

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1966

Том VIII

№ 7

УДК 678.01:53

О КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ  
НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И УСТОЙЧИВОСТЬЮ  
ПО ОТНОШЕНИЮ К ДВОЙНЫМ ИЗГИБАМ

*Б. М. Гинзбург, А. Я. Сорокин*

В ряде работ [1—3] развиваются представления, согласно которым надмолекулярная организация ориентированных полукристаллических полимеров представляет собой периодическое чередование кристаллитов и аморфных участков. Предполагается, что кристаллиты имеют пластинчато-складчатую структуру, а аморфные участки образованы в основном «проходными» цепями, сочленяющими смежные кристаллиты.

Относительное число «проходных» цепей  $N_n$ , а также их ориентация определяют прочность полимера; если  $N_n$  приближается к единице и взаимное расположение цепей близко к параллельному, то прочность может достигать весьма высоких величин [4]; большие периоды при этом исчезают. Однако гибкость, т. е. способность подобных структур к высококоэластическим деформациям при изгибе, весьма низка, они становятся хрупкими.

В предположении, что гибкость должна снижаться с увеличением  $N_n$ , повышением степени ориентации «проходных» цепей и, возможно, с увеличением доли кристаллита  $d_c$  в большом периоде, мы определяли число двойных изгибов до разрушения ( $N_g$ ) для ряда волокон из поливинилового спирта (ПВС) с различной степенью термопластификационной вытяжки. Число  $N_g$  определяли при комнатных условиях на приборе для длительных испытаний на изгиб ДП-5/3 (VEB, Werkstoffprüfmaschinen, Leipzig) с угловой амплитудой качающихся зажимов  $120^\circ$  и частотой 100 циклов в минуту. Принималось, что прочность обусловлена некоторым эффективным числом одновременно действующих в поперечном сечении «проходных» цепей, поэтому опыты проводились не при одинаковом напряжении, а при одинаковой доле разрывного усилия, равной 10%. Для волокон различной степени вытяжки это должно было обеспечить эквивалентность усилия, приходящегося на одну эффективную (работающую) цепь поперечного сечения. Результаты опытов для трех серий волокон представлены на рис. 1, а и рис. 2. (Следует отметить, что время жизни образцов тех же волокон, подверженных воздействию таких же растягивающих нагрузок, но без изгибаия, оказалось более чем на порядок выше.)

Есть основания полагать, что при термопластификационной вытяжке происходит увеличение  $d_c$  [5] и  $N_n$ , а также повышение степени ориентации «проходных» цепей, т. е. выравнивание структуры вдоль оси волокна. Схематически это изображено на рис. 3. Каждый из указанных факторов в отдельности, а также любое их сочетание должны приводить к увеличению прочности и падению гибкости. (Возможно, что продольное увеличение размеров кристаллитов может и не вызывать упрочнения.)

Выравнивание структуры вдоль оси волокон подтверждается исследованием дифракции рентгеновских лучей под малыми углами (методика описана в [6]), проведенным на тех же волокнах и показывающим уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса с вытяжкой (рис. 1, б). Об

увеличении степени ориентации «проходных» цепей судили по возрастанию степени ориентации кристаллитов, определявшейся рентгено-графически [7, 8], а также по напряжениям, возникающим в волокнах при изометрическом набухании в воде комнатной температуры. Эти напряжения характеризуют ориентацию только аморфной части образцов

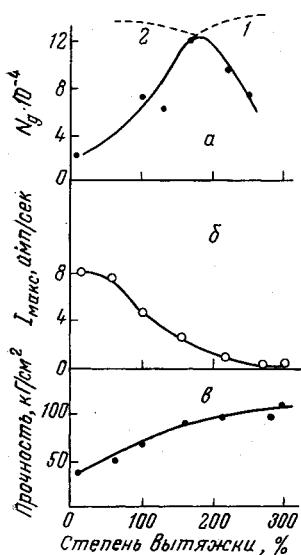


Рис. 1

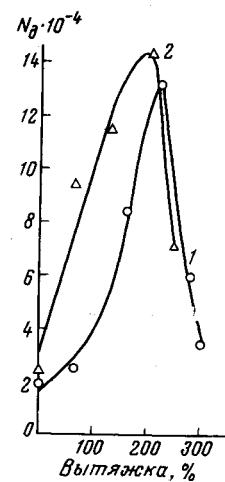


Рис. 2

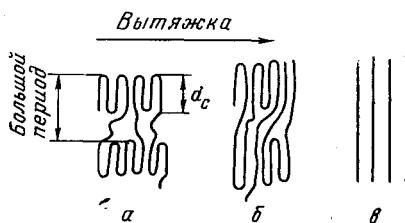


Рис. 3

Рис. 1. Результаты испытаний ПВС-волокна (концентрация прядильного раствора 18%; фильтрная вытяжка — 50%; термовытяжка на воздухе при 235°)

