УДК 678.674:678.01:53

ОРИЕНТАЦИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВОЛОКОН ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

И. И. Новак, В. А. Сучков, Е. А. Иванова

Характерным свойством полимеров является способность к ориентации под действием внешнего напряжения. При наличии больших внешних напряжений молекулы полимера, утрачивая свою наиболее вероятную свернутую конформацию, переходят в более или менее выпрямленное состояние, что увеличивает тенденцию к кристаллизации. Возрастающая тенденция к кристаллизации хорошо демонстрируется в известных опытах с натуральным каучуком и полиизобутиленом, которые чрезвычайно медленно кристаллизуются в отсутствие внешнего напряжения, но быстро и легко при растяжении. Аналогичные явления были обнаружены и в капроне [1].

В данной работе методом ИК-спектроскопии и дилатометрии изучено влияние ориентационной вытяжки на изменение содержания кристаллической части в волокнах полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

Как известно, содержание кристаллической части $\varkappa$ в предположении о двухкомпонентном строении полимера определяется как:

$$\varkappa = \frac{v_а - v}{v_а - v_к}, \tag{1}$$

где $v_а$, $v_к$ и v — удельные объемы аморфной части, кристаллической и исследуемого образца соответственно.

Величину v и экстинкции полос поглощения определяли способом, описанным нами в работе [2], с использованием той же самой аппаратуры. Оптические плотности D полос поглощения ИК-спектров, снятых в поляризованном свете *, рассчитывали по формуле [4, 5]:

$$D = \frac{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}{3}. \tag{2}$$

Экспериментально были найдены зависимости экстинкции D/d (где d — диаметр волокна, *см*) «кристаллических» (437 и 1343 *см*$^{-1}$) и «аморфных» полос поглощения (502 *см*$^{-1}$) [3] от удельного объема v для волокон, вытянутых при различных термических условиях.

На рис. 1 представлены зависимости экстинкции «кристаллических» и «аморфных» полос поглощения от удельного объема v. Оказалось, что экспериментальные точки, соответствующие ориентированным образцам, удовлетворительно укладываются на те же прямые, которые были получены нами ранее для неориентированных образцов [2]. Это является подтверждением справедливости сделанных нами выводов о чувствительности полос 437 и 1343 *см*$^{-1}$ к содержанию только кристаллической части, а полосы 502 *см*$^{-1}$ — только к содержанию аморфной части и позволяет также пользоваться выведенными соотношениями [2] для определения содержания кристаллической части по экстинкциям этих полос как для неориентированных, так и для ориентированных образцов ПЭТФ. Метод определения содержания кристаллической части по ИК-спектрам поглощения был применен нами для изучения влияния ориентационной вытяжки на $\varkappa$ волокон ПЭТФ, которая определялась по поглощению в максимумах указанных полос.

На рис. 2 представлены зависимости $\varkappa$ от удлинения λ, равного отношению длины вытянутого образца l к длине исходного l_0. Из рисунка вид-

* Значения оптических плотностей полос поглощения в поляризованном свете $D_{\parallel}$ и $D_{\perp}$, измеренные соответственно при направлениях электрических векторов параллельно $E_{\parallel}$ и перпендикулярно $E_{\perp}$ щели спектрометра, исправляли на сходимость пучка света в микроприставке аналогично работе [3].

но, что характер полученных кривых зависит от начальной кристалличности $\varkappa_0$, которая в результате термической обработки может меняться от 22 до 57%.

Если $\varkappa_0 = 22\%$, то содержание кристаллической части при вытяжке увеличивается. Увеличение $\varkappa$ связано с влиянием ориентации, а не температуры, поскольку вытяжку производили при $T_{вып} = T_c$. Время вытяжки 1—3 мин., и поэтому, согласно [6], изменение кристалличности за счет влияния температуры ничтожно. Это подтверждается также нашими непосредственными наблюдениями, в кото-

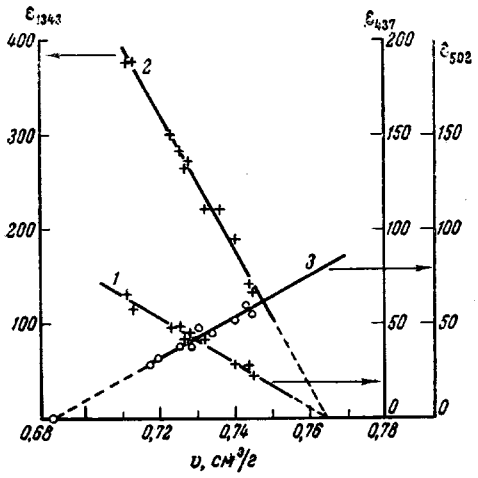

Рис. 1

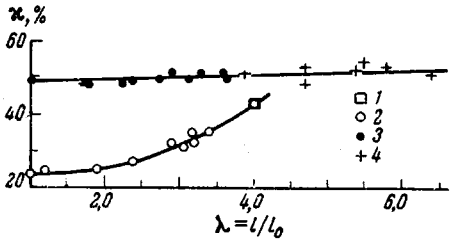

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость поглощения в максимуме от удельного объема для полосы:

1 — 437; *2* — 1343 и *3* — 502 *см*$^{-1}$

На оси абсцисс светлый кружок не нужен; от 0,68 второе деление следует читать 0,70; между 0,70 и 0,72 — разрыв

Рис. 2. Зависимость содержания кристаллической части $\varkappa$ от относительного удлинения λ при температуре вытяжки:

1 — 20; *2* — 75; *3* — 100° с предварительным отжигом при 120°; *4* — двухступенчатая вытяжка

рых было установлено постоянство $\varkappa$ в исходном и отожженных неориентированных образцах при температуре 75° в течение различного времени вплоть до 10 мин.

