 со щелевой схемой коллимации щечка ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение). Фоторентгенограммы в малых углах получали на установке с врачающимся анодом «Elliott GX-13», $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр.

Рентгенографические измерения в больших углах дифракции проводили фотографическим методом в плоскокассетной камере и на дифрактометре ДРОН-1 [1]. Средние размеры кристаллитов ПКА в направлении молекулярных цепей l_{\parallel} и в перпендикулярном направлении l_{\perp} рассчитывали из полуширин рефлексов 0140, 200 и 002 соответственно.

Модули упругости E рассчитывали по наклону касательных к начальным ($\epsilon \leq 1\%$) участкам кривых напряжение σ — деформация ϵ , полученных при растяжении волокон на испытательной машине «Инстрон» со скоростью 0,1 мин⁻¹, а также при статическом нагружении образца.

Термообработку образцов ПКА проводили на установке, описанной в работе [2], под давлением от 0,3 до 0,645 ГПа, при температурах от 523 до 581 К и длительности отжига 1, 5 и 10 ч в силиконовой жидкости ПС-5 в изометрических условиях.

Сорбцию воды ПКА изучали многие авторы. Однако до настоящего времени нет единого мнения относительно механизма этого процесса. Наиболее распространено предположение о том, что вода сорбируется только в аморфных областях [3], хотя некоторые авторы допускают, что молекулы воды могут проникать и в кристаллические области ПКА [4, 5]. В связи с тем что данный вопрос принципиален для

Таблица 1

Структурные и физико-механические характеристики отожженных при 483 К 2,5 ч в вакууме волокон ПКА в сухом и влажном состояниях

Волокно	$\varepsilon, \%$	$E, \text{ ГПа}$	a	b	c	l_{200}	l_{0140}	l_{002}	$L, \text{ нм}$
			нм			нм			
Сухое пепагруженное	0	8,1	0,969	1,736	0,838	7,9	6,6	5,0	10,8
Влажное пепагруженное	0	2,0	0,972	1,736	0,826	9,2	6,9	5,2	10,8
Сухое нагруженное	6,4	—	0,969	1,736	0,838	6,9	6,5	4,9	11,5
Сухое после разгрузки	1	—	0,972	1,736	0,835	8,4	7,0	5,1	10,8
Ошибка измерения, % (\pm)	—	6	0,1	0,1	0,1	5	5	5	5

Примечание. E — модуль упругости; a, b, c — параметры решетки; l_{200}, l_{0140} и l_{002} — эффективные размеры кристаллитов; L — большой период; ε — относительная деформация при упругом нагружении.

объяснения поведения ориентированного ПКА во влажной среде, представлялось необходимым изучить влияние сорбции воды на структуру волокон ПКА. Для этого были проведены рентгенографические, калориметрические измерения и измерения плотности волокон ПКА в сухом и влажном состояниях.

Для оценки влияния воды на кристаллические области ПКА были выполнены рентгенографические измерения в больших углах дифракции. Большая длительность рентгенографических измерений потребовала использовать в этом случае в качестве исходного материала волокна ПКА, отожженные 2,5 ч в вакууме при 483 К для устранения влияния естественного старения. Контрольные измерения на исходном неотожженном материале показали, что структурные изменения, обусловленные отжигом, не влияют на основные закономерности процесса сорбции воды в ПКА, изложенные ниже.

Все исследованные в данной работе образцы ПКА имели преимущественно кристаллическую α -модификацию, которой отвечает моноклинная элементарная ячейка [6]. Для описания кристаллической фазы ПКА измеряли угловое положение, ширину и интенсивность кристаллографических рефлексов 200, 0140 и 002, соответствующих трем главным направлениям элементарной ячейки. Было установлено, что положение рефлекса 0140, как и его полуширина, отвечающая продольному (в направлении молекулярных цепей) размеру кристаллических областей, не изменились при переходе от сухого к влажному образцу. Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать только изменения структуры, происходящие в направлении, перпендикулярном к молекулярным цепям.

В табл. 1 приведены параметры элементарной ячейки и размеры кристаллических областей сухого и влажного образцов. Из данных таблицы следует, что поглощение воды сопровождается изменением параметров a и c решетки и эффективного размера кристаллита l_{200} .

