

УДК 620.183:677.4

ВЛИЯНИЕ ВЫТЯЖКИ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ  
ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН

Ш. Туйчев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург,  
С. Я. Френкель

При увеличении степени вытяжки  $W$  предварительно ориентированных волокон из различных кристаллизующихся полимеров наблюдается уменьшение интенсивности меридионального рефлекса  $I$  на малоугловых рентгенограммах [1–3]. Аналогичное явление описано в работе [4], где вытяжку волокон из поливинилового спирта (ПВС) проводили при температурах, близких к плавлению. Путем независимых измерений целого ряда структурных параметров, связанных с изменениями  $I$ , было установлено, что все они меняются незначительно [4]. Единственный параметр, который непосредственно не измеряли, но который сильнейшим образом влияет на  $I$  — разность плотностей кристаллических  $\rho_k$  и аморфных  $\rho_a$  участков; поэтому именно нивелированию различий между  $\rho_k$  и  $\rho_a$  приписывали основную роль в уменьшении  $I$  [4].

Сочетая исследование малоуглового рассеяния рентгеновых лучей с контрастированием изучаемых волокон иодом [5], мы попытались подтвердить ранее сделанный вывод об уплотнении внутрифибриллярных аморфных участков и оценить их плотность. Под внутрифибриллярными понимали те участки, плотность и размеры которых прямым образом влияют на  $I$ . Остальные неупорядоченные участки полимера считали межфибриллярными.

Материалы

В отличие от волокон, полученных «мокрым» способом и исследовавшихся в работе [4], для иодирования использовали волокна из ПВС, сформованные по «сухому» способу [6] \* из 40%-ного водного раствора. Фильерная вытяжка была отрицательной ( $-70^\circ$ ). Волокна подвергали термовытяжке при  $205^\circ$ .

Волокна, сформованные по сухому способу, отличаются незначительным содержанием микропор, что облегчает интерпретацию опытов по иодированию, диффузное рассеяние вблизи нулевой слоевой линии практически отсутствует [7]. На рис. 1 (см. вклейку к стр. 1951) приведены для сравнения малоугловые рентгенограммы волокон из ПВС, полученных мокрым [4] и сухим способами. С ростом  $W$  наблюдается постепенное уменьшение  $I$  (рис. 2). Констатировали только два типа волокон —  $W = 50\%$  (волокно I) и  $W = 600\%$  (волокно II).

Экспериментальная часть

Контрастирование. Волокна контрастировали в растворе  $I_2$  в  $CCl_4$ , близком к насыщенному, при  $60^\circ$ , затем сушили при той же температуре 15–20 час. Ранее было установлено, что при контрастировании волокон в растворах  $I_2$  в  $CCl_4$  различных концентраций (путем выдерживания волокон до постоянства веса, т. е. до установления равновесия между концентрацией  $I_2$  в растворе и в волокне) наблюдаются аналогичные конечные результаты контрастирования. Очевидно, при выбранных нами условиях контрастирования достигается близкое к равновесному распре-

\* Авторы признательны В. И. Рабиновичу за предоставление волокон.

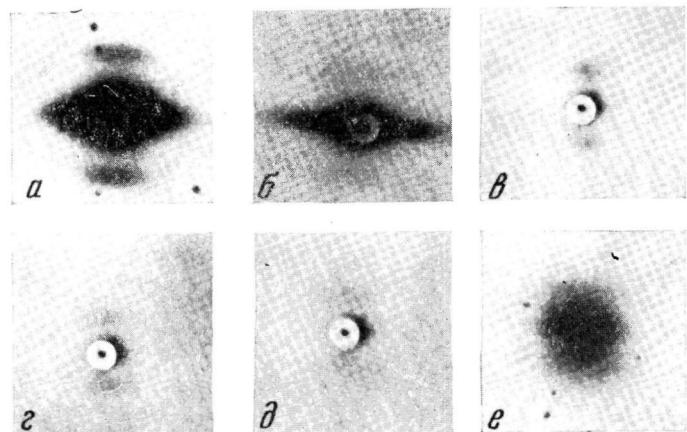


Рис. 1. Малоугловые фоторентгенограммы волокон из ПВС (Cu $K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр, расстояние образец — пленка 175 м.м.):

*a, b* — образцы получены «мокрым»; *e — d* — «сухим» способами;  
 $W = 0$  (*a*); 160 (*b*); 50 (*e*); 200 (*d*); 400 (*d*) и 800% (*e*)

деление  $I_2$  по волокну. Дополнительно проводили визуальный контроль распределения  $I_2$ , рассматривая поперечные срезы волокон в микроскоп МИН-8. Волокна не очень однородны по структуре, что следует из наблюдения областей с различной интенсивностью окрашивания иодом.

Вес волокон после выдерживания в чистом  $CCl_4$  при  $60^\circ$  слегка уменьшается ( $\sim 3\%$ ), что, возможно, связано с вымыванием низкомолекулярных загрязнений.

Этот уменьшенный вес принимали за исходный при расчете привеса  $I_2$ . Структурный анализ контрольных волокон показал, что никаких регистрируемых изменений в их структуре не произошло.