Если повысить начальное содержание кристаллической части до 50% (путем отжига при 120° в течение 15 мин.), то, как видно из рис. 2, ориентационные процессы при вытяжке не приводят к значительным изменениям $\varkappa$, хотя имеется весьма слабая тенденция к возрастанию последней.

Нами было проведено также исследование образцов, подвергнутых двухступенчатой вытяжке: сначала при 20° до $\lambda = 4{,}0$ *, затем при 130° до $\lambda = 3{,}9$—$6{,}4$. Увеличение кристалличности на второй стадии вытяжки от 43 до 51—52% вполне объяснимо лишь влиянием высокой температуры, а не ориентационными процессами, так как образец, релаксированный до $\lambda = 3{,}9$, равно как и растянутые вплоть до $\lambda = 6{,}4$, имеют равные изменения в содержании кристаллической части.

Отжиг образцов как ориентированных, так и неориентированных при 180° повышает $\varkappa$ до 57%.

Авторы приносят сердечную благодарность С. Н. Журкову за проявленный интерес к работе и плодотворные дискуссии.

Выводы

1. Подтверждено, что в ИК-спектрах волокон полиэтилентерефталата (ПЭТФ) полосы 437 и 1343 *см*$^{-1}$ являются «кристаллическими», а полоса 502 *см*$^{-1}$ — «аморфной».

* При температуре 20° образец тянется с шейкой, поэтому можно получить лишь $\lambda = 4{,}0$.

2. Методом ИК-спектроскопии определено содержание кристаллической части в ориентированных волокнах ПТЭФ, изменяющееся в зависимости от степени вытяжки от 22 до 52%.

3. При ориентации закаленных волокон с низким исходным содержанием кристаллической части ($\varkappa_0 = 22\%$) последняя увеличивается с 22 до 52%. Вытяжка отожженных волокон с высокой кристалличностью не приводит к изменению последней.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
25 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Новак, В. И. Веттегрень, Высокомолек. соед., 7, 1027, 1965.
2. И. И. Новак, В. А. Сучков, Е. А. Иванова, Высокомолек. соед., А9, 2742, 1967.
3. И. И. Новак, В. И. Веттегрень, Высокомолек. соед., 6, 706, 1964.
4. A. Keller, J. Sandeman, J. Polymer. Sci., 19, 401, 1956.
5. М. В. Волькенштейн, В. Н. Никитин, Б. З. Волчок, Ж. техн. физ., 25, 2486, 1955.
6. W. H. Cobbs, R. L. Burton, J. Polymer Sci., 10, 275, 1953.

УДК 678.745:678.01:53

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИ-N-ИЗОБУТИЛМАЛЕИНИМИДА

М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Г. Н. Ларина

При изучении оптических свойств некоторых N-замещенных полиимидов малеиновой кислоты [1] нами было обнаружено, что поли-N-изобутилмалеинимид (ПБМИ) способен к кристаллизации.

Настоящее сообщение содержит некоторые результаты исследования образования надмолекулярных структур ПБМИ с помощью поляризационного микроскопа.

Образцы приготовляли в виде пленок толщиной 200—300 *мк*, отлитых на ртути из растворов в хлороформе. Высушенные пленки непластифицированного полимера имели значительную оптическую неоднородность в поляризованном свете, что могло косвенно свидетельствовать о наличии в них кристаллической фазы. Однако ее содержание было весьма незначительным и не обнаруживалось рентгеноструктурным анализом.

Процесс кристаллизации ПБМИ значительно облегчался при его пластификации, которая приводила к возникновению в пленках оптически анизотропных надмолекулярных структур, легко наблюдаемых в поляризационном микроскопе.

Пластификацию полимера и его кристаллизацию проводили при комнатной температуре ($\sim 20°$). В качестве пластификаторов использовали дибутилсебацинат (ДБС) и дибутилфталат (ДБФ), обладающие хорошим сродством к данному полиимиду. Пластификаторы вводили в различных концентрациях *c* (по объему) в растворы ПБМИ в хлороформе, из которых затем приготовляли пленки.

На рисунке изображены оптические микрофотографии в плоскополяризованном свете при скрещенных николях кристаллических структур, образующихся в пленках ПБМИ в присутствии ДБС при 20°. Характер структур зависит от концентрации пластификатора в пленке. При $c \simeq 30—40\%$ образуются мелкие веретенообразные монокристаллы, оптические оси которых совпадают с геометрическими (рисунок, *а*). Увеличение *c* препятствует дальнейшему росту монокристаллов, но способствует их агрегации в более сложные структуры сферолитного типа (рисунок, *б*). Последние по-