

## О СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ С БОЛЬШИМИ ПЕРИОДАМИ

*А. Ш. Гойхман*

Определение степени кристалличности часто сопряжено с известными трудностями, связанными с неоднозначностью при интерпретации результатов целого ряда методов, и допущениями, используемыми в теории того или иного метода измерения этого структурного параметра. Это относится к рентгеновскому методу (рассеяние в больших углах), измерениям плотности, ИК-спектроскопии и другим. Результаты измерений, полученные различными методами, отличаются друг от друга и плохо коррелируют между собой [1]. Знание же этого параметра весьма необходимо для нахождения корреляций между свойствами и структурой кристаллизующихся полимеров. Поэтому поиски если не абсолютного, то, по крайней мере, физически корректного способа оценки этого структурного параметра заслуживают внимания.

В данной работе рассматривается понятие «степень кристалличности» с точки зрения большепериодной структуры кристаллизующихся полимеров. Большой период, соответствующий максимуму дискретного рассеяния рентгеновых лучей в малых углах, является характерной особенностью надмолекулярной организации практических всех кристаллизующихся полимеров.

Происхождение дискретного максимума рассеяния в форме штриха, четырехточечной диаграммы, шарового рефлекса имеет причиной дифракцию на линейной системе с чередованием вдоль нее участков с высокой (кристаллиты) и низкой (аморфные области) электронной плотностью. Такую линейную систему (ограниченную в смысле когерентности рассеяния рентгеновых лучей) можно определить как «фибриллу». Кроме аморфных прослоек, включенных в фибриллу, имеются еще межфибриллярные области, содержащие неупорядоченный аморфный материал, не входящий в большепериодную структуру.

По отношению к линейной системе кристаллитов (фибрилле) вводится понятие «продольной (линейной) кристалличности», равной

$$k = a/d, \quad (1)$$

где  $d$  — большой период,  $a$  — длина кристаллита в периоде. Измерения величины  $a$  могут быть проведены из данных рассеяния рентгеновых лучей в больших и малых [2] углах.

В настоящее время для широкого круга кристаллизующихся полимеров накоплен большой материал по измерениям  $d$  и  $a$  для различных воздействий на образец (отжиг, вытягивание, термообработка и т. п.).

На рис. 1 сопоставлены величины  $a$  и  $d$  для различных полимеров, причем величины  $a$  определены различным образом. С хорошим приближением эти точки укладываются на одну общую прямую (точность измерения  $d$  составляет 5,  $a$  — 5–10%). Отклонения  $K$  от среднего значения невелики (максимальное отклонение  $\pm 0,12$ ). Причина универсального характера зависимости  $a = \psi(d)$  в настоящее время не ясна. Однако ее можно использовать для оценки степени кристалличности. Статистическая обработка большого числа данных дает для всех приведенных полимеров значение  $\langle K \rangle = 0,666 \approx 2/3$ .

Прежде всего можно оценить степень кристалличности фибриллы, учитывая значение плотностей кристаллитов и аморфных прослоек —  $\rho_c$  и  $\rho_a$ .

Степень кристалличности можно представить в виде объемной или весовой доли кристаллитов в фибрилле. Очевидно, что  $\chi_{\Phi}^V$  (объемная крис-

талличность) в предположении одинакового сечения аморфной и кристаллической частей фибриллы будет равна и  $\langle \kappa_{\phi}^V \rangle = 2/3$ .

Если обозначить поперечное сечение фибриллы как  $Q$ , длину кристаллита  $a = \frac{2}{3} d$ , длину аморфного промежутка  $l = \frac{1}{3} d$ , а степень кристалличности (весовую) —  $\kappa_{\phi}^m$ , то можно записать соотношение

$$\kappa_{\phi}^m = \frac{\frac{2}{3} Q \cdot d \cdot \rho_k}{\frac{1}{3} (2Q d \rho_k + Q d \rho_a)}$$

или

$$\kappa_{\phi}^m = \frac{2}{2 + \rho_a / \rho_k} \quad (2)$$

Прямые и косвенные измерения величины  $\rho_a$  показывают, что она составляет 0,4—0,5  $\rho_k$  [10, 11].

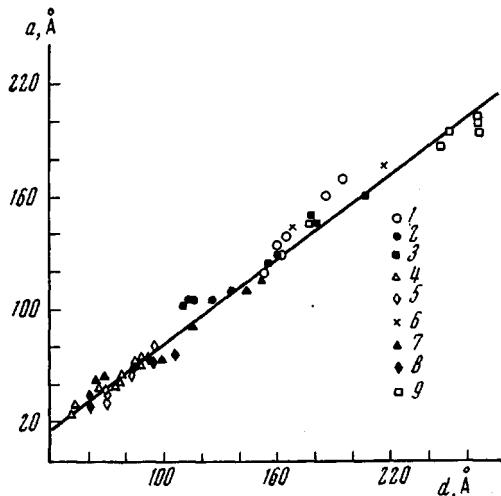


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость длины кристаллита от величины большого периода для различных кристаллизующихся полимеров:

