

## ВЛИЯНИЕ ВЫТЯЖКИ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ВОЛОКОН НА ИХ СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

*Б. М. Гинзбург, М. А. Мартынов*

В работах [1–6] было исследовано влияние вытяжки волокон полимеров на их надмолекулярную организацию (НМО). Среди различных параметров НМО, по данным малоуглового рассеяния рентгеновых лучей, методом, предложенным Цванкиным [7], в работах [1–5] определяли размеры кристаллических участков вдоль оси текстуры и отношение  $K$  этих размеров к длине больших периодов. Поскольку для высокоориентированных волокон моделью их НМО является фибрilla с чередующимися кристаллическими и аморфными участками, величина  $K$  есть мера внутрифибрillярной степени кристалличности. В работе [3] при «контрастировании» волокон из поливинилового спирта иодом было показано, что большая часть сорбированного иода концентрируется вне тех аморфных участков, плотность которых определяет интенсивность малоуглового рефлекса. Было сделано предположение о существовании межфибрillярных аморфных участков, раздвигая которые, иод в большом количестве может сорбироваться волокном. Однако из-за изменения объема межфибрillярного пространства в результате сорбции иода трудно было сделать какие-либо выводы о доле межфибрillярных аморфных участков (заполненных, в отличие от пустот, полимерным веществом) в исходных волокнах.

Цель настоящей работы — определение общей степени кристалличности  $K_o$  волокон из полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и изотактического полипропилена (ИПП), для которых величина  $K$  может быть получена на основании данных работы [5], и сравнение общей и внутрифибрillярной степеней кристалличности.

### Образцы и методики

Исследовали те же образцы волокон, что и в работе [5]. Ввиду большой трудоемкости определения  $K_o$  для ориентированных систем измерения проводили только для волокон с наименьшей и наибольшей степенями вытяжки  $w$ .

Величину  $K_o$  определяли по методикам [8–10]. В [11] было показано, что измерения  $K_o$  по этим методикам дают результаты, наиболее близкие к абсолютным значениям рентгеновской степени кристалличности.

Для учета ориентации [10] волокон из ПЭНД снимали кривые азимутального распределения интенсивности дифракции при углах  $2\theta$ , равных 9; 25,5 (точки «фона»); 19,5 (максимум аморфного гало); 21,4 и 23,8° (максимумы рефлексов 110 и 200). Для волокон из ИПП снимали кривые при углах 10; 14,1; 15,5; 16,8; 17,7; 18,7; 19,8; 21,5 и 30°.

По полученным кривым азимутального распределения находили среднюю интенсивность рассеяния в интервале углов 0–360° при каждом заданном угле  $2\theta$  по уравнению

$$\bar{I}_{2\theta} = \frac{\int_0^{\pi/2} I_{2\theta}(\alpha) \cos \alpha d\alpha}{\int_0^{\pi/2} \cos \alpha d\alpha}, \quad (1)$$

где  $I_{2\theta}(\alpha)$  — интенсивность дифракции в зависимости от азимутального угла  $\alpha$  при фиксированном угле  $2\theta$ .

На основании соотношений средних интенсивностей фона, аморфного гало и кристаллических рефлексов вносили поправки в дифракционную кривую, полученную обычным способом в развертке по углам  $2\theta$  методом «на прохождение». По исправленной кривой вычисляли  $K_o$ . Абсолютная погрешность измерений  $K_o$  составляла ±3%. Дифракционные кривые получали на установке УРС-50ИМ на медном излучении, фильтрованном никелем.

## Результаты и их обсуждение

В таблице представлены результаты измерений  $K_o$ . Величины  $K$  рассчитаны по данным [5]. Следует отметить, что  $K$  – это объемная доля кристаллитов в фибриллах. Поэтому для сопоставления  $K_o$  и внутрифибриллярной весовой степени кристалличности  $K_\Phi$  последнюю надо рассчитать по формуле

$$K_\Phi = \frac{K}{(1-K)\frac{\rho_a}{\rho_k} + K}, \quad (2)$$

где  $\rho_a$  и  $\rho_k$  – плотности аморфных и кристаллических участков соответственно. При расчете  $K_\Phi$  на основании работ [3, 12–14] мы приняли  $\rho_a/\rho_k = -0,9$ , а в качестве  $K$  взяли среднее между  $K_g$  и  $K_c$  (индексы «г» и «с» относятся к гауссову и случайному распределению кристаллитов в модели фибриллы, предложенной в [7]).

