

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Гефтер, Фосфорсодержащие мономеры и полимеры, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 208, 277.
2. Пат. ФРГ, 1127583, 1962; РЖХим, 1964, № 2, 2C442П.
3. Л. А. Дацкевич, В. Д. Майборода, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 6, 1498, 1964.
4. В. Д. Майборода, Л. А. Дацкевич, Г. С. Колесников, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965, вып. 23, стр. 220.
5. Химия и применение фосфорорганических соединений, Труды II конференции, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 94, 105.
6. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 681.
7. В. В. Коршак, И. А. Грибова, В. К. Шитов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 210.
8. С. В. Горбачев, Лабораторный практикум по физической химии, изд-во «Высшая школа», 1963.

УДК 541.6:678.744:677.4:621.983.3

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫХ ВОЛОКОН, ПОДВЕРГНУТЫХ КРАТКОВРЕМЕННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫТЯЖКЕ

*Л. И. Слуцкер, О. С. Леликов, Л. Е. Утевский,
З. Ю. Черейский, И. М. Старк, Е. Е. Перепелкин*

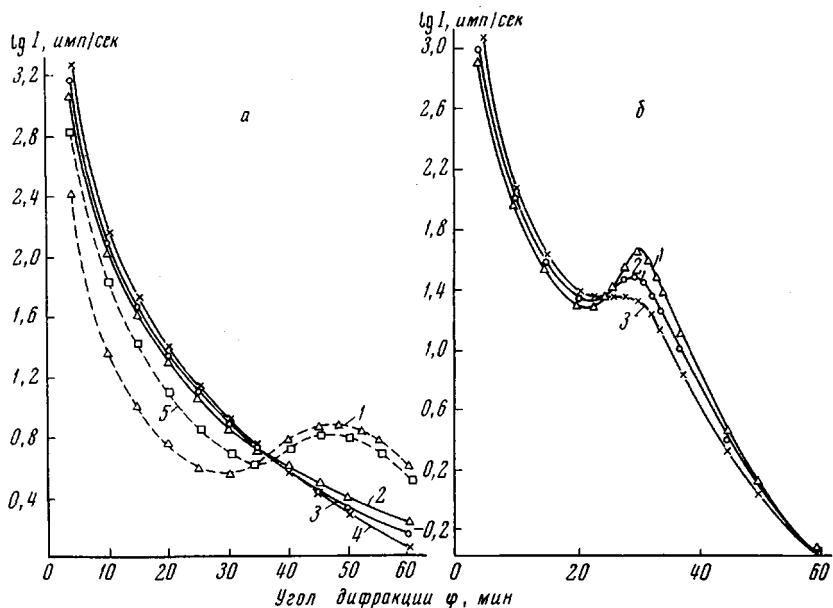
Известно, что при рассеянии рентгеновых лучей под малыми углами волокнами из поливинилового спирта (ПВС) [1—4], полиэтилена [5], полипропилена [6], полизтилентерефталата [2] меридиональный рефлекс с увеличением степени термической вытяжки уменьшается по интенсивности. При этом почти полное исчезновение малоуглового рефлекса наблюдалось для волокон со значительными степенями термовытяжки, полученных при сравнительно больших временах термовытяжки. В работах [1—5] уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса объясняется выравниванием плотностей чередующихся вдоль оси волокна аморфных и кристаллических участков за счет роста плотности аморфных участков с увеличением степени вытяжки.

В данной работе изучалось явление исчезновения малоуглового рефлекса для ПВС-волокон с малыми степенями термической вытяжки, которые были получены путем кратковременной термической вытяжки — 2 сек. при 240°. (Волокно мокрого метода формования подвергали пластификационной вытяжке в три раза, после чего использовали для проведения термической вытяжки в среде горячего воздуха.)

На рисунке, *a* представлена индикатриса рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами от исследуемых волокон. Видно, что исходное волокно (кривая 1) имеет небольшой, но достаточно выраженный рефлекс. В термовытянутых волокнах (максимальная степень вытяжки 2, 3 раза) малоугловой рефлекс совершенно отсутствует (кривые 2—4). Интенсивность диффузного рассеяния с увеличением степени термовытяжки возрастает. Прогрев исходного образца при фиксированной длине в условиях, идентичных условиям вытяжки (2 сек. при 240°), почти не изменяет интенсивности, положения и ширины малоуглового рефлекса (кривая 5).