Волокна располагали в порядке возрастания количества введенного в них  $I_2$ ; порядок дополнительно контролировали по увеличению поглощения рентгеновых лучей. Поглощение определяли измерением интенсивности паразитного рассеяния рентгеновых лучей при угловом положении приемной щели  $15^\circ$ , когда образец находился перед первой щелью коллиматора. Образцы, отличающиеся содержанием в них  $I_2$  всего в несколько десятых процента, резко отличаются по поглощающей способности. Измеренную таким образом интенсивность (обозначаемую  $I_p$ ) использовали для приведе-

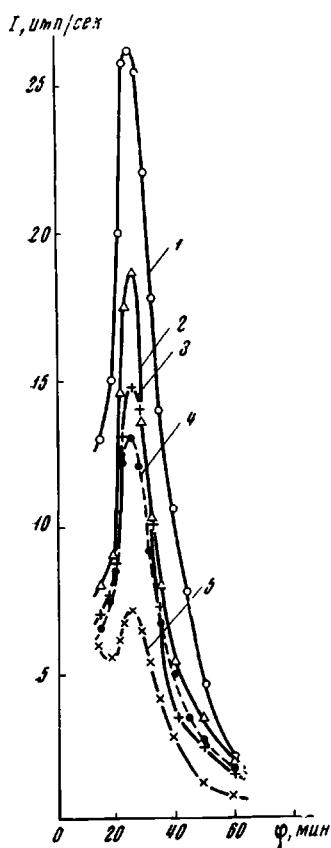


Рис. 2

Рис. 2. Индикатрисы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (в меридиональном направлении) для волокон из ПВС с различной степенью вытяжки ( $CuK_\alpha$ -излучение): 1 — 50; 2 — 200; 3 — 400; 4 — 600; 5 — 800 %

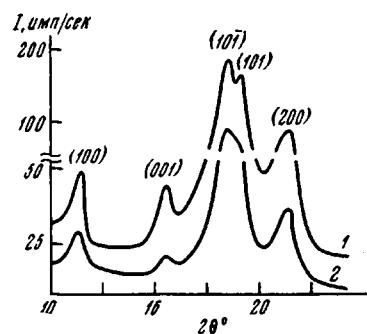


Рис. 3

Рис. 3. Индикатрисы широкогоуглового рассеяния рентгеновских лучей (в экваториальном направлении) для волокон из ПВС с различной степенью вытяжки ( $CuK_\alpha$ -излучение): 1 — 50; 2 — 600 %

ния результатов рассеяния на исследуемых образцах к одинаковому поглощению. Для этого кривую рассеяния, полученную для контрастированного образца, умножали на отношение  $I_{p0}/I_{pk}$ , где «0» и «к» относятся к чистому и контрастированному образцам соответственно.

**Рентгеновские исследования.** Малоугловые измерения проводили на приспособленной для этого установке УРС-50И [8], а широкоугловые — на просвет на установке УРС-50ИМ. Образцы волокон кюстировали по рефлексам вставленной в них таблетки уротропина. Определение всех структурных параметров проводили так же, как и в работе [4], за исключением плотности и ориентации кристаллитов.

Параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и угол  $\gamma$  определяли по формуле для моноклининой ячейки. Постоянную  $a$  определяли по положению максимума рефлекса 100; рефлекс 200, хотя и значительно интенсивнее, но находится вблизи еще более интенсивных рефлексов 101 и 101̄,искажающих положение его максимума (рис. 3). Из аналогичных соображений постоянную  $c$  определяли по положению рефлекса (001), а угол  $\gamma = 101^\circ$ . Рефлексы 101 и 101̄ находятся почти рядом и при достаточно большой вытяжке почти не разрешаются на дифрактограммах [4]. Последнее обстоятельство само по себе свидетельствует о приближении угла  $\gamma$  к  $90^\circ$ , однако точное определение угла  $\gamma$

становится затруднительным. При определении угла  $\gamma$  в случае слияния рефлексов положение максимума интенсивности слившихся рефлексов 101 и 101 принимали за положение рефлекса (101), так как интенсивность рефлекса 101 выше и слившийся рефлекс несимметричен (рис. 3). Постоянную  $b$  определяли по рефлексу (020).

Ориентацию кристаллитов определяли двумя способами. Один из них (см. [9]) применяли в предыдущей работе [4]. Второй — связан с непосредственным измерением распределения ориентации нормалей к диятрапным кристаллографическим плоскостям (020) [10]. В первом случае коллимация была точечной [4], во втором — щелевой (все щели по 0,1 мм на стандартном гониометре ГУР-4).

Малоугловые фоторентгенограммы получали на камере КРМ-1 при использовании  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения, фильтрованного Ni. Расстояние образец — пленка — 175 мм. Расходимость первичного пучка составляла 13,3°.

### Результаты и их обсуждение

**Широкоугловые исследования.** Результаты широкоугловых измерений представлены в табл. 1—3. С ростом  $W$  наблюдается лишь небольшое увеличение продольных размеров кристаллитов и улучшение их ориентации. Особо отметим, что поперечные размеры кристаллитов с ростом степени вытяжки меняются очень мало.

