

костное расстояние первого рефлекса на нулевой слоевой 4,95 Å. Такое расположение первых рефлексов говорит о том, что ось С не перпендикулярна экваториальной плоскости. Три близко расположенных экваториальных рефлекса укладываются в двумерную решетку, в которой угол между осями не равен 90°. Поскольку экваториальная решетка не ортогональная, а ось С не перпендикулярна ей, пространственная решетка ПЭДС будет триклинической. Имея в виду одинаковость структуры ПЭТФ и ПЭДС, мы проиндицировали рентгенограмму ПЭДС аналогично рентгенограмме ПЭТФ. Первым трем рефлексам приписаны индексы 100, 110, 010. Двум рефлексам на первой слоевой приписаны индексы 101, 111.

В результате расчетов для параметров ячейки получены следующие значения: $a = 5,75 \text{ \AA}$, $b = 5,35 \text{ \AA}$, $c = 20,1 \text{ \AA}$, $\alpha = 133^\circ 30'$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 112^\circ$. Объем элементарной ячейки равен 388 \AA^3 . Рассчитанная плотность кристаллических областей равна $1,565 \text{ g/cm}^3$ и хорошо согласуется с экспериментальной плотностью кристаллического полимера $1,466 \text{ g/cm}^3$.

Авторы выражают благодарность Л. А. Игонину и Н. В. Андриановой за постоянный интерес к работе.

Выводы

Проведено изучение пространственной решетки кристаллического полиэтиленгидрослизата (ПЭДС). Выяснено, что ячейка кристаллического ПЭДС триклиническая, определены параметры ячейки: $a = 5,75 \text{ \AA}$; $b = 5,35 \text{ \AA}$, $c = 20,1 \text{ \AA}$, $\alpha = 133^\circ 30'$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 112^\circ$. Объем элементарной ячейки $V = 388 \text{ \AA}^3$, плотность кристаллических областей $\rho_{\text{кр}} = 1,565 \text{ g/cm}^3$.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
21 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Lukeš, M. Janda, Чехосл. пат. 87 340, 1956.
2. R. Lukeš, M. Janda, Z. Zamorskí. Сб. тр. химико-технологического института, Прага, 1959, № 3, 7.

УДК 678.675:678.01:53

ВЛИЯНИЕ РАСТИГИВАЮЩЕЙ НАГРУЗКИ НА КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ ВОЛОКОН КАПРОНА

И. И. Новак, А. В. Савицкий, У. Г. Гафуров

Высокотемпературная вытяжка позволяет существенно повысить прочностные свойства полимерных волокон.

Так, в работе [1] было показано, что с повышением температуры увеличивается степень предельной ориентационной вытяжки и разрывная прочность волокон капрома. Получение высокой прочности неизбежно связано с большими напряжениями, возникающими в процессе ориентации полимера, которые могут влиять на его молекулярную структуру. Поэтому для понимания процессов, происходящих при упрочнении полимерных волокон, представляет научный и практический интерес исследование изменений надмолекулярной структуры, в частности, кристалличности при действии растягивающих усилий во всем интервале температур ориентационной вытяжки. В настоящей работе методом ИК-спектроскопии изучали изменения при различных температурах степени кристалличности напряженных и ненапряженных волокон капрома.

Условия эксперимента

Исследования производили на спектрометре ИКС-12 с микроприставкой ПМО-2 [2], снабженной специально сконструированной печкой, позволяющей производить измерения ИК-спектров волокон при различных температурах.

Печка (рис. 1) состоит из тefлонового корпуса 1, в котором имеется канал с помещенной в него константановой нагревательной электроспиралью 2. К корпусу 1 прикреплен тefлоновый наконечник 3 с внутренним соплом, на выходе которого в фиксирующих канавках помещается исследуемое волокно 4. Для измерения температуры использовалась медно-константанская термопара 5, изготовленная из тонких проволок диаметром 50 мк. Термопару закрепляли по оси канала сопла, и спай ее находился в непосредственной близости (20—50 мк) к волокну. Нагрев волокна производили продуванием азота через канал с электроспиралью и сопло. Скорость потока устанавливали с помощью двух стандартных редукторов и подбирали таким образом, чтобы при данной силе электрического тока через спираль температура обдувающего волокно газа была максимальной. При этом сечение канала и сопла рассчитывали так, чтобы указанная выше температура не зависела от скорости потока при изменении его в достаточно широком интервале.