Структурные параметры волокон ПЭНД и ИПП

Полимеры	$T_b$ , °С	$w$ , %	$K_c$ , %	$K_g$ , %	$K_\Phi$ , %	$K_o$ , %	$K_o/K_\Phi$	$A_\Phi$ , %	$A_m$ , %
ПЭНД	50	520	65	63	66	50	$0,76 \pm 0,09$	$24 \pm 8$	$26 \pm 10$
	50	580	66	63	67	—	—	—	—
	50	640	60	60	63	—	—	—	—
	50	700	61	61	64	—	—	—	—
	50	760	62	62	65	50	$0,77 \pm 0,10$	$27 \pm 9$	$23 \pm 10$
	100	550	65	65	67	67	$1,00 \pm 0,13$	$33 \pm 11$	$< 13$
	100	700	68	65	69	—	—	—	—
	100	850	70	65	70	—	—	—	—
	100	1000	72	65	71	—	—	—	—
	100	1300	68	65	69	72	$1,05 \pm 0,13$	$28 \pm 9$	$< 10$
ИПП	20	200	55	57	59	34	$0,58 \pm 0,08$	$24 \pm 8$	$42 \pm 10$
	20	300	53	58	58	—	—	—	—
	20	400	66	64	67	—	—	—	—
	20	580	66	64	67	38	$0,56 \pm 0,08$	$18 \pm 6$	$44 \pm 8$
	165	200	64	59	64	53	$0,83 \pm 0,10$	$30 \pm 10$	$17 \pm 12$
	165	400	67	69	70	—	—	—	—
	165	600	73	69	73	—	—	—	—
	165	800	67	64	68	52	$0,77 \pm 0,10$	$25 \pm 8$	$23 \pm 10$

Из данных таблицы следует, что для волокон из ИПП величина  $K_\Phi$  всегда больше  $K_o$ . Можно сделать вывод, что кроме внутрифибриллярных существуют межфибриллярные аморфные участки. Разница между  $K_o$  и  $K_\Phi$  уменьшается с увеличением температуры вытяжки ( $T_b$ ).

Качественно та же картина наблюдается и для волокон из ПЭНД, однако, в отличие от ИПП, уже при  $T_b=50^\circ$  отношение  $K_o/K_\Phi$  достаточно велико, а при  $T_b=100^\circ$  оно равно единице. Используя соотношения

$$K_\Phi = \frac{K_o}{A_\Phi + K_o} \quad (3)$$

$$K_o + A_\Phi + A_m = 1, \quad (4)$$

можно рассчитать весовую долю внутрифибриллярных ( $A_\Phi$ ) и межфибриллярных ( $A_m$ ) аморфных участков (таблица).

Увеличение  $K_o$  с ростом  $T_b$  происходит за счет кристаллизации межфибриллярных аморфных участков. Когда доля их становится меньше 10–13% (например, для ПЭНД при  $T_b=100^\circ$ ), можно полагать, что НМО полимера представляет собой скорее чередующиеся извилистые слои, чем фибриллы.

Этот вывод согласуется с результатами электронно-микроскопических наблюдений влияния повышения температуры вытяжки или отжига: происходит утолщение фибрилл или их срастание в поперечном направлении [15, 16].

С ростом степени вытяжки при постоянном значении  $T_v$  величина  $K_o$  либо не меняется, либо незначительно увеличивается.

Внутрифибриллярная степень кристалличности в пределах погрешности измерений также не меняется с ростом  $w$ . Следует, однако, подчеркнуть, что мы приняли отношение  $\rho_a/\rho_k$  одинаковым для всех волокон, а в работах [1–3, 17] показано, что  $\rho_a$  несколько увеличивается с ростом  $w$ . Последнее обстоятельство при неизменности  $K$  должно приводить к увеличению  $A_f$ . Поскольку же  $K_o$  не изменяется (или даже увеличивается), то компенсация увеличения  $A_f$  может произойти за счет уменьшения  $A_m$ .

Подчеркнем, что этот вывод носит качественный характер, так как при относительно небольшой погрешности измерений  $K_o$  погрешность измерений  $K_f$  и  $\rho_a$  [3] достигала 10% и не позволяла количественно оценить их изменения с ростом  $w$ .

С ростом степени вытяжки происходит уменьшение доли межфибриллярных аморфных участков. Это заключение согласуется с результатом, полученным в [3]: уменьшением количества иода, сорбированного межфибриллярными аморфными участками, при увеличении степени вытяжки волокон из поливинилового спирта. В [3] был сделан вывод об уплотнении межфибриллярных аморфных участков; однако уплотнение до уровня кристаллитов — это то же самое, что уменьшение доли аморфных участков.

С другой стороны, в [3, 5, 18, 19] показано, что с ростом  $w$  происходит расплывание малоугловых штриховых рефлексов вдоль слоевых линий. Было предложено два варианта интерпретации этого явления [3, 5]: утоньшение некогерентных фибрилл или увеличение извилистости кристаллических участков (т. е. уменьшение поперечных размеров областей когерентности). Первый вариант из-за увеличения числа фибрилл и увеличения площади их границ, по-видимому, должен был бы привести к увеличению доли межфибриллярных участков. Следовательно, на основании данных настоящей работы следует отдать предпочтение второму варианту.