Таблица 1

Некоторые структурные параметры исследованных волокон из ПВС

№/п	Параметры	W, %				
		50	200	400	600	775
1	Положение малоуглового рефлекса $\phi'$	25	23	25	26,5	26
2	Большой период (по формуле Брэгга), Å	210	230	210	200	203
3 *	Продольный размер кристаллитов, $h_k$ , Å	150	140	140	140	150
4 *	Продольный размер «внутрифибрillлярных» аморфных участков, $h_a$ , Å	80	100	90	70	60
5 *	Большой период ( $h_k + h_a$ ), Å	230	240	230	210	210
6 *	Доля кристаллитов в большом периоде $k = h_k/(h_k + h_a)$	0,64	0,59	0,59	0,68	0,71
7	Полуширина малоуглового рефлекса по радиусу, $q$ , мин.	6,2	6,6	7,0	5,7	4,7
8	Поперечный размер кристаллитов (по рефлексам 100 и 200), Å	130	130	130	130	130
9	Продольный размер кристаллитов (по меридиональному рефлексу 020), Å	70	70	70	70	80
10	Среднеквадратичное отклонение осей кристаллитов от оси волокна, $\sqrt{\bar{\psi}^2}$ , градусы	—	8,5	5,4	4,8	3,4
11	Полуширина распределения нормалей к плоскостям (020), градусы	—	4,2	3,6	3,5	2,8

\* Эти величины определены из малоугловых измерений по методу Цванкина [11].

Кроме того, методический интерес представляет, на наш взгляд, сравнение результатов, полученных различными способами при определении ориентации кристаллитов. Оба применявшихся способа дали симбатные результаты, но при определении по Поляни [10] средний угол разориентации меньше. Разница между значениями этого угла, полученными обоими способами, уменьшается с ростом степени вытяжки. Это вполне объяснимо, так как одно из основных условий корректности расчета угла разориентации по формуле  $\sqrt{\bar{\psi}^2} = \beta_{12}/0,83$  (обозначения см. в работах [4, 9]) — высокий

кая ориентация кристаллитов. Полученные результаты позволяют реально оценить корректность приближений, сделанных в работе [9]. С ростом  $W$  происходит смещение рефлексов (табл. 2). Соответственно изменяются параметры элементарной ячейки и на  $\sim 1\%$  уменьшается плотность кристаллитов (табл. 3). Сопоставление с данными других авторов [12—14] пока-

Таблица 2

Изменение положения широкоугловых рефлексов для волокон со степенями вытяжки 50 и 600% ( $\text{Cu K}_\alpha$ -излучение)

Рефлекс	2θ		Рефлекс	2θ	
	$W = 50\%$	$W = 600\%$		$W = 50\%$	$W = 600\%$
100	11°20'	11°16'	101	19°30'	19°35'
200	22°48'	22°40'	101	20°10'	
001	16°10'	16°05'	020	75°	75°

Таблица 3

Параметры элементарной ячейки кристаллитов в волокнах из ПВС

Параметры ячейки	Волокно I, $W = 50\%$	Волокно II, $W = 600\%$	Банн [12]	Муни [13]	Сакурада ***	Уэллс [14]
$a, \text{\AA}$	$7,8 \pm 0,02$	$7,85 \pm 0,02$	7,81	7,60		
$b, \text{\AA}$	$2,532 \pm 0,001$	$2,532 \pm 0,001$	2,52	2,52 (e) *		
$c, \text{\AA}$	$5,49 \pm 0,01$	$5,51 \pm 0,01$	5,51	5,60 (b) *		
	$91^\circ 44 \pm 30'$	$90^\circ 35 \pm 30'$	$91^\circ 42$	$90^\circ$		
$V, \text{\AA}^3$	$108,5 \pm 0,5$	$109,5 \pm 0,5$				
$\rho, \text{г/см}^3$	$1,352 \pm 0,006$	$1,340 \pm 0,006$	1,358	1,367 **	1,345	1,348

\* В скобках даны обозначения параметров по работе [13], так как там считали ячейку орторомбической.

\*\* Рассчитано исходя из результатов Муни [13].

\*\*\* Из устного сообщения на семинаре ИВС АН СССР 29/IV-1964 г.

зывает, что наблюдается хорошее согласие всех результатов (кроме результатов [13]). Небольшие различия могут быть обусловлены вариацией технологической предыстории образцов, например степенью вытяжки. С ростом  $W$  форма элементарной ячейки все более приближается к орторомбической. Причины этого пока неясны.

При введении иода в волокно (до 12—20%) положение и ширина основных рефлексов не меняются. Это означает, что иод внедряется, в основном, в аморфные участки волокна. Изменение разности электронных плотностей кристаллических и аморфных (вместе с иодом) участков должно приводить к соответствующим изменениям в малоугловом рассеянии рентгеновых лучей.

Результаты малоугловых измерений рентгеновского рассеяния. С ростом  $W$  наблюдаются лишь незначительные изменения величины больших периодов и полуширины малоуглового рефлекса в радиальном направлении (см. табл. 1, № 1—7), видимо, обусловленные неизбежными нарушениями воспроизводимости технологических условий получения волокон. Наблюдаются также расширение рефлекса вдоль направления слоевых линий (рис. 1).