Изменения параметров под действием влаги не очень велики, а характер их изменения обычный для влажных ПКА [5]: межплоскостные расстояния между плоскостями водородных связей d_{002} уменьшаются, а в плоскостях водородных связей d_{200} увеличиваются. Такие изменения параметров, согласно литературным данным [4, 5], обусловлены внедрением в элементарную ячейку 1–2 молекул воды. Следует, однако, отметить, что в кристаллатах малых размеров, которые существуют в ПКА (табл. 1), можно ожидать изменения параметров решетки не только из-за сорбции воды кристаллическими областями, но и вследствие релаксации напряжений, возникающих в аморфных областях и передающихся на кристаллы. Возможность подобной деформации кристаллической решетки ПКА следует из данных по упругому одноосному нагружению исходного сухого волокна. Такое нагружение ($\varepsilon=6,4\%$) с последующей релаксацией цепей приводило к изменениям параметров решетки того же знака и масштаба, что и сорбция воды (табл. 1).

Изменения поперечных размеров кристаллических областей при поглощении полимером воды носят сложный характер. Так, например, поперечный размер кристаллитов l_{002} не меняется при переходе от сухого к влажному образцу, в то время как поперечный размер l_{200} увеличивается в тех же условиях (табл. 1). Измерения интегральной интенсивности указанных рефлексов с учетом дезориентации рефлексов в азимутальном направлении показали, что отмеченные выше изменения размеров кристаллитов

сопровождаются некоторым уменьшением объемной степени кристалличности (~8%). Степень кристалличности, определенная методом ДСК, также уменьшается на 8% при переходе от сухого к влажному образцу.

Полученные результаты позволяют предположить, что поглощение воды ПКА приводит к разрушению самых мелких кристаллитов. Это способствует уменьшению кристалличности и соответственно увеличению среднего размера оставшихся кристаллитов.

Еще одна особенность поглощения воды в ПКА следует из измеренных значений средних плотностей сухого ($1,142 \text{ г}/\text{см}^3$) и влажного ($1,147 \text{ г}/\text{см}^3$) образцов. Плотность влажных образцов превышает плотность сухих образцов, несмотря на то что плотность сухого полимера ($1,142 \text{ г}/\text{см}^3$) выше плотности воды ($1,000 \text{ г}/\text{см}^3$). Это означает, что сорбция воды в ПКА сопровождается заполнением водой микропустот, расположенных в полимерной матрице, о чем также свидетельствует заметное уменьшение диффузной составляющей на кривой малоуглового рассеяния влажного образца по сравнению с сухим. Можно предположить, что подобные микропустоты сконцентрированы в аморфных областях, так как сорбция и десорбция воды в ПКА происходит относительно быстро.

Дополнительная информация о влиянии сорбированной воды на структуру ориентированных волокон ПКА была получена методом малоуглового рентгеновского рассеяния. На малоугловых фоторентгенограммах ориентированного волокна ПКА наблюдается меридиональный рефлекс в виде «четырехточки» и диффузное рассеяние в экваториальном направлении. К сожалению, вопрос о происхождении четырехточечного малоуглового рефлекса неоднозначен: он может возникать как вследствие рассеяния на системе кристаллитов со склоненными торцевыми гранями [7], так и на фибрillах с «пучностями» [8]. Этот вопрос требует дополнительного подробного изучения и в данной работе рассматриваться не будет.

Интенсивность малоуглового рефлекса, его форма и положение не изменяются при переходе от сухого к влажному образцу. Дополнительную информацию о влиянии влаги на структуру ПКА можно получить, используя измерение интенсивности малоуглового рефлекса и его положения при упругом нагружении, что дает возможность определить величину микродеформации образца ε_L по изменению большого периода L . Обнаружено, что в сухом исходном ПКА ε_L совпадает с макродеформацией волокна вплоть до $\varepsilon=6,4\%$. Следовательно, в этом случае деформация волокна носит однородный характер и целиком обусловлена деформацией микрофибрill. Для влажного ПКА микродеформация значительно меньше макродеформации волокна ($\varepsilon_L=1,8\%$ при $\varepsilon=8,3\%$), что свидетельствует об обратимом перемещении микрофибрill. Влияние влаги на деформируемость ориентированного волокна носит обратимый характер: высущенный влажный образец показывает такую же зависимость ε_L от ε , как и сухой образец.

Принимая во внимание неизменность малоугловых дифрактограмм в сухом и влажном образцах, а также различное поведение зависимости ε_L от ε для этих образцов, можно прийти к заключению, что сорбция воды в ПКА локализована главным образом в аморфных межфибрillлярных областях. В этом случае можно достаточно непротиворечиво объяснить всю совокупность результатов, полученных рентгенографическим методом и измерением плотности. Следствием из сделанного предположения являлся вывод о том, что влагоемкость ориентированного ПКА можно понизить, увеличивая степень кристалличности [9–11]. Это должно приводить к меньшему падению модуля упругости ориентированного сухого ПКА во влажной среде.

