

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашников, Докл. АН СССР, 166, 874, 1966.
2. А. А. Донцов, А. Н. Каменский, Л. И. Прохоров, А. В. Чулюкина, А. Б. Иванов, Высокомолек. соед., 614, 3, 1972.
3. А. Б. Иванов, А. А. Донцов, А. Е. Корнеев, А. Н. Каменский, В. Ф. Евстратов, Докл. АН СССР, 211, 1108, 1973.
4. Т. В. Литвинова, Р. П. Иванова, Б. Г. Титов, Каучук и резина, 1974, № 9, 10.
5. А. Б. Иванов, Диссертация, 1974.
6. Г. Р. Мазина, З. М. Устинова, Н. М. Фодиман, С. С. Вуюцкий, Колloidн. ж., 30, 432, 1968.
7. Б. А. Догадкин, Учение о каучуке, ГНТИ, 1938.
8. Н. В. Прозоровская, Диссертация, 1965.
9. Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе, «Химия», 1966.
10. Г. С. Кангаров, Г. М. Бартенев. Каучук и резина, 1973, № 6, 8.
11. А. Я. Малкин, А. И. Леонов. Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 98.
12. А. В. Чулюкина, Диссертация, 1975.

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В НАТУРАЛЬНОМ ШЕЛКЕ ПРИ ЕГО НАГРУЖЕНИИ

А. А. Ястrebинский, Б. Н. Нарзуллаев, А. И. Слуцкер,  
А. М. Кузнецова, А. М. Мухаммадиева

Структурно-механические исследования природных волокон (хлопок, шерсть, шелк) интенсивно развиваются [1—4]. Изучение структуры природных волокон и их поведения при нагружении методами рентгеновской дифракции позволяет выявить элементы строения, определяющие деформационные и прочностные свойства природных волокон [1, 5], точнее определить особенности самой структуры.

В данной работе ставилась задача путем использования рентгеновской дифракции под большими углами получить сведения о поведении структуры волокон натурального шелка при их нагружении.

Исследования проводили на волокнах натурального шелка-сырца, представляющего собой техническую нить, полученную путем соединения четырех—семи коконных нитей в одну общую.

Для получения максимальной интенсивности дифракции рентгеновых лучей применяли образец оптимальной толщины, которая для  $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения составляла  $\sim 1 \text{ м.м.}$  Нити шелковых волокон с помощью станка наматывали на разборную рамку, укладывая их строго параллельно друг другу. Затем образец помещали в специальный динамометр-нагружатель, где он мог подвергаться различным растягивающим усилиям. Деформацию образца определяли с помощью микроскопа МИР-12 по наносимым на волокно меткам. Ионизационные измерения углового распределения интенсивности дифракции проводили на рентгеноструктурной установке УРС-50И со счетчиком МСТР-4.

Прежде чем приступить к ионизационным измерениям, необходимо было определить разрывную нагрузку и предразрывное удлинение натурального шелка. Как видно из рис. 1, предразрывное удлинение для волокон натурального шелка с серицином равно  $\sim 5,5\%$ , а без серицина  $\sim 11\%$ . Из этого следует, что волокна с серицином жестче, хотя разрывное напряжение  $\sigma_r$  для того и другого практически одинаково. Нагружение образцов вели в области упругой деформации до 4%. Измерения проводили на ненагруженном, нагруженном последовательно два раза и на разгруженном образце (для выявления степени обратимости эффектов). Наблюдаемый на рентгенограмме меридиональный рефлекс на угле дифракции  $2\theta \approx 24^\circ 50'$  сравнительно сильный. Изучение меридиональных рефлексов важно, потому что они связаны со взаиморасположением атомов в кристаллических областях вдоль оси волокна. Раздвижение

атомов в скелете цепных молекул при нагружении волокна должно приводить к смещению меридиональных рефлексов к центру рентгенограммы. Для получения наибольшей интенсивности меридионального рефлекса образец ориентировали относительно пучка рентгеновых лучей таким образом, чтобы угол между первичным пучком и осью волокна был равен половине угла, под которым наблюдается максимум дифракции. В нашем случае угол наклона составлял  $\sim 12^\circ$ .

На рис. 2 представлены распределения интенсивности дифракции для меридионального рефлекса. Видно, что под действием нагрузки меридиональный рефлекс смещается в сторону меньших углов. При этом несколько уменьшается его пищевая интенсивность. Отметим также, что полуширина меридионального рефлекса при нагружении несколько увеличивается (до  $\sim 20\%$  при деформации образца на  $\sim 3\%$ ). После разгрузки образца рефлекс почти полностью возвращается в исходное положение. Увеличение ширины меридионального рефлекса скорее всего связано с неравномерностью нагружения кристаллитов. Из-за неизбежной разнодлинности волокон в пучке (нити) и из-за неоднородности строения самого волокна разные кристаллиты несколько по-разному нагружаются, и изменение межплоскостных расстояний оказывается в различных кристаллитах неодинаковым, распределяясь вокруг некоторого среднего. Поэтому рефлекс уширяется, а его интенсивность (пищевая) падает.