На рис. 4 представлены зависимости изменений  $I_m^*$  от концентрации введенного иода  $c$  ( $I_m$  — интенсивность малоуглового рефлекса в максимуме; «к» и «0» имеют прежнее значение). С ростом  $c$  величина  $I_m^*$  проходит через минимум. (Аналогичный ход кривой при контрастировании полисти-

лена наблюдал Фишер [15], однако у него  $I_m^k$  в минимуме достигает лишь 85—95%  $I_m^0$ , что может быть связано также с неравновесным и неравномерным распределением  $I_2$  (по образцу). Тот факт, что  $I_m^k$  не достигает нуля, свидетельствует о неоднородности структуры волокон, в частности о том, что имеется некоторое распределение плотностей внутрифибрилляр-

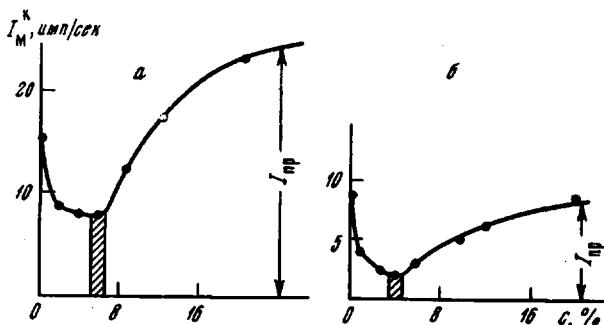


Рис. 4. Зависимость интенсивности малоуглового рефлекса от концентрации  $c$  введенного иода:  $a - 50$ ;  $b - 600\%$

ных аморфных участков. Для волокна II минимум  $I_m^k$  более глубокий, т. е. оно более однородно. Очевидно, величина  $c$ , при которой наблюдается минимум на рис. 4, соответствует в среднем выравниванию электронных плотностей кристаллических и аморфных участков. «Выравнивающие» величины  $c_k$  оказались следующими:  $c_{kI} \geq 5$  вес.% для волокна I и  $c_{kII} \leq 4$  вес.% для волокна II, т. е. разность  $(\rho_k - \rho_a)$  больше в волокне I, чем в волокне II.

Исходя из упрощенной двухфазной модели надмолекулярной структуры, по которой отсутствуют межфибриллярные аморфные участки и пучности, и используя данные о величине  $k$  из табл. 1 (погрешность относительных измерений  $k$  не превышала  $\pm 5\%$ ) и данные о плотности кристаллитов (табл. 3), можно рассчитать величины  $\rho_a$  из уравнения:

$$\eta_k = \eta_a + \eta_i \text{ или}$$

$$\frac{\rho_k N}{M} \cdot Z = \rho_a \frac{Z}{M} N + \rho_i \frac{Z_i}{M_i} N, \quad (1)$$

где  $\eta_k$ ,  $\rho_k$  и  $\eta_a$ ,  $\rho_a$  — электронные плотности и плотности соответственно кристаллитов и аморфных участков ПВС, а  $\eta_i$  и  $\rho_i$  — те же характеристики сорбированного иода в аморфных участках:  $N$  — число Авогадро,  $Z$  — число электронов в мономерном звене ПВС ( $Z_i$  — в молекуле иода),  $M$  — молекулярный вес мономерного звена ( $M_i$  — молекулы иода). Поскольку величина  $k$  получена методом, предложенным в [11], то результаты расчетов следует оценивать в пределах справедливости модели, предложенной в той же работе.

Считая для двухфазной модели, что

$$V_k = kV \text{ и } V_a = (1 - k)V \quad (2)$$

(где  $V$  — общий объем полимера в волокне,  $V_k$  и  $V_a$  — объемы кристаллических и аморфных участков) и что сорбированный иод равномерно распределается в аморфных участках,  $\rho_i$  определяли по формуле:

$$\rho_i = \frac{c_k [k\rho_k + (1 - k)\rho_a]}{(1 - k)} \quad (3)$$

Следует отметить, что при этом фактически используется обычная формула смешения

$$\rho_{cp} = k\rho_k + (1 - k)\rho_a, \quad (4)$$

где  $\rho_{cp}$  — средняя плотность волокна. Казалось бы, зная  $\rho_{cp}$ , можно определить  $\rho_a$  для двухфазной модели без всякого контрастирования, однако этому мешает пористость. В частности, в волокнах, сформованных сухим способом, много крупных пор, которые, не влияя на малоугловой рефлекс, сильно снижают  $\rho_{cp}$ , что делает невозможным использование формулы (4), если не приняты специальные меры.

На основании сделанных расчетов, ввиду погрешности проведенных измерений (особенно измерений  $k$ ), нельзя с полной достоверностью утверждать, что  $\rho_{aII}$  больше, чем  $\rho_{aI}$ . В обоих случаях  $\rho_a$  составляет 1,16—1,26 г/см<sup>3</sup>, т. е. 0,86—0,92  $\rho_k$ . Эта величина может быть еще выше, если часть иода сорбируется межфибриллярными участками или микропустотами. Однако уверенность в том, что  $\rho_{aII} > \rho_{aI}$  следует из других соображений, которые будут приведены ниже.