1 — полиэтилен, волокно [3]; 2 — поливиниловый спирт, волокно [4]; 3 — полиэтилен, волокно [5]; 4 — поликарбонат, пленка [6]; 5 — полиамид-66, пленка [7]; 6 — полипропилен, волокно [8]; 7 — поликарбонат, волокно, подвергнутое отжигу под натяжением [8]; 8 — поликарбонат, волокно с различными степенями вытяжки [9]; 9 — полиэтилен, волокно [3]

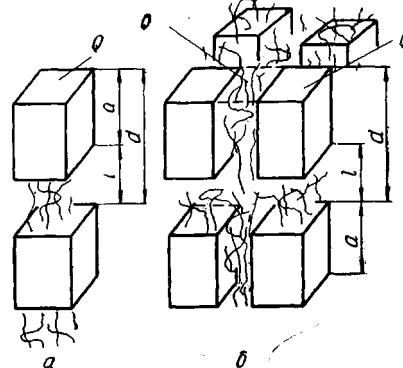


Рис. 2

Рис. 2. К расчету степени кристалличности полимера с большепериодной структурой; а — единичная фибрилла, б — фибриллы с прилегающими «вертикальными» аморфными прослойками

Таким образом, величину  $\kappa_{\phi}^m$  можно из этих данных оценить равной 0,75—0,80. Согласно измерениям, проведенным в [12],  $\rho_a = 0,8 \rho_k$ . Это приводит к снижению  $\kappa_{\phi}^m$  до 0,7. Вообще, оценки  $\rho_a$  носят пока ориентировочный характер и проведены для весьма ограниченного круга полимеров. Важным здесь является то, что как  $\kappa_{\phi}^V$ , так и  $\kappa_{\phi}^m$  практически постоянны, причем постоянство  $\kappa_{\phi}^V$  при самых различных обработках образцов подтверждается экспериментально. Таким образом, те воздействия, которые приводят к заметным изменениям степени кристалличности образца, не изменяют кристалличности фибриллы, по крайней мере объемной доли кристаллитов. Величина  $\kappa_{\phi}^m$  будет возрастать при уменьшении плотности аморфной прослойки, что видно из анализа формулы (2). Действительно,

$\kappa_{\phi}^m = 1$ , когда  $\rho_a = 0$  (фибрилла не содержит аморфной прослойки, кристаллиты разделены вакуумом) и  $\kappa_{\phi}^m = \frac{2}{3}$ , когда  $\rho_a = \rho_k$  (при этом величина  $\kappa_{\phi}^m$  теряет физический смысл и ее правильнее было бы записать в виде предела  $\lim_{\rho_a \rightarrow \rho_k} \kappa_{\phi}^m = \frac{2}{3}$ ). Эти предельные случаи, конечно, не реализуются практически, но дают полезную оценку границ, в которых может находиться величина  $\kappa_{\phi}^m: \frac{2}{3} < \kappa_{\phi}^m \leq 1$ .

Поскольку аморфные прослойки имеются и между фибриллами («вертикальные» прослойки), кристалличность образца  $\kappa^{(V, m)} < \kappa_{\phi}^{(V, m)}$ . Ее также можно попытаться оценить, однако здесь уже неизбежны допущения, не вытекающие непосредственно из эксперимента.

На рис. 2,б показан фрагмент, включающий фибриллу с большим периодом и вертикальную аморфную прослойку (ее сечение обозначим  $Q'$  и плотность  $\rho_a'$ ). Для простоты расчетов примем, что фибрилла имеет квадратное сечение (типа прямоугольной «стопки») [13]. Тогда  $\kappa^m$  будет

$$\kappa^m = \frac{m_k}{m_k + m_{a, \phi} + 3m_a'}, \quad (3)$$

где  $m_a'$  — масса вертикальной аморфной прослойки, прилегающей к фибрилле на длине, равной  $d$ ; коэффициент 3 перед  $m_a'$  появляется потому, что фибрилла окружена этими вертикальными прослойками со всех сторон;  $m_k = (\frac{2}{3}) \cdot Q \cdot d \cdot \rho_k$  — масса кристаллита в фрагменте;  $m_{a, \phi} = (\frac{1}{3}) \cdot Q \cdot d \cdot \rho_a$  — масса аморфной прослойки в фибрилле («горизонтальная» прослойка);  $m_a' = Q' \cdot d \cdot \rho_a'$ .

Тогда

$$\frac{1}{\kappa^m} = \frac{1}{\kappa_{\phi}^m} + \frac{9Q' \cdot \rho_a'}{2Q \cdot \rho_k} \quad (4)$$

Мы видим, что  $\kappa^m$  уже не является величиной универсальной, как  $\kappa_{\phi}^m$ , а определяется членом  $9/2 Q' \rho_a' / Q \rho_k$ , в котором отношения  $Q'/Q$  и  $\rho_a'/\rho_k$  могут изменяться в весьма широких пределах.

