

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА СВОЙСТВА ЗОННО И НЕЗОННО ОТОЖЖЕННЫХ ФИЛАМЕНТОВ ИЗ ПОЛИАМИДА 6

© 1995 г. М. Евстатиев, М. Саркисова

Университет им. Клиmenta Охридского, София, Болгария

Поступила в редакцию 01.02.94 г.

Исследованы изменения в структуре и свойствах высокоориентированных филаментов из полиамида 6, которые были дополнительно отожжены зонным методом или отожжены незонно (с фиксированными концами в вакууме). При помощи малоуглового и широкоуглового рентгеновского рассеяния, дифференциальной сканирующей калориметрии и измерения коэффициента двойного лучепреломления и плотности установлено, что существенная разница в структуре кристаллических областей (объемное количество, размер и совершенство кристаллитов) зонно и незонно отожженных образцов не существует. Показано, однако, что зонно отожженные образцы характеризуются более ярко выраженной структурой основных структурных элементов (кристаллических и аморфных областей), лучшей ориентацией и большим числом макроцепей, находящихся под напряжением в аморфной фазе по сравнению с незонно отожженными образцами. Эти различия в общей надмолекулярной организации двух типов термического воздействия влияют и на их механические свойства – они более высокие для зонно отожженных филаментов.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что улучшение механических и эксплуатационных свойств полимеров достигается и путем изменения их структуры. Очень часто это осуществляется при помощи механического и(или) температурного воздействия (холодная или горячая вытяжка, зонное вытягивание и отжиг, высокоскоростное вытягивание и отжиг, экструзия и т.д.) [1 - 8]. В процессе вытяжки изотропная структура переходит в анизотропную (высокоориентированную). Степень вытягивания, а также упорядоченность цепей в аксиальном направлении зависит от структуры исходного материала – вполне аморфного, частично или максимально кристаллического.

Установлено, что самое благоприятное для оптимальной ориентации первоначальное состояние при полиолефинах – это максимально высокая степень кристалличности [1, 4]. С другой стороны, как недавно было показано [10], необходимое условие для получения высокой степени вытяжки ($\lambda = 8 - 15$) для кристаллизующих поликонденсатов (полиэфиров и полиамидов) – это наличие многих, но сравнительно мелких и несовершенных кристаллитов в исходном полимере [9 - 11].

Дополнительное термическое воздействие на высокоориентированные системы связано с параллельно протекающими и взаимоконкурирующими релаксационными и кристаллизационными процессами. Дезориентация протекает в основном в аморфной фазе и более ярко выражена при от-

жиге образцов со свободными концами, нежели при отжиге образцов с фиксированными концами.

Когда параллельно с термическим воздействием применяется и механическое поле, релаксационные процессы будут воспрепятствованы. Это со своей стороны привело бы к сохранению и даже увеличению количества проходных цепей, находящихся под напряжением, а также и к улучшению общей ориентации.

Цель настоящего исследования – проверка этих предположений, а также исследование влияния формирующейся структуры на механические свойства филаментов из полиамида 6.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали промышленный полиамид 6 типа "Видлон" в виде филамента с молекулярной массой порядка 20000. Экструдированием и последующим быстрым охлаждением в ледяной воде получали частично кристаллические (согласно рентгеноструктурному определению) филаменты (диаметром 0.18 мм). После этого филаменты подвергали двустадийному вытягиванию при комнатной температуре до $\lambda = 5.5$ со скоростью 50 мм/мин. Последующей обработкой теплым воздухом (около 60°C) были устранены высокие внутренние напряжения в вытянутых образцах. После этого образцы вытягивали до суммарной степени вытяжки $\lambda = 8$ со скоростью 10 мм/мин и снова обрабатывали теплым воздухом в продолжении 1 - 1.5 мин для полного устранения напряжений. Таким образом получали образец 0 (диаметром 0.074 мм), (табл. 1), который характе-

Таблица 1. Условия изготовления образцов

Образец	Приложенное напряжение, МПа	Температура отжига, °C	Число обходов нагревателя	Удлинение после зонного отжига, %
0	Холодновытянутый образец ($\lambda = 8$)			
А	10	120	2	9
	10	130	4	
	10	140	5	
Б	15	120	2	12
	15	130	4	
	15	140	5	
В	10	120	2	16
	15	130	4	
	20	140	5	
Г	Изготовлена из образца 0 последующим отжигом с фиксированными концами при $T = 180^\circ\text{C}$ в течение 1 ч			