Попытки определения  $\rho_a$  были сделаны в работах [15, 16]. Фишер и др. [15] получили примерно такие же, как у нас, соотношения между  $\rho_a$  и  $\rho_k$  при контрастировании полиэтилена. В работе Слуцкера и др. [16], применивших упругое нагружение капроновых пленок в сочетании с измерениями малоуглового рассеяния рентгеновых лучей, получено, что  $\rho_a / \rho_k \approx 0,4—0,5$ . Мы применили аналогичную методику для исследуемой серии волокон из ПВС и получили, что с ростом степени вытяжки увеличивается угол наклона прямой, выражающей зависимость  $F(\varepsilon) = f(\varepsilon)$  (где  $F(\varepsilon) \equiv \sqrt{\frac{I_m(\varepsilon)}{I_m(0)}} \cdot (1 + \varepsilon)^{2,25} - 1$ , см. работу [16]). В частности, для волокон I и II получили соответственно:  $\rho_{aI}/\rho_{kII} = 0,70 \pm 0,04$  ( $\rho_{aI} = 0,95 \pm 0,05$  г/см<sup>3</sup>) и  $\rho_{aII}/\rho_{kII} = 0,80 \pm 0,03$  ( $\rho_{aII} = 1,05 \pm 0,04$  г/см<sup>3</sup>), т. е. с учетом погрешности результатов относительных измерений  $\rho_{aII} > \rho_{aI}$ . Расхождение значений  $\rho_a$ , полученных разными способами, возможно, происходит из-за упрощенности принятой модели. При растяжении волокон или пленок может происходить затягивание существующих пучностей внутрь фибрилл, что будет снижать эффект возрастания  $I_m$ , а следовательно, и рассчитываемые значения  $\rho_a$ .

Затягивание пучностей будет сказываться тем сильнее, чем больше отношение поперечных размеров пучности к поперечным размерам самой фибриллы. В случае волокон, ориентированных при высоких температурах, близких к температуре плавления, малоугловой рефлекс довольно узок в направлении слоевой линии. При увеличении  $W$  (рис. 1, *e—e'*) или снижении температуры вытяжки обычно происходит расплывание рефлекса вдоль слоевой линии (рис. 1), что может быть связано с уменьшением толщины фибрилл. Поэтому в обоих случаях (снижение температуры или рост  $W$ ) наличие пучностей может играть все большую роль в опытах с нагружением.

Рассмотрим схематическое представление изменений электронной плотности аморфных участков при введении в них иода (рис. 5).

Для примитивной двухфазной модели рост концентрации введенного иода будет приводить к пропорциональному увеличению суммарной электронной плотности  $\eta_a + \eta_i$ . Для волокон I и II, отличающихся, как предполагается, плотностью  $\rho_a$ , зависимости  $\eta_a + \eta_i$  от концентрации иода будут выражаться двумя параллельными прямыми  $D'K'$  и  $D''K''$ , исходящими из различных точек на оси ординат, соответствующих плотностям  $\eta_{aI}$  и  $\eta_{aII}$ . При пересечении прямых  $D'K'$  и  $D''K''$  с прямой  $AP$  (параллельной оси абсцисс и проходящей через ось ординат при  $\eta_a + \eta_i = \eta_k$ ) получаются значения  $c_{kI}$  и  $c_{kII}$ , при которых нивелируется разность электронных плотностей вдоль фибрилл, и малоугловой рефлекс должен исчезнуть.

При дальнейшем увеличении концентрации прямые достигнут точек  $K'$  и  $K''$ , соответствующих предельным концентрациям иода  $c_{prI}$  и  $c_{prII}$  в том идеальном случае, когда весь свободный объем аморфных участков

заполняется иодом. Естественно, что  $c_{\text{пр}}$  должна быть больше  $c_{\text{прII}}$ . Из рассмотрения предложенной схемы вытекают следующие соотношения:

$$\frac{c}{c_k} = 1 + \sqrt{\frac{T_m^k}{I_m^0}} = \frac{\eta_i}{\Delta\eta} \quad \text{при } c > c_k \quad (5a)$$

$$\frac{c}{c_k} = 1 - \sqrt{\frac{T_m^k}{I_m^0}} = \frac{\eta_i}{\Delta\eta} \quad \text{при } c < c_k, \quad (5b)$$

т. е. те же соотношения, что и в работе [5], с ясным указанием областей, где подкоренное выражение имеет тот или иной знак. Для предельного контрастирования волокон из формулы (5a) имеем

$$\frac{c_{\text{пр}}}{c_k} = 1 + \sqrt{\frac{I_m^k(c_{\text{пр}})}{I_m^0}} \quad (5b)$$

Отсюда по данным  $I_m^k(c_{\text{пр}})$  можно определить соответствующие  $c_{\text{пр}}$  и, значит, долю иода, идущего во внутрифибриллярные аморфные прослойки.