Некоторые данные малоугловой и большеугловой рентгеновской дифракции от быстровытянутых волокон ПВС приведены в табл. 1. (Здесь и далее использовалось Cu $K\alpha$ -излучение.)

Рассмотрим вначале данные большеугловой дифракции, которые позволяют сделать некоторые заключения о поведении кристаллитов. Из табл. 1 видно, что полуширина меридионального рефлекса [002] в термовытянутых и в исходном волокнах практически одинаковая, а полуширина эквационального рефлекса [100] уменьшается с увеличением степени вытяжки.



Малоугловая рентгеновская дифракция от ПВС-волокон, подвергнутых кратковременной термической вытяжке (2 сек. при 240°) до (а) и после (б) термообработки:

(а) — степень вытяжки w : 1 — 1,0; 2 — 1,5; 3 — 2,0; 4 — 2,3; 5 — исходное волокно ($w = 1,0$), подвернутое прогреву при фиксированной длине (2 сек. при 240°); б — термообработка при фиксированной длине (18 сек. при 240°). Степень вытяжки w : 1 — 1,5; 2 — 2,0; 3 — 2,3

ториального рефлекса [100] с увеличением степени вытяжки увеличивается. Это свидетельствует о том, что продольные размеры кристаллитов остаются практически неизменными, а поперечные — уменьшаются. Можно предположить, что при вытяжке кристаллиты раскалываются вдоль своих C -осей. Подобное заключение для полиэтилена сделано в работе [8]. Отсутствие значительных кристаллизационных изменений (табл. 1) и то обстоятельство, что малоугловой рефлекс исчезает уже при очень малых степенях вытяжки (одновременно с возрастанием интенсивности диффузного рассеяния), делает затруднительным распространить на данный случай гипотезу о выравнивании плотностей аморфных и кристаллических участков в качестве основной причины исчезновения малоуглового рефлекса.

Наблюдаемое исчезновение малоуглового максимума (рисунок, а) можно попытаться объяснить следующим образом: поскольку наличие максимума означает достаточную регулярность во взаиморасположении кристаллитов (9—11), то исчезновение этого максимума может быть связано с ухудшением регулярности распределения кристаллитов (в добавок раскалывающихся) вдоль оси ориентации сравнительно с исходным волокном.

На основании данных табл. 1 можно также высказать предположение, что распад исходной структуры и степень нерегулярности структуры исследуемых волокон увеличиваются с увеличением вытяжки. Это подтверждают и данные по влиянию дополнительного прогрева на термовытянутые волокна (рисунок, б). Волокна были термообработаны при фиксированной длине в течение 18 сек. при 240° . В результате термообработки увеличились размеры кристаллитов, о чем свидетельствует уменьшение полуширины

Таблица 1

Некоторые данные рентгеновской дифракции от исследуемых ПВС-волокон *

Наименование	Степень вытяжки				
	1,0	1,0 **	1,5	2,0	2,3
Интенсивность малоуглового рефлекса I , имп/сек	8	6	—	—	—
Полуширина малоуглового рефлекса $\Delta\varphi_1$, мин.	23	20	—	—	—
Большой период d , Å	112	108	—	—	—
Полуширина меридионального рефлекса [002]	125	136	134	126	116
$\Delta\varphi_2$, мин.					
Полуширина экваториального рефлекса [100]	105	114	132	140	163
$\Delta\varphi_3$, мин.					
Интенсивность диффузного рассеяния на угле дифракции $\varphi = 4$ мин., имп/сек	278	714	1200	1370	1550

* Все малоугловые измерения проводили в меридиональном направлении; величины I , $\Delta\varphi_1$, d определяли после отделения малоугловых рефлексов от диффузной составляющей; обозначения рефлексов даны согласно [7], где ось C элементарной ячейки совпадает с осью ориентации волокна.