Таблица 2. Результаты рентгенографических и калориметрических исследований и определения коэффициента двойного лучепреломления Δn для холодновытянутого (0), зонно отожженного (А, Б и В) и отожженного с фиксированными концами (Г) волокна из ПА 6

Образец	$T_{\text{пп.}}$, °C	W_c (ДСК)	$W_c(\rho)$	D_{200} , Å	L , Å	Δn
0	221	0.24	0.42	<30	—	0.048
А	228	0.27	0.40	49	97	0.065
Б	229	0.26	0.41	52	96	0.068
В	228	0.27	0.41	50	104	0.071
Г	225	0.26	0.44	46	74	0.052

ризуется высокой степенью кристалличности ($W_c(\rho) = 0.42$).

Зонный отжиг предварительно холодновытянутых образцов осуществляли с помощью электрического обогревателя, помещенного в стеклянную трубу (диаметром порядка 3 мм) и закрепленного горизонтально на движущейся траверсе машины "Цвик 1464".

Изменением температуры, напряжения и числа обходов обогревателя по оси филамента получили три серии образцов А, Б и В. Установлено, что в процессе зонного отжига в зависимости от примененного напряжения образцы дополнительно деформируются от 9 до 16%. Путем изотермического отжига с фиксированными концами в вакууме при 180°C получили образец Г (табл. 1).

Структурные изменения в образцах на разных этапах их подготовки устанавливали при помощи широкоуглового и малоуглового рентгеновского рассеяния с использованием для этой цели рент-

генодифракционного аппарата "Кристаллофлекс" фирмы "Сименс", снабженного камерой Кратки и фильтруемого никелем излучения. Размеры кристаллитов вычисляли, используя уравнение Шерера [12]. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния определяли значения большого периода L при помощи уравнения Брэга [12].

Калориметрические исследования проводили при помощи дифференциального сканирующего калориметра типа ТА 3000 фирмы "Метлер" (Швейцария) в инертной среде и при скорости нагревания 20 град/мин. На основе полученных термограмм и значений теплоты плавления полностью кристаллического полимера $\Delta H^\circ = 230 \text{ кДж/кг}$ вычисляли объемную долю кристаллитов $W_c(\text{ДСК})$ [13].

Механические испытания проводили на динамометре модели 1464 фирмы "Цвик" при комнатной температуре. Для определения модуля упругости E использовали инкрементальный экстензиометр с чувствительностью 0.002 мм.

Плотность образцов определяли флотационным методом с использованием смеси тетрахлорметана и *n*-гептана. Весовую долю кристаллитов $W_c(\rho)$ вычисляли по экспериментально определенной плотности, используя значения $\rho_c = 1.225 \text{ кг/м}^3$; $\rho_a = 1.084 \text{ кг/м}^3$ [14].

Значения коэффициента двойного лучепреломления Δn определяли с помощью поляризационного микроскопа типа "Перовал-Интерфако" ("Carl-Zeiss", Иена), снабженного поляризационным детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Структура

В табл. 2 показаны некоторые структурные параметры всех образцов, полученных с помощью ДСК, широкоуглового и малоуглового рентгеновского рассеяния, определения плотности и коэффициента двойного лучепреломления. Видно, что не существует значительной разницы в значениях степени кристалличности W_c (ДСК) для холодновытянутого (0) и дополнительно зонно отожженных (А, Б, В) или отожженного с фиксированными концами (Г) образцов. Известно, что в процессе сканирования в калориметре происходят изменения в кристаллической структуре (частичное плавление, рекристаллизация и усовершенствование кристаллитов). Поэтому степень кристалличности была определена на основе результатов плотности $W_c(\rho)$. Как показано в табл. 2, значения $W_c(\rho)$ для всех образцов почти одинаковы. Следует заключить, что дополнительное зонное или незонное термическое воздействие на холодновытянутый образец не оказывает влияния на объемное и весовое количество кристаллической фазы.

На рис. 1 представлены широкоугловые трансмиссионные экваториальные дифрактограммы холодновытянутого и дополнительно зонно или незонно отожженных волокон из полиамида. Наличие незначительных рефлексов в образце 0 указывает, что в холодновытянутом образце существует значительное число мелких несовершенных кристаллитов. Обострение рефлексов, а также увеличение интенсивности зонно отожженных образцов (A и B) указывают на значительное усовершенствование и увеличение кристаллитов. Подтверждением этого результата являются экспериментальные данные для среднего размера кристаллитов D и температуры плавления $T_{\text{пл}}$ для образцов, которые представлены в табл. 2. Усовершенствование кристаллической структуры, но в меньшей степени (незначительная интенсивность широкоугловых дифрактограмм), наблюдается и у отожженных с фиксированными концами образцов (табл. 2, рис. 1).