Величина градиента температуры вдоль участка волокна (~ 1,5 мм), находящегося в пучке инфракрасного излучения, измеряемая смещением спая термопары с помощью микроманипулятора, не превышала 3°. Колебания температуры потока азота, и, следовательно, волокна в течение всего опыта не превышали 1°. Измерения спектров проводили на ориентированном и неориентированном волокнах и расплаве капрона.

Ориентацию волокон производили при температуре 210° непосредственно в печке под действием приложенного к образцу через легкий блок груза. Для получения ИК-спектра капрона в расплавленном состоянии использовали небольшую рамочку из тонкой проволоки диаметром 50 мк, которую устанавливали в направляющие канавки печки. В рамочку предварительно было вылавлено волокно. Рамочка имела ширину 100 мк и длину 2 мм. Толщину слоя расплава измеряли в нескольких местах с помощью микроскопа.

Предварительно все образцы отжигали при высокой температуре несколько часов с целью достижения равновесной степени кристалличности.

Результаты и обсуждение

В первую очередь изучали изменение степени кристалличности переплавленного в рамочке капрона и неориентированного волокна.

Степень кристалличности (χ %) ненагруженных образцов вычисляли по величине экстинкции ϵ в максимуме «кристаллической» полосы поглощения 936 см^{-1} из формулы [3]:

$$\chi = \frac{\epsilon}{164} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Результаты измерений представлены на рис. 2 (кривая а). Степень кристалличности капрона при комнатной температуре составляет 33 %. Эта величина совпадает с рентгеновскими данными ($\chi = 27\text{--}33\%$), приведенными в работе [4]. Из рисунка также видно, что степень кристалличности для неориентированных образцов постепенно уменьшается от 33 % при 20° до 18 % при 180°, а затем быстро падает до 0 при температуре 215°, при которой образец переходит в расплавленное состояние.

Далее проводили измерения для ненагруженного, ориентированного при высокой температуре волокна. Во всем интервале изменения темпера-

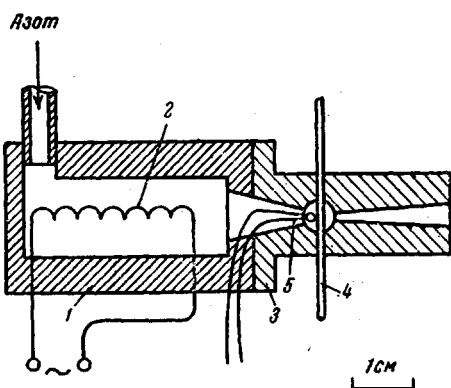


Рис. 1. Схема печки:

1 — тefлоновый корпус; 2 — электроспираль; 3 — тefлоновый наконечник; 4 — исследуемое волокно; 5 — термопара.

туры от 20 до 210° степень кристалличности этого образца совпала со степенью кристалличности неориентированного полимера. Степень кристалличности ориентированного ненагруженного волокна не удается измерить выше 210°, так как волокно выше этой температуры провисает, уходя из пучка инфракрасного излучения и при попытке выпрямить его разрушается.

Наблюдаемый температурный ход кристалличности (рис. 2) для ненагруженных волокон капрона качественно согласуется с результатами измерений методом рентгеновской дифракции в работе [5]. Понижение степени кристалличности во всем интервале температур в настоящее время может быть объяснено многими причинами [6, 7]. Оно, возможно, связано с полиморфным характером полимера, распределением кристаллитов по размерам и их дефектами.

При изучении влияния нагрузки на кристалличность к волокну прикладывали растягивающее напряжение, равное по величине ориентирующему напряжению при высокой температуре (30 кГ/мм²).

Как показали измерения, нагружение волокон при комнатной температуре приводит к уменьшению пикивой интенсивности полосы 936 см⁻¹, что можно было бы отнести на первый взгляд за счет уменьшения кристалличности. Однако, как показывают рентгенографические измерения [8—10], степень кристалличности не изменяется при упругом растяжении ориентированных капроновых волокон. Уменьшение пикивой интенсивности полосы 936 см⁻¹ при нагружении связано только с возникновением нагруженных молекулярных цепей в ориентированном капроне [11]. Учет этого эффекта приводит к необходимости введения небольшого постоянного коэффициента в формулу (1). В нашем случае при растягивающем напряжении $\sigma = 30 \text{ кГ/мм}^2$ она преобразуется в формулу:

$$\chi = \frac{\epsilon}{150} \cdot 100 \% \quad (2)$$

Результаты измерений степени кристалличности в нагруженных волокнах приведены на рис. 2 (кривая б). Можно видеть плавное уменьшение кристалличности почти по линейному закону при изменении температуры от 20 до 225°. При уменьшении температуры от 225 до 25° степень кристалличности изменялась по тому же закону и достигала при комнатной температуре исходного значения.