Таким образом, с ростом степени вытяжки волокон при фиксированной температуре вытяжки кроме увеличения весовой доли внутрифибриллярных и уменьшения доли межфибриллярных аморфных участков, по-видимому, происходит увеличение извилистости кристаллических участков.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР  
Охтинское научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
31 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, А. Г. Повещенко, С. Я. Френкель, А. Я. Сорокин, Высокомолек. соед., A10, 1191, 1968.
2. Б. М. Гинзбург, Н. Султанов, К. Б. Курбатов, Ш. Туйчиев, Высокомолек. соед., A13, 1993, 1971.
3. Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A12, 2025, 1970.
4. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, И. Т. Монева, А. А. Хусаинов, С. Я. Межирова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A13, 2248, 1971.
5. Б. М. Гинзбург, К. Б. Курбатов, М. А. Мартынов, С. Я. Межирова, Ш. Туйчиев, А. А. Хусаинов, Высокомолек. соед., A15, 1407, 1973.
6. И. Т. Монева, Ш. Туйчиев, А. А. Хусаинов, Б. М. Гинзбург, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1971, 7.
7. Д. Я. Цвакин, Диссертация, 1970.
8. Р. Н. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 44–46, 24, 1961.
9. A. Weidinger, R. N. Hermans, Makromolek. Chem., 50, 98, 1961.
10. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 9.
11. E. Martuscelli, M. A. Martynov, Makromolek. Chem., 111, 50, 1968.
12. E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., 118, 144, 1968.
13. E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, Makromolek. Chem., 119, 170, 1968.
14. Н. М. Больбит, Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A15, 427, 1973.

15. E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 226, 30, 1968.  
 16. E. W. Fischer, H. Goddar, J. Polymer Sci., C16, 4405, 1969.  
 17. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1157, 1969.  
 18. A. Peterlin, F. J. Balta-Calleja, J. Appl. Phys., 40, 4238, 1969.  
 19. F. J. Balta-Calleja, A. Peterlin, J. Mater. Sci., 4, 722, 1969.

УДК 541.(64+24):543.422

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕРА НА ВРАЩАТЕЛЬНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ СПИНОВОГО ЗОНДА

*Т. В. Соснина, А. М. Крайцберг, Б. Р. Смирнов,  
В. Б. Стрюков, Г. В. Королев*

В выполненных до настоящего времени работах по изучению диффузионной подвижности иминоксильных радикалов в полимерах (метод спинового зонда) показано, что подвижность введенных парамагнитных молекул отражает в той или иной степени подвижность полимерной матрицы.

В этой связи актуальным является вопрос о размерах микрообластей полимера, подвижность которых оказывается на движении малой молекулы-зонда. Ответ на этот вопрос может быть получен при исследовании зависимости характера движения спинового зонда от молекулярного веса исследуемого полимера.

**Энергии активации и предэкспоненциальные множители образцов ПЭ и ПБ различного молекулярного веса**

ПЭ			ПБ		
<i>M</i>	<i>E</i> , ккал/моль	<i>lg v<sub>0</sub></i>	<i>M</i>	<i>E</i> , ккал/моль	<i>lg v<sub>0</sub></i>
10 <sup>5</sup>	10,0	17,0	1,6·10 <sup>8</sup>	8,1	15,6
2·10 <sup>3</sup>	10,9	17,2	5,8·10 <sup>5</sup>	8,1	15,6
1,5·10 <sup>3</sup>	8,4	15,9	3,8·10 <sup>5</sup>	8,1	15,6
5,63·10 <sup>2</sup>	9,8	16,9	1·10 <sup>5</sup>	8,1	15,6
2,52·10 <sup>2</sup>	7,3	15,1	8,0·10 <sup>3</sup>	8,1	15,6
1,58·10 <sup>2</sup>	5,1	13,8	4,9·10 <sup>3</sup>	8,1	15,6
100 (гептан)	4,5	15,5	1,6·10 <sup>3</sup>	8,1	15,6
86 (гексан)	2,4	12,9	108 (циклооктадиен)	5,1	13,5

Можно ожидать, что изменение характера движения молекулы-зонда будет происходить в том случае, когда размеры макромолекул будут соизмеримы с размерами дифундирующих молекул.

Ранее исследовали зависимость подвижности иминоксильных радикалов от молекулярного веса полимера (полиэтилена (ПЭ)) лишь в узком интервале молекулярных весов (от 2,4·10<sup>4</sup> до 4·10<sup>5</sup>) [1]. При этом не было обнаружено зависимости подвижности радикала от молекулярного веса полимера. Это, по-видимому, связано с тем, что в этом интервале молекулярных весов размеры молекул полимера были значительно больше «чувствительной зоны».

Нами было предпринято исследование зависимости подвижности спинового зонда от молекулярного веса образцов ПЭ и полибутадиена (ПБ) в широком интервале молекулярных весов (10<sup>2</sup>–10<sup>6</sup>).

### Экспериментальная часть

В работе использовали монодисперсные образцы ( $M_w/M_n \approx 1,06$ ) ПБ молекулярных весов от 1,6·10<sup>6</sup> до димеров и полидисперсные образцы ( $M_w/M_n \approx 2$ ) ПЭ от 10<sup>5</sup> до 1,58·10<sup>2</sup>\*.

\* Авторы выражают благодарность Г. В. Виноградову и П. Е. Матковскому за предоставление образцов.