Рассмотрим несколько предельных случаев. 1)  $Q' = 0$  («паракристаллические слои» Хоземана — Бонара [14]). В этом случае  $\kappa^m = \kappa_{\phi}^m \cdot 2$ . 2)  $Q' = Q$ . Если принять условие  $\rho_a' = \rho_a \approx 0,5 \rho_k$ , то

$$\frac{1}{\kappa^m} = \frac{1}{\kappa_{\phi}^m} + \frac{9}{4} \cdot Q'/Q \quad (5)$$

и в случае  $Q' = Q$   $\kappa^m = 0,28 - 0,30$ , что весьма близко к значениям  $\kappa$ , определяемым во многих полимерах, например в поликапроамиде методом измерения плотности.

Оценим теперь объемную степень кристалличности образца. Объем фибриллы в пределах одного периода будет  $Q \cdot d$ , объем вертикальной прослойки в тех же пределах длины —  $Q' \cdot d$  (в формуле для  $\kappa^v$  будет  $3Q' \cdot d$ ); общий объем фрагмента —  $d(Q + 3Q')$ , объем кристаллита  $(2/3) d \cdot Q$ .

Тогда

$$\kappa^v = \frac{2dQ}{3d(Q + 3Q')} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{1 + 3 \frac{Q'}{Q}} \quad (6)$$

Для тех же предельных случаев имеем

$$Q' = 0, \kappa^v = 2/3 = \langle \kappa_{\phi}^v \rangle, Q' = Q, \kappa^v \cong 0,16.$$

## Выводы

Кристаллизующиеся полимеры с большими периодами могут рассматриваться как гетерогенные системы из фибрилл (области, где неупорядоченный материал входит в большепериодную структуру) с постоянной объемной степенью кристалличности, равной  $\langle \kappa_{\Phi} V \rangle = 0,666$ , и аморфных прослоек, не входящих в большие периоды. Относительный объем, занимаемый последними, и их плотность определяют экспериментально измеряемые изменения степени кристалличности.

Киевский филиал Всесоюзного  
научно-исследовательского института  
искусственного волокна

Поступила в редакцию  
25 I 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. R usch e g, Faserforsch. und Textiltechn. 15, 513, 1964.
2. Д. Я. Цваникин, Высокомолек. соед., 6, 2078; 2083, 1964; Кристаллография, 12, 555, 1967.
3. Ю. Д. Анидриченко, Т. В. Дружинина, Ю. А. Зубов, А. А. Конкин, Д. Я. Цваникин, Высокомолек. соед., 7, 2126, 1965.
4. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, А. Г. Повещако, С. Я. Френкель, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., A10, 1191, 1968.
5. W. O. Statton, G. M. Godard, J. appl. Phys., 28, 1111, 1957.
6. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цваникин, Высокомолек. соед., 6, 2131, 1964.
7. H. Starkweather, J. Whitney, D. R. Johnson, J. Polymer Sci. A1, 715, 1963.
8. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цваникин, Высокомолек. соед., 7, 1848, 1965.
9. А. Ш. Гойхман, Н. П. Мацебора, Высокомолек. соед., A14, 47, 1972.
10. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 838, 1968.
11. И. И. Переяреко, В. А. Гречишкян, Л. Г. Казарян, Ж. Г. Ва-силенко, В. А. Берестнев, Высокомолек. соед., A12, 438, 1970.
12. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 2025, 1970.
13. А. А. Ястребинский, Диссертация, 1965.
14. R. Bonagut, R. Nosemann, Kolloid-Z und Z. für Polymere, 186, 16, 1962.

УДК 541.64 : 547.458 : 621.385.833

## ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ГИДРАЦЕЛЛЮЗНЫХ ПЛЕНОК

*В. М. Ирклей, А. П. Очкавский, А. С. Рябченко,  
М. П. Носов*

Первые электронно-микроскопические снимки поверхности гидратцеллюзных пленок (целлофана) были получены Воссом и Мейер-Бергом [1]. В последующих работах [2—4] делаются выводы, что в процессе формирования целлофана проиhs одит ориентация ассоциатов ксантофената целлюлозы, которые в форме микрофибрил образуют плотный поверхностный слой, и структура целлофана в основном обусловливается условиями формирования, режимом сушки и видом применяемого пластификатора.

Опубликованные данные не дают достаточной информации о структуре целлофана. В частности, совершенно неясно, какое действие на структуру целлофана оказывает пластификатор. Выяснение этих факторов особенно необходимо для решения технологических задач процесса получения гидратцеллюзных пленок.

Цель данной работы — исследование структуры целлофана методом электронной микроскопии и выяснение роли пластификатора в структурных превращениях целлофана.