По оси абсцисс — степень вытяжки; по оси ординат: а — число двойных изгибов до разрушения (1 — прочность, 2 — гибкость); каждая точка соответствует среднему арифметическому 20—30 испытаний (с вероятностью 0,9 ошибки не превышают 30%); б — интенсивность в максимуме малоуглового рефлекса рентгеновских лучей (СиК-излучение, Ni-фильтр); в — разрывная прочность при комнатной температуре

Рис. 2. То же, что на рис. 1, а:

1 — концентрация прядильного раствора 18%, фильтрная вытяжка — 50%, термовытяжка в парах воды при 200°; 2 — концентрация прядильного раствора 13%, фильтрная вытяжка + 50%, термовытяжка на воздухе при 235°

Рис. 3. Схематическое изображение структурных (а, б) различий в кристаллизующихся полимерных волокнах с различной степенью термоуплотнительной вытяжки; в — предельный случай прочной, но хрупкой структуры

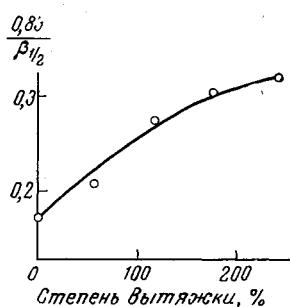


Рис. 4

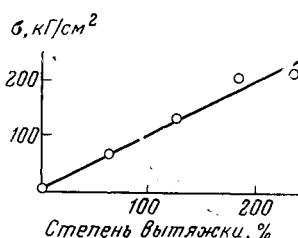


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость ориентации кристаллитов от степени вытяжки волокна.  $\beta_{1/2}$  — полуширина азимутального распределения интенсивности рефлекса (101) [8]

Рис. 5. Зависимость напряжения, возникающего в волокне при изометрическом набухании в воде комнатной температуры, от степени вытяжки

и по величине тем больше, чем лучше ориентация. Для серии волокон, результаты исследования которой представлены на рис. 1, зависимость степени ориентации кристаллитов и аморфных участков от величины термопластификационной вытяжки изображена на рис. 4, 5. Для остальных серий волокон эта зависимость аналогична.

Определение  $N_g$  представляет собой комбинацию двух типов испытаний: на прочность и на гибкость. Конкуренция роста прочности и падения гибкости при увеличении вытяжки объясняет появление максимума на рис. 1, *a* и 2. Полученные результаты, по-видимому, открывают еще одну возможность для объективной оценки оптимальной, с точки зрения гибкостно-прочностных свойств, надмолекулярной организации полимеров.

Авторы благодарят С. Я. Френкеля за ценные замечания и проявленный интерес к работе.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18 VI 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Bonart, R. Hosemann, Makromolek. Chem., **39**, 105, 1960.
2. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 2857, 1962.
3. С. Н. Журков, А. И. Слудкер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, **153**, 303, 1963.
4. А. И. Слудкер, А. Е. Громов, В. Ф. Пшежецкий, Физика твердого тела, **6**, 456, 1964.
5. T. Mochizuki, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **81**, 39, 1960.
6. С. Я. Френкель, Л. В. Кухарева, Б. М. Гинзбург, К. А. Гаспарян, В. И. Воробьев, Биофизика, **10**, 735, 1965.
7. Б. М. Гинзбург, А. Я. Сорокин, С. Я. Френкель. Физика твердого тела, **8**, 647, 1966.
8. Г. Н. Афанасьева, Л. А. Вольф, А. И. Мес, А. И. Слудкер, С. Я. Френкель, Ж. прикл. химии, **36**, 1587, 1963.

---

#### TO THE CORRELATION BETWEEN SUPERMOLECULAR STRUCTURE AND RESISTANCE TO DOUBLE BONDS

*B. M. Ginsburg, A. Ya. Sorokin*

#### S u m m a r y

With increase of extention degree of PVA fibers there occure uniformity of structures along the fiber axis. Superposition of proposed flexibility drop (ability to high elastic deformations at bending) and observed strength rise brings about maximum on curves: number of double bends under stress — extention degree.