Согласно схеме при концентрациях иода, равных  $2c_k$ ,  $I_m^k$  должна быть равной  $I_m^0$ . В пределах погрешностей измерений это наблюдается только для волокна I (рис. 4). Более того, тенденция хода кривой  $I_m^k = f(c)$  для волокна II такова, что  $I_m^k$ , по-видимому, не может достигнуть уровня  $I_m^0$ . Для волокна I при  $c > 2c_k$  кривая  $I_m^k = f(c)$  тоже начинает идти более полого. Постепенное уменьшение производной  $\frac{dI_m^k}{dc}$  может объясняться тем, что вначале, при малых  $c$ , иод, в основном, идет во внутрифибриллярные аморфные участки. Затем, однако, при достаточном насыщении иодом последний начинает диффундировать и в другие, более плотные участки (например, межфибриллярные). Тот факт, что такое положение возникает раньше для волокна II, свидетельствует в пользу того, что  $\eta_{aII} > \eta_{aI}$ . По-видимому, по этой же причине кристаллиты в волокне I сильнее раздвигаются

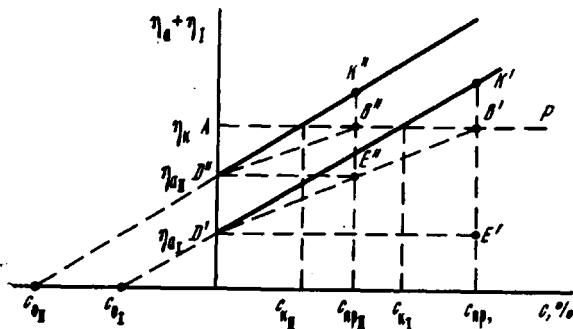


Рис. 5. Схематическая зависимость изменений электронной плотности аморфных участков при введении в них иода для случая двухфазной примитивной модели

ются вдоль фибриллы входящим в аморфные прослойки иодом. Это проявляется в большем смещении рефлекса в сторону малых углов в результате контрастирования.

Попытаемся, однако, более строго показать, что  $\eta_{aII} > \eta_{aI}$ . Рассмотрим отношение  $I_{mI}/I_{mII}$  на различных стадиях контрастирования. Раздвижением кристаллитов и связанным с этим уменьшением значений  $\rho_a$  и  $k$  ввиду малости этих эффектов можно пренебречь. Тогда это отношение должно ос-

таться неизменным и при предельном контрастировании, т. е.

$$I_{m_I}^0/I_{m_{II}}^0 = I_{m_I}^k(c_{\text{пп}_I})/I_{m_{II}}^k(c_{\text{пп}_{II}})$$

Действительно, легко показать, что если весь свободный объем аморфных участков заполняется иодом, то

$$\eta_a(c_{\text{пп}}) = H(\eta_k - \eta_a), \quad (6)$$

$H = \frac{NZ_i}{V_{i_0} \rho_k}$ ,  $V_i$  — объем молекулы иода, остальные обозначения — те же.

Из рис. 5 следует, что

$$I_{m_I}^0/I_{m_{II}}^0 = T \left( \frac{AD'}{AD''} \right)^2 \quad (7)$$

(где  $T$  — несущественная для нас константа, связанная с параметрами, определяющими  $I_m$ , за исключением  $\Delta\rho$ ), и

$$I_{m_I}^k(c_{\text{пп}_I})/I_{m_{II}}^k(c_{\text{пп}_{II}}) = T \left( \frac{K'B'}{K''B''} \right)^2 \quad (8)$$

Покажем, что при произвольно выбранном положении точки  $B$  для соблюдения условий (6) достаточно, чтобы прямая  $D''B''$  была параллельна  $D'B'$ .

Пусть  $D''B'' \parallel D'B'$ . Тогда из подобия  $\Delta AD'B'$  и  $\Delta AD''B''$  имеем

$$\frac{AB'}{AB''} = \frac{AD'}{AD''} \quad (9)$$

Из подобия  $\Delta D'K'E'$  и  $\Delta D''K''E''$

$$\frac{D'K'}{D''K''} = \frac{K'E'}{K''E''} = \frac{D'E'}{D''E''} = \frac{AB'}{AB''} \quad (10)$$

Но  $K'E' = \eta_a(c_{\text{пп}_I})$  и  $K''E'' = \eta_a(c_{\text{пп}_{II}})$ . Учитывая (9) и (10), имеем

$$\frac{K'E'}{K''E''} = \frac{AD'}{AD''} = \frac{\eta_k - \eta_{a_I}}{\eta_k - \eta_{a_{II}}}$$

Следовательно,

$$\frac{\eta_a(c_{\text{пп}_I})}{\eta_a(c_{\text{пп}_{II}})} = \frac{\eta_k - \eta_{a_I}}{\eta_k - \eta_{a_{II}}}$$

Принимая во внимание произвольность положения точки  $B$  на схеме, имеем

$$\eta_a(c_{\text{пп}}) \sim (\eta_k - \eta_a),$$

т. е. условие (6).

Из подобия  $\Delta D'K'B'$  и  $\Delta D''K''B''$  имеем

$$\frac{K'B'}{K''B''} = \frac{D'K'}{D''K''}$$

Используя (7) и (10), получим

$$\frac{K'B'}{K''B''} = \frac{AD'}{AD''},$$

Значит, по (7) и (8)

$$\frac{I_{m_I}}{I_{m_{II}}^0} = \frac{I_{m_I}^k(c_{\text{пп}_I})}{I_{m_{II}}^k(c_{\text{пп}_{II}})},$$

т. е. для принятой схемы отношение  $I_{m_I}/I_{m_{II}}$  остается неизменным в результате контрастирования. Но реально имеется тенденция к значительному возрастанию (см. рис. 4) этого отношения.