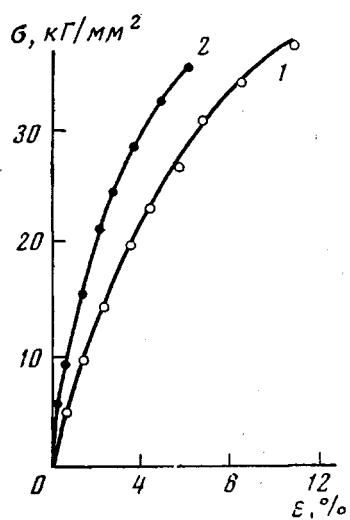


Рис. 1. Диаграмма нагружения волокон натурального шелка: 1 — фибронин; 2 — фибронин с серцином

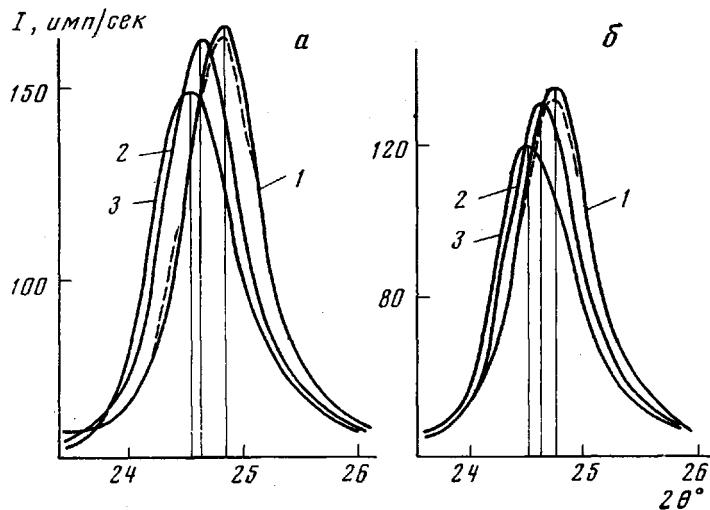


Рис. 2. Угловые зависимости интенсивности дифракции для меридионального рефлекса исходного (1) и нагруженного (2, 3):

а — фибронин с серцином; б — фибронин; а:  $\sigma = 0$  (1),  $16$  (2) и  $24$   $\text{kG/mm}^2$  (3); б:  $\sigma = 0$  (1),  $6$  (2) и  $12$   $\text{kG/mm}^2$  (3); пунктирная кривая — разгруженный

Смещение же рефлекса  $\Delta 2\theta$  при нагружении образца связано, как известно [6—8], со средней деформацией межплоскостного расстояния в кристаллите. Относительное изменение периода решетки кристаллита  $\epsilon_k = \Delta d/d$  может быть найдено из смещения рефлекса  $\Delta 2\theta/2\theta$  [1]:  $\epsilon_k = \Delta d/d = \Delta 2\theta/2\theta$  (для углов  $2\theta < 40^\circ$ ), где  $d$  — межплоскостное расстоя-

ние ( $\Delta d$  — его изменение),  $\theta$  — угол Вульфа — Брегга, отвечающий середине контура рефлекса ( $\Delta\theta$  — смещение рефлекса).

Данные рис. 2 позволили определить величину среднего относительного растяжения решетки кристаллитов. На рис. 3 представлены результаты рентгеновских измерений значений  $\varepsilon_k$  в зависимости от растягивающего напряжения  $\sigma$ . Из рис. 3 видно, что, хотя и имеется разброс точек, вызванный трудностью равномерной загрузки пучка волокон, все же наблюдается линейная зависимость между  $\varepsilon_k$  и  $\sigma$ , т.е. чем больше нагрузка, тем сильнее растягивается кристаллическая решетка в натуральном шелке. По данным рис. 3 определили модуль упругости кристаллической решетки натурального шелка  $E_k = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon_k$ , оказавшийся равным  $\sim 3000 \text{ кГ/мм}^2$ . В связи с большим разбросом точек были проведены многократные измерения и определена точность измерения, которая составила  $\sim 500 \text{ кГ/мм}^2$ . Оценим расчетные значения модуля упругости кристаллитов