** Волокно термообрабатывали при фиксированной длине (2 сек. при 240°).

Таблица 2

Данные рентгеновской дифракции от термовытянутых ПВС-волокон, термообработанных при фиксированной длине 18 сек. при 240° *

Наименование	Степень термовытяжки		
	1,5	2,0	2,3
Интенсивность малоуглового рефлекса I , имп/сек	38	26	15
Полуширина малоуглового рефлекса $\Delta\varphi_1$, мин.	7,2	9,8	12,5
Большой период d , Å	173	174	183
Полуширина меридионального рефлекса [002]	78	72	68
$\Delta\varphi_2$, мин.			
Полуширина экваториального рефлекса [100]	55	52	54
$\Delta\varphi_3$, мин.			
Интенсивность диффузного рассеяния на угле дифракции $\varphi = 4$ мин., имп/сек	930	1100	1370

* Все малоугловые измерения проводили в меридиональном направлении; величины I , $\Delta\varphi_1$, d определяли после отделения малоугловых рефлексов от диффузной составляющей.

ны большеугловых рефлексов (табл. 2), и появлялись малоугловые рефлексы, интенсивность которых уменьшается, а полуширина увеличивается с увеличением степени вытяжки. Интенсивность диффузного рассеяния несколько снизилась, но осталась выше в волокнах с большей степенью вытяжки. Таким образом, и в термообработанных волокнах сохраняется нерегулярность тем большая, чем больше степень их вытяжки.

Полученные данные, а также данные работы [1] (в которой было показано, что для ПВС-волокон с увеличением степени вытяжки малоугловой рефлекс уменьшается по интенсивности и значительно «уширяется»), позволяют поставить вопрос о влиянии степени регулярности структуры на уменьшение интенсивности малоуглового рефлекса и для высокоориентированных полимеров.

Выводы

Обнаружено исчезновение малоуглового меридионального рентгеновского рефлекса для быстрых вытянутых волокон из поливинилового спирта с малой степенью термической вытяжки. Можно предположить, что отсутствие малоуглового рефлекса может быть связано с нерегулярностью надмолекулярной структуры волокон, причем эта нерегулярность увеличивается с увеличением степени вытяжки.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института искусственного волокна

Поступила в редакцию
4 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Mochizuki, J. Chem. Soc. Japan, 81, 44, 1960.
2. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, А. Г. Повещенко, С. Я. Френкель, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., А10, 1191, 1968.
3. Б. М. Гинзбург, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., 8, 1234, 1966.
4. Б. М. Гинзбург, Диссертация, 1966.
5. Ю. Д. Андриченко, Т. В. Дружинина, Ю. А. Зубов, А. А. Конкин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 2127, 1965.
6. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Т. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 406, 1964.
7. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, 1965, стр. 451.
8. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 353, 1967.
9. R. Hosemann, Polymer, 3, 349, 1962.
10. K. Hess, H. Kiessig, Kolloid-Z., 130, 10, 1953.
11. В. А. Марихин, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 7, 441, 1965.

УДК 678.54:620.193.91

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ ЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н. В. Варенцова, В. С. Домкин, В. А. Петренко

В последнее время в конденсаторостроении находят применение материалы на основе цианэтиловых эфиров целлюлозы, имеющие повышенное значение диэлектрической проницаемости [1, 2]. Известно [3, 4], что в процессе эксплуатации конденсаторов под действием электрического поля, особенно при повышенной температуре, происходит старение диэлектрика, заканчивающееся пробоем. Для некоторых органических пленок изучены закономерности электрического старения [3], тогда как для цианэтиловых эфиров целлюлозы такие данные в литературе отсутствуют.

В данной работе представлены результаты изучения закономерностей электрического старения одного из представителей цианэтиловых производных целлюлозы — цианэтилцеллюлозы (ЦЭЦ), содержащей 2,75 цианэтильных групп на одно целлюлозное звено. Пленку толщиной 20—100 мк приготавливали испарением 10%-ного раствора ЦЭЦ в смешанном растворителе метиленхлорид — метanol в соотношении 9 : 1.

В процессе работы изучены зависимости среднего времени «жизни» τ (время от момента приложения напряжения на образец до его пробоя) от напряженности электрического поля E и температуры T . Обработку экспериментальных результатов производили методом, предложенным в [4].