Таким образом, если падение  $I_m^0$  с ростом степени вытяжки можно частично объяснить падением  $\rho_k$  или изменениями других параметров (за исключением  $\rho_a$ ), то результаты измерений контрастированных волокон

может объяснить единственное предположение — рост  $\rho_a$ . При этом доля объема аморфных участков, доступного иоду, уменьшается быстрее, чем доля свободного объема; т. е. несмотря на то, что в некоторых аморфных областях плотность полимера не достигла плотности кристаллитов (есть свободный объем), иод уже не может туда проникнуть. Таких областей становится все больше с ростом  $W$ . Этими областями могут быть «тяжи» из многих молекул, плотность которых приближается к «кристаллической» [3].

Отметим, что максимальный привес иода для волокна I составляет 110 вес. %, а для волокна II — значительно меньше — 80 вес. %. К сожалению, рассеяние предельно контрастированными волокнами из-за их большой поглощательной способности исследовать не удалось. Можно лишь по формуле (5а) рассчитать концентрацию иода внутри фибрилл, необходимую для возрастания  $I_m^*$  до величины, соответствующей общей концентрации с  $\approx 20$  вес. %, и, считая, что при таких концентрациях  $I_m^*$  уже близко к своему предельному значению (см. рис. 4), грубо оценить количество иода, идущего во внутрифибриллярные аморфные прослойки. Такая оценка дает для волокон I и II соответственно  $\sim 12$  вес. % и 8 вес. %. Следовательно, подавляющая часть иода идет в межфибриллярные прослойки. Естественно объяснить это тем, что «емкость» внутрифибриллярных прослоек ограничивается растяжимостью проходных цепей, тогда как емкость межфибриллярных прослоек ограничена лишь слабыми межмолекулярными и межфибриллярными связями.

Количество иода, вошедшего в межфибриллярные прослойки, значительно ниже для волокна II, что может быть связано с уплотнением и межфибриллярных прослоек в результате увеличения  $W$ .

### Общее заключение

С ростом  $W$  происходит «расплывание» рефлекса вдоль слоевой линии (рис. 1). Этот эффект может быть вызван, по-видимому, двумя причинами.

Во-первых, при вытяжке может происходить уменьшение поперечных размеров фибрилл. Так как поперечные размеры кристаллитов остаются при этом практически неизменными, то можно предположить, что кристаллические ламелли в фибрилле являются «мозаичными», состоящими из отдельных блоков. При вытяжке число блоков в ламелли уменьшается, что приводит к расширению малоугловых рефлексов вдоль слоевых линий, но величина отдельного блока остается почти неизменной (табл. 1).

Если распределение интенсивности вдоль слоевых линий малоугловых рефлексов связывать только с поперечными размерами фибрилл, то оценки, сделанные на основании результатов фотометрирования\* рентгенограмм, показывают, что эти размеры меняются незначительно (от  $110 \pm 5$  Å для волокна  $W = 50\%$  до  $90 \pm 5$  Å — для волокна с  $W = 400\%$ ; для более сильно вытянутых волокон измерения провести пока не удалось), а главное, эти размеры заметно меньше поперечных размеров кристаллитов, что, по-видимому, не имеет смысла.

С позиций теории паракристаллов «расплывание» рефлекса можно объяснить увеличением чисто сдвиговых нарушений взаимной упаковки фибрилл вдоль оси их ориентации (рис. 240 в работе [18]). Искажения формы кристаллитов, их перекосы внутри фибрилл [19], тоже могут приводить к расплыванию рефлекса. Без учета сдвиговых нарушений и перекосов можно получить лишь минимальный размер, соответствующий хаотическому чистому сдвигу некогерентных фибрилл.

\* Фотометрирование проведено сотрудником ИВС АН СССР В. Нестеровым, которому авторы приносят благодарность, на фотоденситометре для тонкослойной хроматографии [17] со световым зондом диаметром 40 мк, что соответствовало приемной диафрагме с угловыми размерами менее одной минуты.

Таким образом, при достаточной предварительной ориентации волокон из ПВС на первых этапах их формования дальнейшие изменения их надмолекулярной структуры, происходящие с ростом  $W$ , можно схематически изобразить так, как на рис. 6. Эти изменения сводятся к следующему.

С ростом  $W$  происходит уплотнение внутрифибриллярных аморфных участков. Одновременно происходит улучшение ориентации волокон (как в кристаллических, так и в аморфных участках); поэтому если исходить из модели Хоземана — Бонара, то наиболее естественно считать, что с ростом  $W$  растет число проходных молекул за счет уменьшения числа складывающихся [3, 4, 20]. Поперечные размеры фибрилл несколько уменьшаются,

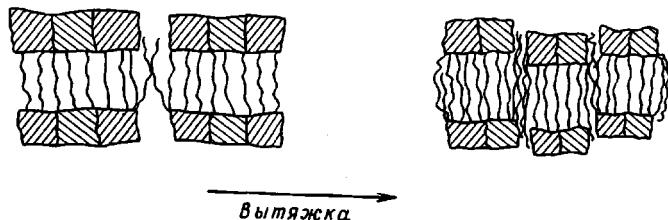


Рис. 6. Схематическое представление изменений надмолекулярной структуры волокон с ростом степени термовытяжки

и увеличиваются сдвиговые нарушения в упаковке фибрилл. Кроме того, увеличивается плотность межфибриллярных прослоек.