Зонный отжиг влияет не только на кристаллическую структуру, но оказывает существенное влияние и на формирование общей надмолекулярной структуры образцов. На рис. 2, где представлены кривые малоуглового рентгеновского рассеяния, можно увидеть, что зонно отожженные образцы (A, B, V) характеризуются сравнительно ясно выраженным максимумом. В то же время холодновытянутый образец 0 не проявляет такого максимума, а образец Г, который отожжен с фиксированными концами, отличается очень слабо выраженным максимумом малоуглового рассеяния. Появление максимума является указанием о наличии в структуре периодичности, т.е. появляется большой период L . Из табл. 2 видно, что размеры больших периодов зонно отожженных образцов характеризуются на ~30% более высокими значениями по сравнению с незонно отожженными образцами. Из этих экспериментальных результатов можно сделать вывод, что зонно отожженные образцы характеризуются более дефинированными структурными элементами по сравнению с образцами 0 и Г. Эту закономерность мы наблюдали и при исследовании волокна из ПЭТФ, подвергнутого той же самой механической и термической обработке [9 - 11].

Другой экспериментальный результат, который очень хорошо показывает роль комбинированного механического и термического воздействия (зонный отжиг) на надмолекулярную организацию полимера – это значения степени ориентации Δn , которые представлены в табл. 2. Видно, что значения этой величины увеличиваются на ~30 - 50% для зонно отожженных и только на 8% для отожженных с фиксированными концами образцов по сравнению с исходным образцом 0.

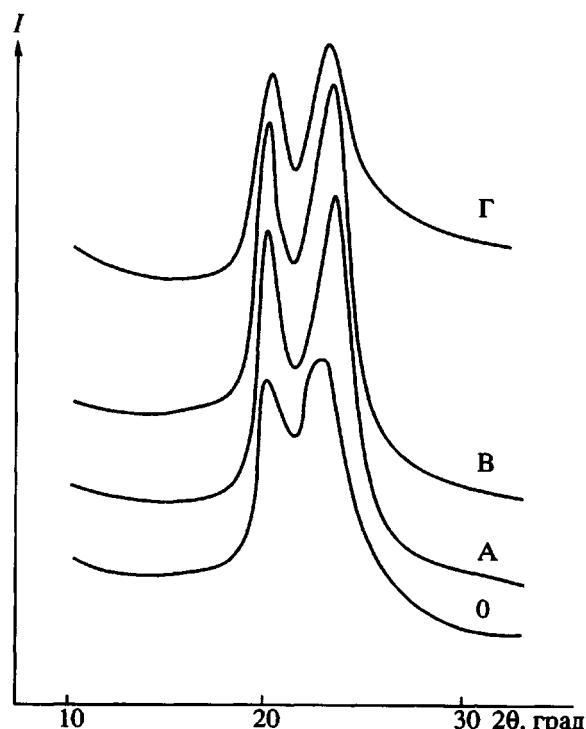


Рис. 1. Трансмиссионные экваториальные дифрактограммы широкоуглового рентгеновского рассеяния холодновытянутого (0) и дополнительно зонно (A, B) или незонно отожженных (Г) волокон из ПА 6.

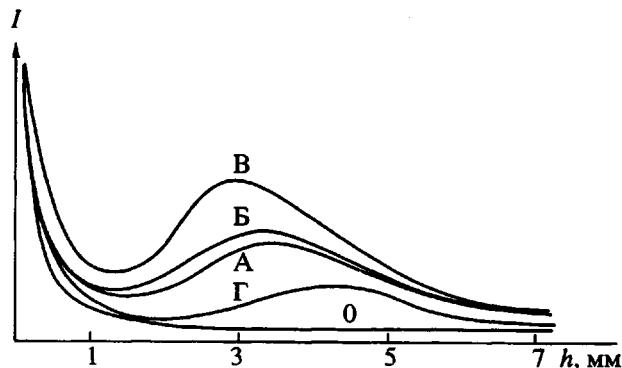


Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния холодновытянутого (0) и дополнительно зонно (A, B, V) или незонно отожженных (Г) волокон из ПА 6.