Традиционным способом повышения степени кристалличности полимеров является отжиг. В данной работе для существенного повышения степени кристалличности использовали отжиг в условиях высокого гидростатического давления (рис. 1). Результаты, характеризующие обработанные таким образом ориентированные волокна, представлены в табл. 2. Данные таблицы показывают, что значительного увеличения модуля упру-

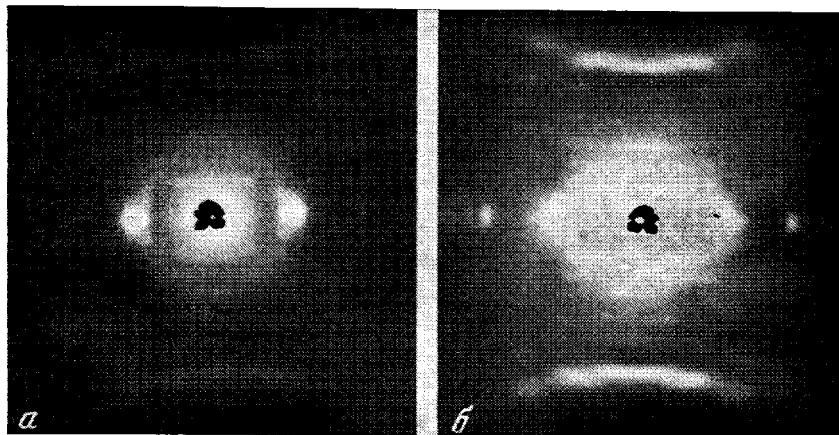


Рис. 1. Фоторентгенограммы исходного волокна ПВА (а) и отожженного под давлением 0,55 ГПа при 562 К в течение 1 ч (б)

гости волокна и снижения его влагоемкости действительно можно добиться посредством увеличения степени кристалличности волокна в процессе отжига.

Характерной особенностью отожженных образцов является увеличение размеров кристаллитов и уменьшение продольного размера внутрифибрillлярных аморфных областей.

Совокупность полученных результатов доказывает, что поглощение влаги в ориентированных волокнах ПВА происходит главным образом в аморфных областях полимера. Найдено, что значительное увеличение степени кристалличности волокон ПВА после отжига под высоким давлением с 43 до 75% приводит к заметному повышению модуля упругости исходного сухого волокна с 7,1 до 15,3 ГПа. Отожженное волокно характеризуется меньшим значением влагопоглощения (1,8%) и большим значением модуля упругости во влажной среде (8,0 ГПа) по сравнению с исходным неотожженным волокном (7% и 1,2 ГПа соответственно). Однако данный способ снижения влагопоглощения волокна ПВА и стабилизация его модуля упругости во влажной среде приводят к падению разрывной прочности отожженных волокон ($\sigma_p=0,23$ ГПа) по сравнению с прочностью исходного волокна ($\sigma_p=0,95$ ГПа).

Со структурной точки зрения эти результаты можно объяснить следующим образом. В процессе рекристаллизации при отжиге под высоким давлением часть проходных молекул из аморфных областей переходит в кристаллиты. Общее количество проходных молекул в аморфных областях

Таблица 2

Структурные, физико-механические и теплофизические характеристики волокон ПВА, отожженных под давлением 0,55 ГПа при 562 К

Продолжительность отжига, ч	E_C	E_V	l_{200}	l_{0140}	l_{002}	L	l_{am}	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$K_{\Delta H}$, %	$\bar{\rho}$, г/см ³
	ГПа		нм	нм	нм	нм	нм			
0	7,1	1,2	6,4	5,4	3,6	9,0	3,6	81	43	1,142
1	11,2	5,4	6,9	7,3	6,0	8,8	1,5	131	69	1,170
5	11,5	6,8	8,2	7,4	7,1	9,1	1,6	134	71	1,170
10	15,3	8,0	7,3	7,6	6,8	8,9	1,3	142	75	1,170
Ошибка измерения, % (\pm)	6	6	5	5	5	5	5	6	6	0,2

Примечание. E_C и E_V — модули упругости сухого и влажного образцов соответственно; L — большой период; l_{200} , l_{0140} и l_{002} — эффективные размеры кристаллитов; $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления; $K_{\Delta H}$ — степень кристалличности по ДСК; $\bar{\rho}$ — средняя плотность; l_{am} — размер аморфной области, равный $L - l_{0140}$.

