

**ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ МАЛОУГЛОВОГО ДИФФУЗНОГО  
РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ВОЛОСКАМИ  
ИЗ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

**Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский,  
К. Е. Перепелкин**

Известно, что индикатриса малоугловой рентгеновской дифракции в меридиональном направлении от большинства ориентированных кристаллизующихся полимеров включает в себя диффузную и экстремальную составляющие [1] (рис. 1, кривая 1).

Установлено, что экстремальная составляющая дифракции обусловлена наличием сравнительно регулярно чередующихся вдоль оси ориентации плотных, упорядоченных кристаллических участков и менее плотных, разупорядоченных аморфных участков («большие периоды») [2, 3].

Малоугловое диффузное рассеяние, как правило, анизотропное вокруг первичного пучка, связывают с наличием в полимере субмикропустот [1, 4]. Однако этот вопрос требует дальнейшего изучения. Действительно, диффузное рассеяние могло бы возникнуть и от самих межкристаллитных аморфных прослоек при ухудшении регулярности в их взаиморасположении. Поэтому требовалось выяснить, вызывают ли диффузное и экстремальное рассеяние одни и те же области гетерогенности?

Для выяснения этого вопроса был применен метод «контрастирования» — введение в исследуемые волоски тяжелых атомов иода [5]. Было взято поливинилспиртовое (ПВС) волокно, имеющее 200% пластификационной и 50% термической вытяжки (температура вытяжки — 240°, время вытяжки — 15 сек., прочность — 60 кГ/мм<sup>2</sup>, разрывное удлинение — 13%), дающее в малых углах диффузное рассеяние и сильный меридиональный рефлекс (рис. 1, кривая 1). При различном времени выдержки образцов из этого волокна в парах иода при 80° были получены

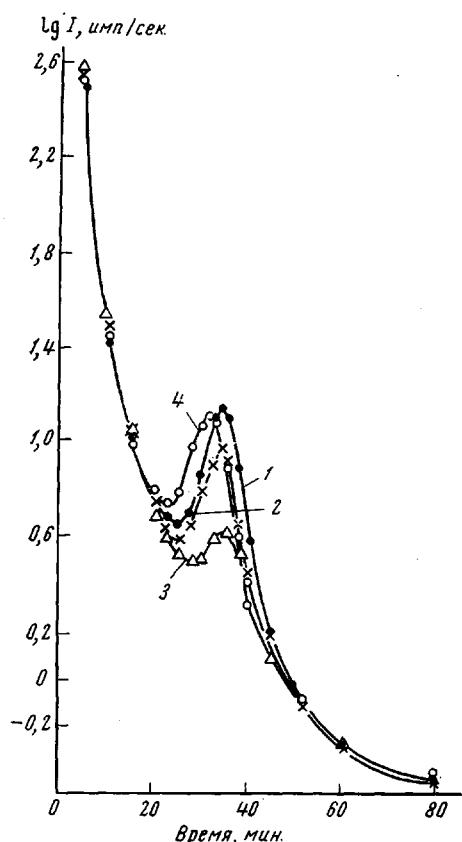


Рис. 1. Малоугловое рассеяние в ПВС-волокнах при различном количестве сорбированного иода (вес. %):

1 — 0; 2 — 4,5; 3 — 8,5; 4 — 18

образцы с разным содержанием иода: 4,5; 8,5 и 18 вес. %. Затем эти образцы были помещены в сосуд, где в воздушной среде они выдерживались при 80° в течение 5 час. для более равномерного распределения иода по объему волокна, что контролировали по поперечному срезу волокна под микроскопом. Чтобы учесть возможное влияние температурного воздействия в течение длительного времени на структуру волокна, в каждом случае были получены контрольные образцы, находившиеся в тех же

условиях (температура и время), что и исследуемые, но без воздействия паров иода.

Малоугловые дифракционные измерения проводили на установке КРМ-1 (Cu K<sub>α</sub>-излучение, Ni-фильтр).

Чтобы можно было судить о том, произошло или нет изменение интенсивности малоугловой рентгеновской дифракции (и диффузной, и экстремальной составляющих) при введении атомов иода в наши образцы, производили сравнение результатов измерений интенсивности типа *a* и *b* при дифференциальном способе измерений [5], схема которого показана на рис. 2. В измерениях типа *a* и *b* суммарное поглощение рентгеновских лучей в образцах одно и то же. Все образцы имели одинаковое количество волокна. Результаты измерения малоуглового рентгеновского рассеяния в меридиональном направлении для всей серии образцов ПВС-волокон, сорбировавших различное количество иода, представлены на рис. 1. При этом сохранены относительные изменения интенсивностей в каждой паре образцов (контрольный — контрастированный) и все интенсивности приведены к величине интенсивности пары: контрольный — сорбированный 4,5% иода.

Как видно из рис. 1, сорбция иода сильно сказывается на величине интенсивности экстремального рассеяния в ПВС-волокнах: с увеличением концентрации иода она сначала падает (кривые 2 и 3), а затем возрастает и почти достигает начальной (кривая 4). При этом на кривой 4 наблюдается некоторый сдвиг максимума интенсивности в сторону меньших углов. Эта картина полностью совпадает с картиной при сорбции иода пленками каприона, описанной в работе [5].