Механические свойства

В табл. 3 показаны результаты статических механических испытаний всех образцов. Видно, что холодновытянутый образец 0 характеризуется сравнительно высокими модулем упругости E и разрывной прочностью σ . После дополнительного комбинированного термического и механического воздействия (образцы А, Б и В) модуль

Таблица 3. Механические исследования холодновытянутого, зонно отожженного и отожженного с фиксированными концами волокна из ПА 6

Образец	σ , ГПа	E , ГПа	ϵ , %	E_a^* , ГПа	β^{**}
0	0.55	4.9	25.0	2.9	0.029
А	0.78	7.6	15.6	4.4	0.044
Б	0.91	8.1	14.7	4.7	0.049
В	0.89	8.7	14.0	4.9	0.053
Г	0.58	5.3	24.2	3.0	0.032

* $1/E = W_c/E_c + (1 - W_c)/E_a$ [15].

** $\beta = E/E_c$; $E_c = 165$ ГПа [16].

упругости повышается на 55 - 75%, а прочность - на 40 - 65%. В то же время деформируемость этих образцов понижается на ~ 60 - 80% по сравнению с исходным образцом 0. Из таблицы также видно, что образец Г характеризуется почти одинаковыми с образцом 0 значениями для E и σ , которые существенно ниже по сравнению с зонно отожженными образцами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из всех приведенных выше экспериментальных результатов видно, что существует прямая связь между надмолекулярной структурой и свойствами исследованных образцов. Например, возникающая в процессе холодной вытяжки высокоориентированная анизотропная структура (сравнительно высокая степень ориентации для образца 0 из табл. 2) придает высокие значения E и σ (табл. 3). Кроме того, благодаря плотности упаковки макроцепей, находящихся под напряжением, в этом образце возникает и большое число сравнительно мелких (меньше 30 Å) и дефектных кристаллитов (табл. 1, рис. 2, образец 0). Нужно отметить, что последние распределены хаотически в объеме образца и таким образом они выравнивают электронную плотность в аксиальном направлении. Отсутствие максимума малоуглового рентгеновского рассеяния является экспериментальным доказательством этого суждения (рис. 2).

Во время последующего зонного отжига происходит значительное увеличение и усовершенствование кристаллитов, а их объемная доля почти не изменяется (табл. 2, рис. 1, образцы А, Б, В).

Эти на первый взгляд противоположные результаты могут быть связаны с механизмом структурных изменений в процессе зонного отжига - частичное или полное разрушение (путем вытяжки) цепей до мелких кристаллитов и рекристаллизация до получения больших и совершенных кристаллитов. Кроме того, в результа-

те таких изменений возникает высокоориентированная микрофибрильная альтернирующая структура (табл. 2, рис. 1 и 2, образцы А, Б и В).

Отжиг с фиксированными концами помогает усовершенствованию надмолекулярной структуры. Появление, хоть и очень слабого, максимума на кривой малоуглового рассеяния, а также более четкие рефлексы широкоуглового рассеяния образца Г являются одним из экспериментальных доказательств этого. Низкая интенсивность кривой малоуглового рентгеновского рассеяния для образца Г по сравнению с образцами А, Б и В (рис. 2) предполагает меньшую разницу в плотностях кристаллических и аморфных областей ($\Delta\rho = \rho_c - \rho_a$) для незонно отожженного образца. Имея в виду, что объемное количество, средние размеры и, в известной степени, совершенство кристаллитов в образцах А, Б, В и Г (табл. 2, рис. 1) - соизмеримые величины, можно сделать вывод, что плотность аморфных областей зонно вытянутых образцов значительно ниже по сравнению с образцом Г при условии, что плотность кристаллитов одинакова во всех случаях. Эти различия, вероятно, объясняются разными механизмами структурных изменений двух типов термических воздействий, затрагивающих главным образом аморфные области.

Из табл. 1 видно, что зонный отжиг приводит к дополнительной деформации (9 - 16%) в зависимости от приложенного напряжения. Последняя возможна только в аморфных областях и связана с увеличением их линейных и объемных размеров, а также и с изменением (уменьшением) их плотности ρ_a . В незонно отожженном образце Г структурные изменения происходят без изменения размеров образцов и выражаются в увеличении и усовершенствовании кристаллитов путем дополнительной кристаллизации и вытеснения дефектов в аморфные области. Кроме того, независимо от большей продолжительности термического воздействия (1 ч и лишь несколько минут в случае зонно отожженных образцов) и более высокой температуры отжига (табл. 1) образец Г характеризуется нерегулярным распределением структурных элементов. Вид кривых малоуглового рентгеновского рассеяния данного образца подтверждает это суждение. Аналогичными были и результаты зонного отжига ПЭТФ [9 - 11].