Волокно выдерживало нагрузку несколько секунд даже при 230°, однако сделать измерения за столь короткое время было невозможно. Действие нагрузки проявляется также в том, что в интервале температур 180—215° кристалличность ненагруженных волокон резко уменьшается от 18% до 0, в то время, как у нагруженных образцов от 180 до 225° она изменяется лишь на 3%.

Таким образом, действие растягивающей силы на ориентированное во-

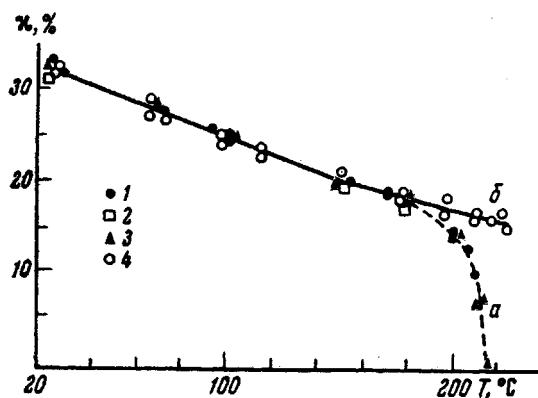


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности капронового волокна от температуры:

а — ненагруженные образцы; б — нагруженный образец; 1 — ориентированное волокно; 2 — неориентированное волокно; 3 — переплавленное волокно в ротомаше; 4 — ориентированное волокно, находящееся под нагрузкой

лярных цепей в ориентированном капроне [11]. Учет этого эффекта приводит к необходимости введения небольшого постоянного коэффициента в формулу (1). В нашем случае при растягивающем напряжении $\sigma = 30 \text{ кГ/мм}^2$ она преобразуется в формулу:

локно капрона сказывается в том, что она сохраняет кристаллиты выше 180° и сдвигает их температуру плавления на 10° — от 215 до 225° . Полученный результат влияния нагрузки на кристалличность можно объяснить тем, что растягивающее напряжение, компенсируя сокращающую силу, возникающую вследствие конформационной изменчивости полимерных цепей, сохраняет их в ориентированном состоянии, чем облегчается удержание макромолекул в кристаллитах.

Джи и Флори [12, 13], рассматривая спищую фибрillлярную систему, состоящую из высокоориентированных кристаллических участков, существующих с аморфными участками, показали, что температура плавления такого образца повышается с ростом приложенной растягивающей силы. Экспериментально повышение температуры плавления было наблюдано в [14] в случае завулканизированного в ориентированном состоянии натурального каучука. Однако в нашем случае отсутствуют спишки, мешающие проскальзыванию цепей вулканизированного каучука. Их функцию, вероятно, выполняют межмолекулярные связи, ослаблению которых может препятствовать возникающее при действии растягивающей силы попечное сжатие в образце.

Выводы

1. Исследовано изменение степени кристалличности в широком интервале температур от 20 до 225° нагруженного и ненагруженного волокна капрона.
2. Показано, что у нагруженного образца при повышении температуры от 180 до 225° степень кристалличности изменяется незначительно, от 18 до 15% , в то время как ненагруженный образец уже при 215° находится в расплавленном состоянии.
3. Обнаружено, что растягивающее усилие предотвращает плавление кристаллитов, смешая их температуру плавления от 215 до 225° .

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

Поступила в редакцию
26 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. П. Демичева, Хим. волокна, 1966, № 1.
2. И. И. Решина, И. Л. Сакин, И. И. Новак, Оптико-механич. промышлен., 1961, № 11, 18.
3. И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., 7, 1027, 1965.
4. W. Rüland, Polymer, 5, 89, 1964.
5. H. Hendus, K. Schmiedege, Gg. Schnell, K. A. Wolf, Fortschrift zum 60. Geburtstag von Prof. C. Wurtscher. Людвигсхафен на Рейне, 1960.
6. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
7. P. I. Flory, J. Chem. Phys., 17, 223, 1949.
8. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 6, 3601, 1964.
9. D. R. Beresford, H. Beven, Polymer, 5, 247, 1964.
10. W. I. Dulmage, L. E. Sontois, J. Polymer Sci., 60, 14, 1962.
11. С. Н. Журков, И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, К. Н. Кашиццева, Докл. АН СССР, 176, 623, 1967.
12. G. Gee, Quart. Rev. (London), 1, 265, 1947.
13. P. I. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5222, 1956.
14. J. F. M. Oth, P. I. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1297, 1958.