

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Томилов, С. Г. Майрановский, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, Электрохимия органических соединений, «Химия», 1968.
2. B. L. Funt, S. N. Bhadani, J. Polymer Sci., A3, 4191, 1965.
3. B. L. Funt, K. C. Yu, J. Polymer Sci., 62, 359, 1962.
4. J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, F. Sommer, Advances Polymer Sci., 9, 47, 1972.
5. В. Д. Безуглый, А. П. Карпинец, Л. А. Коршиков, Электрохимия, 11, 1253, 1975.
6. Л. А. Коршиков, А. П. Карпинец, В. Д. Безуглый, Реферативная информация о законченных научно-исследовательских работах в вузах УССР, «Вища школа», 1976, вып. 17, стр. 79.
7. В. Д. Безуглый, А. П. Карпинец, Л. А. Коршиков, Физико-химические свойства и синтез высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1976, стр. 24.
8. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, «Физматгиз», 1960.
9. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964.
10. T. Fueno, K. Asada, K. Morokuma, J. Furukawa, J. Polymer Sci., 40, 511, 1959.
11. B. L. Funt, F. D. Williams, J. Polymer Sci., A2, 865, 1964.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Баринов В. Ю.

При растяжении полиэтилена переход сферолитной структуры в фибрillярную сопровождается существенными морфологическими, ориентационными, конформационными, механохимическими и другими изменениями [1–6]. Известно также [7], что в процессе глубоких структурных превращений затрагивается кристаллографическая решетка, что может приводить к изменению ее параметров вплоть до полного разрушения исходной кристаллической организации. Однако в ряде работ [4, 8, 9], посвященных исследованию структурных превращений в ПЭ при деформации, не обнаружено изменений степени кристалличности χ , являющейся параметром, чувствительным к уровню надмолекулярной организации полимера [10, 11].

Данная работа посвящена исследованию влияния деформации на степень кристалличности ПЭ, а также изучению основной направленности изменения величины χ на отдельных участках деформационной кривой.

В качестве объекта исследования использовали ПЭ высокой плотности марки 21006-075. Полимер получали при формировании из расплава. Образцы толщиной 260–280 мкм вырезали в виде двойных лопаток.

Спектроскопические исследования включали определение оптических плотностей полос поглощения 1306 и 1894 см⁻¹, связанных с аморфной и кристаллической фазами полимера соответственно [10, 11]. Величину χ исходного и деформированного ПЭ определяли по предложенной в работе [10] методике, исходя из соотношения

$$\chi = \frac{\epsilon_h/\epsilon_a}{\epsilon_h/\epsilon_a + K/A} 100 = \frac{D_h/D_a}{D_h/D_a + K/A} 100,$$

где ϵ_h и ϵ_a – коэффициенты экстинкции полос поглощения 1894 и 1306 см⁻¹, D_h и D_a – оптические плотности полос поглощения 1894 и 1306 см⁻¹, K/A – соотношение коэффициентов экстинкции (оптических плотностей) полос поглощения 1894 см⁻¹ (для полностью кристаллического ПЭ) и 1306 см⁻¹ (для полностью аморфного ПЭ). Величину K/A определяли, исходя из данных работы [11].

Растяжение проводили в рамке, находящейся в кюветной камере спектрофотометра UR-20. С целью получения информации о кинетике структурных превращений для каждого образца в исследуемом интервале относительных деформаций (0–60%) и в связи с относительно длительным временем съемки изучаемой области ИК-спектра вытяжку при спектроскопических исследованиях проводили в ступенчатом режиме. Образец поочередно растягивали до 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20...60% относительной деформации. После каждого этапа растяжения регистрировали ИК-спектр.

Механические испытания проводили на разрывной машине МР-500 в стационарном и ступенчатом режимах. Первый соответствует известному способу получения деформационных кривых при постоянной скорости растяжения, а второй – режиму деформирования при спектроскопических исследованиях.

Данные, полученные методом ИК-спектроскопии (рис. 1), свидетельствуют о влиянии деформации на структуру элементарных кристаллических образований. Уменьшение величины χ на начальных стадиях растяжения указывает на нарушение кристаллической структуры при перестройке ламелярных кристаллитов в фибрillлярные. Развитие процессов фибрillизации при возрастании концентрации перестроившихся ориентированных участков приводит к увеличению χ .

Отмеченные превращения удовлетворяют известным моделям перестройки структуры частично-кристаллических полимеров при растяжении. При развитии деформации как по схеме, включающей постепенное изменение наклона цепей в кристаллитах в направлении растяжения, взаимное скольжение с последующим распадом кристаллических пластин на отдельные блоки, состоящие из складчатых цепей и соединенные про-

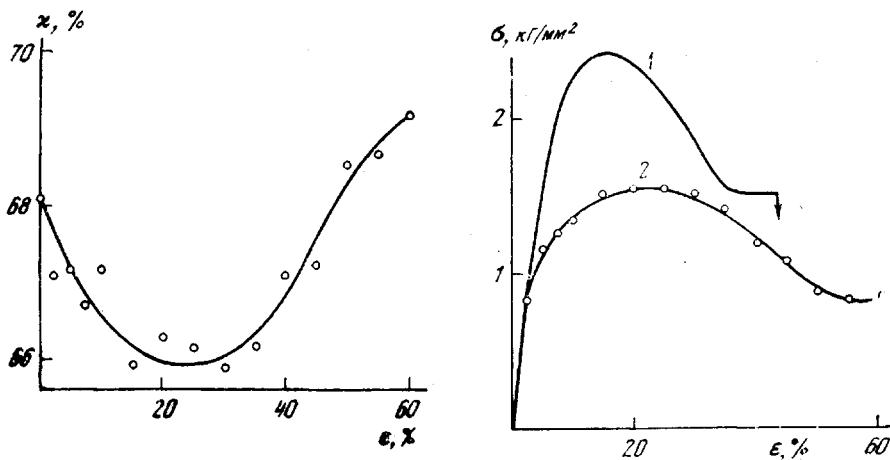


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности ПЭ от величины относительной деформации