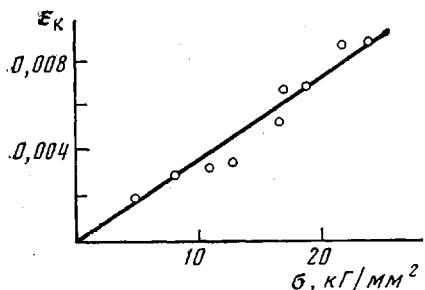
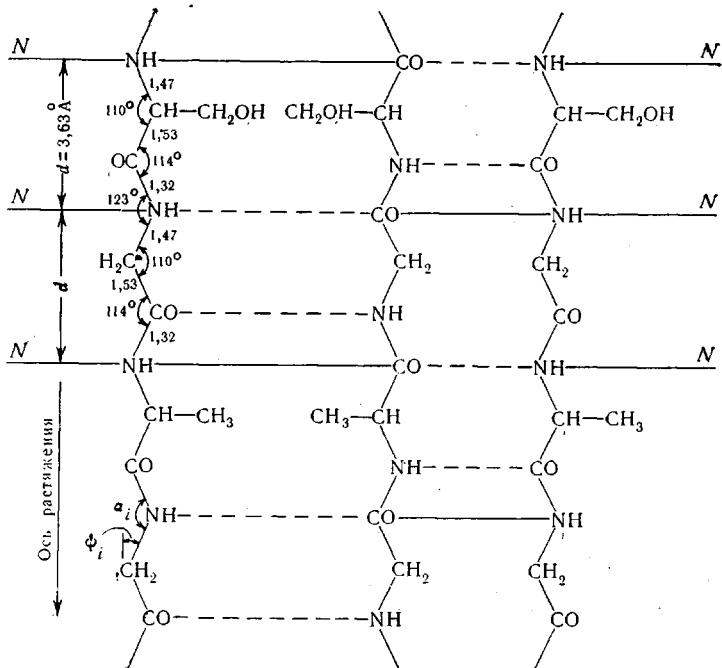


Рис. 3. Зависимость деформации от напряжения для кристаллической решетки волокон натурального шелка

шелка. Для этого ниже приведена схема строения решетки кристаллических участков волокна фиброна, состоящих из участков распряженных



полипептидных цепей, содержащих глицин, аланин и серин. Отдельные цепи взаимно связаны в попоперечном направлении водородными связями, возникающими между группами соседних цепей [9].

Используя методику [10] и данные [9, 11], мы рассчитали теоретическое значение модуля упругости для распрямленной полипептидной цепи. Расчет модуля  $E$  проводили по уравнению

$$E = \frac{L}{S \left( \sum_i \frac{1}{k_i} \cos^2 \psi_i + \sum_i \frac{1}{d_i} \sin^2 \psi_i \right)} \quad (1)$$

где  $L$  — период идентичности вдоль оси текстуры, равный  $3,63 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ,  $S$  — площадь поперечного сечения молекулы;  $k_i$  —  $d_i$  — упругие постоянные межатомного взаимодействия ( $5d_i = k_i$ );  $\psi_i$  — угол между осью молекулы и направлением растяжения ( $\phi_i = 180 - \alpha_i/2$ , где  $\alpha_i$  — валентный угол).

Удлинение цепи  $\Delta L$  при приложении к ней деформирующей силы  $P$  определяли по уравнению

$$\Delta L_i = P \left[ \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i} \cos^2 \psi_i + \sum_i d_i \sin^2 \psi_i \right] \quad (2)$$

Подставляя выражение (2) в (1), получим

$$E = \frac{PL}{S\Delta L} \quad (3)$$

Меридиональный рефлекс, наблюдаемый на угле  $2\theta = 24^\circ 50'$ , соответствует межплоскостному расстоянию в кристалле, определяемому по уравнению Вульфа — Брегга ( $3,6 \text{ \AA}$ ), что равно длине одного распрямленного остатка в полипептидной цепи [9] (расстояние между плоскостями  $N - N$  на схеме). Так как рефлекс, за которым вели наблюдение, соответствует периоду одного аминокислотного остатка, равного  $3,6 \text{ \AA}$ , то и расчет модуля упругости провели для одного аминокислотного остатка. Из равенства (2) находим

$$\frac{\Delta L}{P} = \left[ \sum_i^n \frac{1}{k_i} \cos^2 \psi_i + \sum_i^n \frac{5}{k_i} \sin^2 \psi_i \right] = 2,19 \sum_i^n \frac{1}{k_i} \quad (4)$$

Для подсчета  $\sum_i^n \frac{1}{k_i}$  нужно знать упругие характеристики взаимодействия между атомами и число идентичных связей. В нашем случае между плоскостями  $N - N$  имеется 2 связи С—Н и одна С—С. Упругие постоянные взаимодействия между связью С—Н равны  $5,3 \cdot 10^5 \text{ дин/см}$ , а между связью С—С —  $5 \cdot 10^6 \text{ дин/см}$  [10]. Тогда

$$\sum_1^3 \frac{1}{k_i} = \left( \frac{2}{5,3 \cdot 10^5} + \frac{1}{5 \cdot 10^6} \right) = 0,58 \cdot 10^{-5} \text{ см/дин}$$

Площадь поперечного сечения молекулы  $S$ , определяемая как произведение межплоскостных расстояний  $4,3$  и  $4,8 \text{ \AA}$  между цепями в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости, перпендикулярной к оси текстуры, составляет  $20,6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ .

Подставляя полученные численные значения в выражение (3), получим теоретическое значение модуля упругости для распрямленной полипептидной цепи  $14000 \text{ кГ/мм}^2$ .

Можно отметить существенное (в несколько раз) расхождение рассчитанных и найденных из эксперимента значений модуля. Причина такого расхождения пока не ясна. Может быть, истинное напряжение на кристаллитах значительно выше среднего из-за того, что в сечении волокна много некристаллического вещества, которое практически не несет нагрузки и тогда модуль упругости будет соответственно выше. Во всяком случае, этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Перейдем теперь к сопоставлению микродеформации (деформации кристаллитов в шелке) и макродеформации (растяжению всего образца в целом). Как видно из рис. 1, относительная упругая деформация всего образца (фибронин шелка) примерно в 5 раз выше, чем деформация кристаллитов (рис. 3). Естественно, что модуль упругости всего образца  $E_L = \Delta\sigma/\Delta\varepsilon$  оказывается в 5 раз меньше, чем модуль упругости кристаллита  $E_k$  и со-

ставляет в области упругой деформации образца 600—650 кН/мм<sup>2</sup>. Для волокон фиброна с серицином (рис. 2, а) модуль упругости образца в 2 раза выше и составляет 1200 кН/мм<sup>2</sup>, т. е. в 2,5 раза меньше модуля упругости кристаллитов. Полученное расхождение  $\varepsilon_L$  и  $\varepsilon_k$  (и соответственно  $E_L$  и  $E_k$ ) позволяет утверждать, что упругое растяжение шелковых волокон происходит главным образом не за счет растяжения кристаллитов, а, как это было показано для синтетических ориентированных полимеров [7, 12, 13] и природных полимеров (хлопка) [1], за счет растяжения аморфных межкристаллитных прослоек.

Таджикский государственный университет  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
27 X 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Кузнецова, А. М. Мухаммадиева, Б. Н. Нарзуллаев, С. Низамидинов  
А. А. Ястребинский, Механика полимеров, 1973, 594.
2. П. Г. Эрфан, Б. Н. Нарзуллаев, Сборник работ аспирантов ТГУ (сер. естеств. наук), Душанбе, 1965, стр. 99.
3. П. Александер, Р. Ф. Хадсон, Физика и химия шерсти, Гизлегпром, 1958.
4. Дж. Финеан, Биологические ультраструктуры, «Мир», 1970.
5. D. R. Beresford, H. Bevan, J. Polymer Sci., A2, 247, 1964.
6. И. Сакурада, Т. Ито, К. Накамае, Химия и технология полимеров, 1962, № 10, 19.
7. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 6, 3601, 1964.
8. В. С. Куксенко, В. А. Овчинников, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., A11, 1953, 1969.
9. Ф. И. Садов, М. В. Корчагин, А. И. Матецкий, Химическая технология волокнистых материалов, «Легкая индустрия», 1968.
10. W. J. Lyons, J. Appl. Phys., 29, 1429, 1958.
11. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
12. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Докл. АН СССР, 153, 303, 1963.
13. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 9, 2390, 1967.

УДК 541.64:532.77:538.122

#### ДЕЙСТВИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СЕРНОКИСЛЫЕ РАСТВОРЫ ПОЛИ-*n*-ФЕНИЛЕНТЕРЕФТАЛЬАМИДА

А. В. Грибанов, Н. Г. Бельникович, А. И. Колыцов,  
С. Я. Френкель

Недавно с помощью спектров ПМР обнаружено ориентирующее действие магнитного поля на растворы поли-*n*-бензамида (ПВА) [1], склонные к переходу в объемно-упорядоченное состояние. Ниже излагаются результаты аналогичных опытов с сернокислыми растворами поли-*n*-фенилентерефтальамида (ПФТА), которые также могут спонтанно переходить в нематическое состояние [2]. На рисунке показана эволюция спектра ПМР 10%-ного раствора ПФТА под действием магнитного поля спектрометра. Сигнал серной кислоты \* раствора, впервые помещенного в магнитное поле, со временем смещается к большим полям и сужается, что, очевидно, отражает сужение распределения нематических доменов по их ориента-

\* Широкие и слабые сигналы ПМР полимера не видны.