По-видимому, предложенная схема применима также к волокнам из других кристаллизующихся полимеров.

Эта схема очень похожа на предложенную Хоземаном для моделирования перехода от ориентированных образцов, вытянутых при высокой температуре, к образцам, подвергнутым холодной вытяжке [21]. Действительно, как будет показано в нашей следующей работе на примере волокон из изотактического полипропилена, вытяжка при более низкой температуре (но при одном и том же  $W$ ) тоже приводит к расширению рефлекса вдоль слоевой линии. В этом смысле, повышение степени вытяжки и понижение температуры вытяжки — эквивалентны. Более того, понижение температуры тоже приводит к снижению интенсивности малоуглового рефлекса. Однако несмотря на внешнее сходство, изменения рентгенограмм, по всей вероятности, вызываются разными причинами: если падение интенсивности рефлекса с ростом степени вытяжки (при высоких температурах) обусловлено в значительной мере увеличением плотности аморфных участков, то понижение температуры вытяжки, по-видимому, приводит к уменьшению поперечных размеров фибрилл, увеличению сдвиговых нарушений в их взаимной упаковке, а также к уменьшению плотности кристаллических участков фибрилл.

Авторы искренне признательны Д. Я. Цванкину, А. И. Слуцкеру, Ю. В. Бресткину и С. Л. Добрецову за обсуждение результатов и полезные советы, а А. Г. Повещенко за постоянный интерес к работе.

### Выводы

1. Методами широко- и малоугловой дифракции рентгеновых лучей исследованы волокна из ПВС с различной степенью термовытяжки. Рентгеновские исследования проводили также на образцах, контрастированных иодом. Показано, что для простой двухфазной модели надмолекулярной структуры ориентированных волокон величина аморфных участков растет при увеличении степени термовытяжки и для волокон ПВС «сухого» формирования составляет 0,86—0,92 плотности кристаллитов.

2. С ростом степени вытяжки незначительно уменьшается плотность кристаллитов (примерно на 1%), а решетка из моноклинной постепенно приближается к орторомбической.

3. Предложена схема перестроений надмолекулярной структуры волокон из ПВС с ростом степени термовытяжки. Согласно этой схеме, с ростом степени термовытяжки увеличивается число проходных цепей за счет уменьшения числа складывающихся. Одновременно несколько уменьшаются поперечные размеры фибрillard за счет уменьшения числа блоков «мозаики» в кристаллитах фибрillard, и происходит увеличение сдвиговых нарушений в упаковке фибрillard. В результате вытяжки увеличивается плотность как внутрифибрillardных, так и межфибрillardных аморфных прослоек. В целом структура волокон становится более однородной.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
25 VI 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Mochizuki, J. Chem. Soc. Japan, **81**, 44, 1960.
2. Н. Д. Андриченко, Т. В. Дружинина, Ю. А. Зубов, А. А. Конкин, Д. Я. Цваникин, Высокомолек. соед., **7**, 2127, 1965.
3. A. Peterlin, G. Meinel, J. Polymer Sci., **6**, A-2, 587, 1968.
4. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, А. Г. Повещенко, С. Я. Френкель, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., **A10**, 1191, 1968.
5. В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, **7**, 441, 1965.
6. В. И. Рабинович, К. Е. Перепелкин, Химич. волокна, 1965, № 2, 18.
7. В. О. Стэттон, в кн. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, гл. VI, изд-во «Мир», 1966.
8. Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Л. А. Лайус, Н. А. Адррова, Высокомолек. соед., **8**, 278, 1966.
9. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, **5**, 2185, 1963.
10. М. Поляни, Рентгенограмма волокна, в сб. Исследование текстильных волокон при помощи рентгеновских лучей, под ред. И. И. Васильева и др., Гизлек-пром, 1938, стр. 60.
11. Д. Я. Цваникин, Высокомолек. соед., **6**, 2083, 1964.
12. C. W. Bunn, Nature, **161**, 929, 1948.
13. J. Mooney, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2828, 1941.
14. R. P. Wells, Text. Res. J., 1960, № 19, 668.
15. E. W. Fischer, H. Goddar, G. Schmidt, Makromolek. Chém., **119**, 170, 1968.
16. В. С. Куценко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, **10**, 838, 1968.
17. В. В. Нестеров, В. Г. Беленький, Л. Г. Сенютенкова, Биохимия, **34**, 824, 1969.
18. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
19. В. И. Герасимов, Д. Я. Цваникин, Высокомолек. соед., **A11**, 2659, 1969.
20. Б. М. Гинзбург, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., **8**, 1234, 1966.
21. R. Hosemann, J. Appl. Phys., **34**, 25, 1963.

---

#### EFFECT OF DRAWING ON SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLYMERIC FIBERS

*Sh. Tuichiev, N. Sultanov, B. M. Ginsburg,  
S. Ya. Frenkel*

#### Summary

Polyvinylalcohol fibers contrasted with iodine have been investigated by low- and wideangle X-ray diffraction. Density of the intrafibrillar amorphous regions has been estimated. The density is increased with degree of drawing at elevated temperatures. The scheme of the changes in the supermolecular structure of the fibers from crystallizable polymers in course of drawing has been proposed.