Рис. 2. Зависимость напряжение – деформация при растяжении ПЭ в стационарном (1) и ступенчатом (2) режимах

ходными выпрямленными макромолекулами, так и по схеме формирования пучков ориентированных цепей при распрямлении макромолекул, принадлежащих различным кристаллитам [2, 7], следует ожидать экстремальную зависимость χ от относительной деформации. Относительно малая величина зарегистрированных изменений χ , очевидно, определяется, с одной стороны, возможностью для части кристаллитов перестраиваться без существенных нарушений кристаллической решетки, а с другой – локальной фибрillизацией отдельных участков структуры, дающих вклад в интегральную величину χ уже при малых относительных деформациях.

Сравнение зависимостей напряжения (рис. 2) и χ от относительной деформации указывает на увеличение напряжения при развитии превращений в сферолитной структуре полимера. Завершение процессов перестройки, необходимых для создания базы для формирования новой надмолекулярной организации, обусловливает замедление роста напряжения вплоть до достижения предела текучести. Развитие процессов фибрillизации при меньших напряжениях определяется уменьшением содержания неоднородностей в перестроившейся ориентированной структуре.

Таким образом, при деформации ПЭ, обладающего сферолитной структурой, наряду с превращениями на высоких уровнях надмолекулярной

организации происходят изменения в элементарных кристаллических образованиях. Зависимость χ от относительной деформации носит экстремальный характер с минимумом в области предела текучести на деформационной кривой.

Физико-механический институт
АН УССР

Поступила в редакцию
10 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Stein, J. Polymer Sci., C 15, 185, 1966.
2. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C 15, 427, 1966.
3. В. И. Герасимов, В. Д. Смирнов, Высокомолек. соед., А18, 1034, 1976.
4. В. Е. Read, R. S. Stein, Macromolecules, 1, 116, 1968.
5. В. В. Жиженков, П. М. Пахомов, Е. А. Егоров, Б. Е. Корсуков, Высокомолек. соед., А18, 1349, 1976.
6. С. И. Велиев, В. Е. Корсуков, В. И. Веттегренъ, Л. Ф. Шалаева, И. И. Новак, Механика полимеров, 1971, 387.
7. Г. П. Андрианова, Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 234.
8. J. L. Koenig, S. W. Cornell, D. E. Wittenhafer, J. Polymer Sci., 5, A-2, 301, 1967.
9. D. Peiffer, S. D. Hong, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 13, A-2, 1945, 1975.
10. H. Hendus, G. Schnell, Kunststoffe, 51, 69, 1961.
11. T. Okada, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., 5, A-2, 239, 1967.

УДК 541.64:539.26

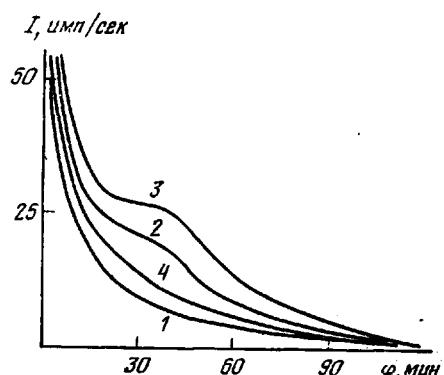
О ПОЯВЛЕНИИ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РЕФЛЕКСА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Добровольская И. П., Варшавский В. Я., Утевский Л. Е.

Изменение интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса при нагревании волокон и пленок в различных газовых средах отмечалось в работах [1–4]. Руландом [1] впервые было высказано предположение о том, что причина возникновения малоуглового рефлекса при циролизе гидратцеллюлозного волокна связана с преимущественным разложением на начальной стадии процесса аморфных участков структуры, что приводит к падению их плотности. Известно [2, 5], что интенсивность малоуглового рефлекса является функцией разности плотностей аморфных и кристаллических участков. Стабильность кристаллитов гидратцеллюлозы на начальных стадиях разложения была подтверждена в работах [2, 3].

В работе [4] наблюдалось уменьшение интенсивности малоуглового рентгеновского рефлекса в процессе окисления пленок полипропилена, что объясняется ростом плотности аморфных участков вследствие предпочтительного накопления в них кислородсодержащих групп. Несомненный теоретический и практический интерес [6] представляет выяснение особенностей структурных изменений на начальной стадии окисления поликарбонитрильного волокна, для которого характерно отсутствие малоуглового рефлекса [7].

Окисление волокна проводили непрерывно в среде воздуха. Исходное волокно с питающего устройства поступало в печь и, пройдя ее, принималось на приемное устройство. Для получения образца волокно на выходе из печи обрезали и за 1–2 сек. выводили из печи в сторону питающего устройства. Исследование проводили на участке волокна, которое в момент вывода находилось в печи; глубина



Малоугловые рентгеновские дифрактограммы исходного поликарбонитрильного волокна (1) и волокон с разной степенью окисления (2–4); плотность волокон, $\text{г}/\text{см}^3$: 1,125 (1); 1,147 (2); 1,248 (3); 1,314 (4)