На основании этих различий в механизме морфологических изменений можно сделать вывод, что механическое поле, которое действует на образцы, является важным структуроопределяющим фактором во время зонного отжига. Внешнее напряжение приводит к повышению молекулярной подвижности в узких областях (2 - 3 мм), находящихся в контакте с нагревателем. В табл. 1 и 2 показано, что рост напряжения ведет за собой повышение дополнительной деформации

(табл. 1) и большого периода (табл. 2) в направлении от образца А к образцу В. В том же направлении увеличивается и удельное количество цепей β , находящихся под напряжением в аморфных областях (табл. 3).

Сравнивая экспериментальные данные о размерах и объемном количестве кристаллитов в исследованных образцах (табл. 2) с механическими свойствами (табл. 3), можно отметить, что в действительности прямой зависимости между кристаллической структурой и свойствами не существует. Но она существует между механическими свойствами, с одной стороны, и значениями Δl и β , с другой: с увеличением последних величин модуль упругости и прочность возрастают, а способность к деформации уменьшается (табл. 2 и 3).

В заключение можно сделать вывод, что механические свойства зависят в основном от структуры аморфных областей и особенно от количества цепей, находящихся под напряжением в этих областях. Насыщение в процессе отжига аморфной фазы таким видом макроцепей естественно приводит к увеличению вклада данной фазы в формирование окончательных механических свойств образцов. Из табл. 3 видно, что E увеличивается одновременно с ростом модуля упругости аморфной области E_a и β . С другой стороны, приблизительно одинаковые величины Δl и β холодновытянутого 0 и отожженного с фиксированными концами образца Г, независимо от некоторой разницы в их надмолекулярной структуре, придают этим образцам почти одинаковые свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ultra High Modulus Polymers / Ed. by Cifferi A., Ward I.M. London: Appl. Sci. Publ., 1979.
2. Pakula T., Fischer E.W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1705.
3. Cappacio G., Crompton T.A., Ward I.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. P. 1641.
4. Peterlin A. // Coll. Polym. Sci. 1987. V. 265. P. 357.
5. Fischer L., Ruland W. // Coll. Polym. Sci. 1983. V. 201. P. 717.
6. Petermann J., Gohil R.M. // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. P. 2260.
7. Kunugi T., Suzuki A., Hashimoto M. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. P. 213.
8. Kunugi T., Suzuki A., Hashimoto M. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. P. 1951.
9. Fakirov S., Evstatiev M., Schultz J. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. P. 575.
10. Fakirov S., Evstatiev M. // Polymer. 1990. V. 31. P. 431.
11. Evstatiev M., Fakirov S., Apostolov A., Hristov H., Schultz J. // Polym. Eng. Sci. 1992. V. 32. P. 964.
12. Klug H., Alexander L. // X-Ray Sci. Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. P. 373.
13. Gogolevski S., Pennings A.I. // Polymer. 1977. V. 18. P. 654.
14. Roldan L.G., Kaufmann H. // J. Polym. Sci. B. 1963. P. 603.
15. Ward I.M. // Structure and Properties of Oriented Polymers. London: Appl. Sci. Publ., 1975. P. 278.
16. Peterlin A. // Ultra High Modulus Polymers / Ed. by Cifferi A., Ward I.M. London: Appl. Sci. Publ., 1979.

The Effect of Supermolecular Structure on the Properties of Zone and Non-Zone Annealed Filaments Based on Polyamide-6

M. Evstatiev and M. Sarkisova

Kliment Okhridskii University, Sofia, Bulgaria

Abstract – Structural changes and properties of highly oriented filaments based on polyamide-6, which were subjected to zone and non-zone annealing (with fixed ends in vacuum), were studied. Experimental evidence obtained by small-angle and wide-angle X-ray scattering, DSC data, as well as birefringence and density measurements revealed that zone and non-zone annealed samples showed no marked difference between the structure of crystalline regions (volume fraction, crystallite sizes and perfection). However, as compared with non-zone annealed samples, zone annealed samples were characterized by more distinct structure of basic structural elements (crystalline and amorphous regions), higher orientation, and an increased concentration of taut macrochains in amorphous regions. This difference in supermolecular organization of the two types of the annealed samples was shown to have a strong effect on mechanical characteristics: zone annealed samples were characterized by improved mechanical properties.