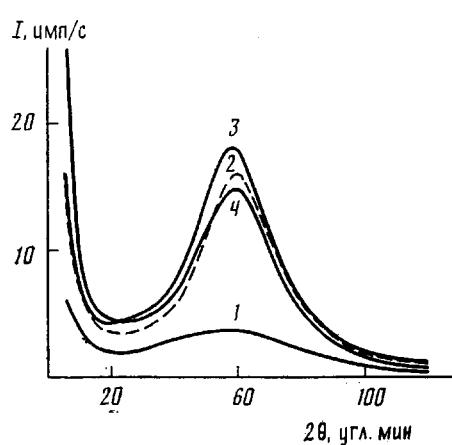


Рис. 2

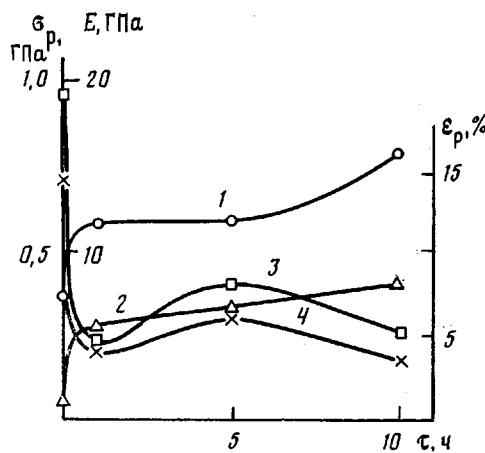


Рис. 3

Рис. 2. Изменение интенсивности меридионального малоуглового рефлекса в волокнах ПКА, отожженных под давлением 0,55 ГПа при 562 К и продолжительности отжига 0 (1), 1 (2), 5 (3) и 10 ч (4)

Рис. 3. Зависимости модуля упругости сухого (1) и влажного (2) волокон ПКА, разрывной прочности (3) и разрывного удлинения (4) от продолжительности отжига t волокон ПКА под давлением 0,55 ГПа при 562 К

уменьшается, что подтверждается ростом интенсивности малоуглового рефлекса (рис. 2). Поэтому прочность волокон падает, а при разрыве наблюдается их фибрillизация. Увеличение интенсивности малоуглового рефлекса нельзя объяснить деструкцией макромолекул при отжиге. Об этом свидетельствует малое изменение характеристической вязкости полимера, измеренной в серной кислоте при 293 К, которая в исходном волокне составляла 3,07, а в отожженном 2,94. Оставшиеся проходные молекулы имеют выпрямленную конформацию [12] вследствие уменьшения продольного размера внутрифибрillлярных аморфных областей и кристаллизации макромолекул в межфибрillлярных. Повышение степени кристалличности образцов и образование во внутрифибрillлярных аморфных областях участков молекул в транс-конформациях приводит к увеличению модуля упругости и снижению разрывного удлинения (рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
- Зубов Ю. А., Константинопольская М. Б., Селихова В. И., Коробко А. П., Сокольский В. А., Трифонов А. С., Крюков А. В., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. 1971. Т. 13. № 5. С. 1078.
- Rüff R., Šebenda J. // Polymer Sci. C. 1967. № 16. Р. 79.
- Гойхман А. Г., Соломко В. П. // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1983. Т. 18. С. 92.
- Hinrichsen G. // Colloid Polymer Sci. 1978. V. 256. № 1. Р. 9.
- Holmes D. R., Bunn C., Smith D. J. // J. Polymer Sci. 1955. V. 17. № 84. Р. 159.
- Герасимов В. И. Дис ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1979.
- Гинзбург Б. М. Дис ... докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1979.
- Кестельман Н. Я. // Термическая обработка полимерных материалов в машиностроении. М., 1968.
- Кестельман В. Н. // Физические методы модификации полимерных материалов. М., 1980.
- Нелсон У. Е. // Технология пластмасс на основе полиамидов. М., 1979.
- Пахомов П. М., Шаблыгин М. В., Чеголя А. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2327.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
8.01.88

**L. A. Ozerina, I. O. Kuchkina, A. N. Ozerin, Ye. A. Sinevich,
M. B. Konstantinopol'skaya, V. A. Aulov, Yu. A. Zubov,
N. F. Bakeev**

**ON STABILIZATION OF MODULUS OF ELASTICITY
OF ORIENTED POLYAMIDE FIBERS IN THE WET MEDIUM**

S u m m a r y

Moisture absorption in oriented PA fibers proceeds mainly in amorphous regions of a polymer. The essential increase of crystallinity (from 43 to 75%) of PA fibers after annealing under high pressure results in enhancing of modulus of elasticity of the initial dry fiber (from 7.1 to 15.3 GPa). The annealed fiber is characterized by the lower value of moisture absorption (1.8%) and higher value of the modulus of elasticity in the wet medium (8.0 GPa) comparing with initial non annealed fiber (7% and 1.2 GPa correspondently).