Мало- и большеугловые измерения контрольных образцов, находившихся в воздушной среде при 80°, показали, что пребывание при повышенной температуре не изменило структуру волокна.

Большеугловые дифракционные измерения, проведенные также дифференциальным способом (рис. 2, *a* и *b*) для образцов с различным количеством иода, показали, что для всех степеней контрастирования и для контрольных образцов большеугловые рефлексы в меридиональном и экваториальном направлениях совпадают по форме, по углу и интенсивности.

Из сказанного выше следует, что изменение интенсивности малоуглового рефлекса связано только с эффектом контрастирования. При этом сорбируемый иод сосредоточивается в аморфных прослойках, что согласуется с данными об избирательной сорбции иода другими аморфно-кристаллическими полимерами [6, 7]; тем самым изменяется соотношение плотностей аморфных и кристаллических участков внутри фибриллы.

Как видно из рис. 1, диффузная составляющая в контрольном образце и в образцах, сорбировавших разное количество иода, мало меняется (на 10—40%), в то время как величина интенсивности в меридиональном пике изменяется сильно (в несколько раз). Это доказывает, что диффузная составляющая (или, по крайней мере, основная ее часть) в исследуемых нами объектах обусловлена неоднородностями иной природы, чем межкристаллитные аморфные прослойки. По угловому ходу диффуз-

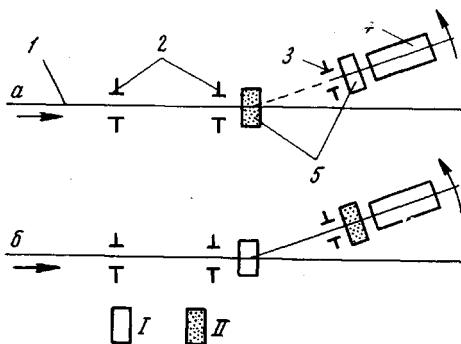


Рис. 2. Схема дифференциального способа малоугловых измерений:

1 — первичный пучок; 2 — коллимационная система; 3 — приемная щель; 4 — счетчик; 5 — образцы волокон; I — контрольный образец (находившийся при 80° в воздушной среде); II — образец, содержащий некоторое количество иода

ной составляющей в области углов 5—20 мин. (рис. 1) можно произвести грубую оценку размеров этих неоднородностей, пользуясь соответствующими дифракционными соотношениями [8]. Такая оценка приводит к значениям размеров 200—400 Å. Естественно, возникает вопрос о природе этих неоднородностей. В настоящее время нет оснований для окончательного ответа на этот вопрос, и можно сделать лишь предварительное предположение о том, что эти неоднородности являются субмикропустотами. Такое заключение можно сделать, исходя из аналогии влияния иода на малоугловую дифракционную картину в нагруженных полимерах [9], где было убедительно показано, что диффузное рассеяние, возникающее под нагрузкой, происходит от субмикротрешин, больший размер которых перпендикулярен оси растяжения.

Авторы выражают благодарность В. С. Куксенко за ценные методические указания и О. С. Лиленкову за любезное предоставление образцов волокон.

### Выводы

В исследуемых объектах поливинилспиртовых волокон (с сильным меридиональным рефлексом) меридиональный рефлекс и диффузная составляющая (или, по крайней мере, основная ее часть) малоугловой рентгеновской дифракции происходят от разных элементов структуры. Грубая оценка размеров неоднородностей, вызвавших диффузное рассеяние, приводит к значениям размеров 200—400 Å.

Сделано предположение, что эти неоднородности являются субмикропустотами.

Ленинградский филиал  
Всесоюзного научно-исследовательского  
института искусственного волокна

Поступила в редакцию  
1 VII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. O. Statton, J. Polymer Sci., 58, 205, 1962.
2. K. Hess, H. Kiessig, Kolloid-Z., 130, 10, 1953.
3. G. Hosemann, Polymer, 3, 349, 1962.
4. D. Heikens, P. H. Hermans, A. Weidinger, J. Polymer Sci., 35, 145, 1959.
5. В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 7, 441, 1965.
6. K. Hess, R. Steinmann, H. Kiessig, I. Avisiers, Kolloid-Z., 153, 128, 1957.
7. A. G. Assat, R. H. Haas, C. B. Purves, J. Amer. Chem. Soc., 66, 59, 1944.
8. A. Guinier, G. Fourquet, Small-Angle Scattering of X-rays, London, 1955.
9. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 9, 2390, 1967.

УДК 541.64:678.86

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУОКИСИ СЕРЫ С АЛЛИЛОВЫМ ЭФИРОМ *бис*-ХЛОРМЕТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*И. Н. Файзулин, Э. М. Шагиахметов*

Полисульфоны представляют большой интерес благодаря наличию у них комплекса ценных свойств: высокой термостойкости, устойчивости к действию концентрированных кислот, механической прочности и др. [1, 2].

Как было показано ранее одним из нас [3], при взаимодействии двуокиси серы с диаллиловыми эфирами алкилфосфиновых кислот и триаллилфосфатом образуются фосфорсодержащие полисульфоны сетчатого строения.