

**ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ФОРМОВАНИЯ
НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ВОЛОКОН
ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

**Баранова С. А., Пахомов П. М., Клюшин Б. Н.,
Грибанов С. А., Геллер В. Э., Шаблыгин М. В.**

При формировании волокон или пленок расплав или раствор полимера подвергается значительным механическим воздействиям, что приводит к частичному ориентированию и упорядочению структуры. Влияние молекулярной ориентации на процессы структурообразования наиболее четко можно проследить на примере получения волокон из расплавов полимеров при повышенных (по сравнению со скоростью истечения из фильтры) скоростях приема. В частности, в работе [1] показано, что при формировании волокон из ПЭТФ увеличение скорости приема от 2000 до 6000 м/мин приводит к изменению физической структуры от совершенно аморфного до хорошо выраженного кристаллического состояния. Однако до настоящего времени не приведены данные по изменению конформационного набора макромолекул при получении волокон с различными скоростями формирования v_f .

Цель настоящей работы — изучение конформационных превращений макромолекул ПЭТФ при изменении v_f от 600 до 5000 м/мин, что дает информацию о строении неупорядоченных областей и о молекулярных перестройках неориентированной структуры в ориентированную.

Волокно для анализов формовали из стандартного ПЭТФ ($M_n=2,5 \cdot 10^4$) со скоростью 600 м/мин на прядильной машине промышленного типа и со скоростями от 2000 до 5000 м/мин на приемно-намоточной машине фирмы «Barmag» (ФРГ). ИК-спектры в поляризованном свете регистрировали на спектрофотометре UR-20. Образцы готовили в виде монослоя параллельно уложенных на пластинку из КВр волокон. При обработке спектрограмм проводили разделение сложной транс-полосы при 845 см^{-1} [2] на компоненты с максимумами при $838,846$ и 853 см^{-1} по методике, приведенной в работе [3]. Конформационный набор характеризовали с помощью указанных полос поглощения, для которых приняты следующие отнесения [4, 5]: 838 см^{-1} — CH_2 -маятниковые колебания транс-изомеров (T_1 -изомеров) в неупорядоченных аморфных областях; 846 см^{-1} — CH_2 -маятниковые колебания транс-изомеров (T_2 -изомеров) в агрегатах из параллельно расположенных участков макромолекул с промежуточным между аморфным и кристаллическим характерами упорядочения, кристаллизующихся по пакетному механизму; 853 см^{-1} — CH_2 -маятниковые колебания транс-изомеров (T_3 -изомеров) в кристаллитах складчатой морфологии [4]; 898 см^{-1} — CH_2 -маятниковые колебания участков цепей в гош-конформации (G -изомеры) [5].

Известно [6], что концентрация c_i определенных поглощающих групп связывается с оптической плотностью D_i соответствующей полосы поглощения и толщиной образца d выражением

$$c_i = \frac{D_i}{K_i \cdot d},$$

где K_i — коэффициент поглощения. Абсолютные значения коэффициентов K_{T_1} , K_{T_2} , K_G полос поглощения T_1 , T_2 , T_3 , G -изомеров неизвестны. Сравнение оптических плотностей полос перечисленных изомеров для ряда образцов ПЭТФ с различным конформационным составом в предположении, что выполняется равенство

$$c_{T_1} + c_{T_2} + c_{T_3} + c_G = 100\%,$$

позволило оценить отношение их коэффициентов. Найдено, что

$$K_{T_1} = K_G = K' \quad K_{T_2} = K_{T_3} = 1,9K'$$

Это обстоятельство дает возможность выразить концентрацию каждого изомера через относительный коэффициент поглощения K' ($c_i = D_i / K' d$ для T_1 и G ; $c_i =$

$=D_i/1,9K'd$ для T_2 и T_3) и оценить относительное содержание каждого из четырех конформеров в процентах

$$\frac{c_i}{\sum_{i=1}^4 c_i} \cdot 100$$

Рентгенографические исследования проводили на установках УРС-60 и ДРОН-1. Использовали Си K_{α} -излучение, отфильтрованное Ni-фольгой. Размеры кристаллитов определяли по формуле Селякова-Лауз [7].*

Двойное лучепреломление Δn определяли на поляризационном микроскопе МИН-8 с компенсаторами Берека и Федина.

Плотность волокон оценивали флотационным методом в смеси толуол — четыреххлористый углерод.

Из рис. 1 видно, что увеличение v_f от 600 до 5000 м/мин заметно изменяет контур транс-полосы и вызывает сдвиг ее максимума в сторону высоких частот. Положение полос 873 и 898 см⁻¹ остается практически, постоянным. Изменение контура сложной транс-полосы обусловлено перераспределением ее компонент, что свидетельствует о конформационных перестройках, вызванных ростом механических напряжений, связанных с увеличением v_f [8].

Волокно, полученное с $v_f=600$ м/мин, аморфно и неориентировано, что подтверждается рентгенограммой (рис. 2) и значениями Δn (рис. 3). Большая часть звеньев макромолекул (65%) имеет свернутую G -конформацию, меньшая (~25%) — конформацию T_1 . На долю конформаций T_2 и T_3 приходится около 10% звеньев макромолекул (рис. 4). В соответствии с низкими значениями Δn дихроизм полос поглощения перечисленных конформеров близок к 1 (рис. 3). При увеличении v_f до 3000 м/мин качественные соотношения элементов конформационной структуры практически не изменяются. Наблюдается в основном рост ориентации макрополей как целого, оцениваемый по увеличению дихроизма полос поглощения G и T_1 -изомеров и Δn .

Возрастающее с дальнейшим увеличением скорости приема волокон напряжение приводит к тому, что при $v_f=3000$ м/мин часть макромолекул начинает разворачиваться за счет уменьшения содержания звеньев в G -конформации (рис. 4). В интервале $v_f=3000-4000$ м/мин наблюдается преимущественно переход $G \rightarrow T_1$ и заметное ориентирование T_1 -изомеров в аморфных областях. Одновременно ориентируются агрегаты из параллельно расположенных выпрямленных участков макромолекул (T_2 -изомеры). Рентгенограммы этих образцов по-прежнему имеют вид аморфного гало (рис. 2).

При формировании со скоростью 4500 м/мин наряду с распрямлением фрагментов макромолекул, происходит их одновременное ориентирование и агрегирование, что проявляется в увеличении содержания T_2 -изомеров, росте дихроизма полосы поглощения, соответствующей этим изомерам и

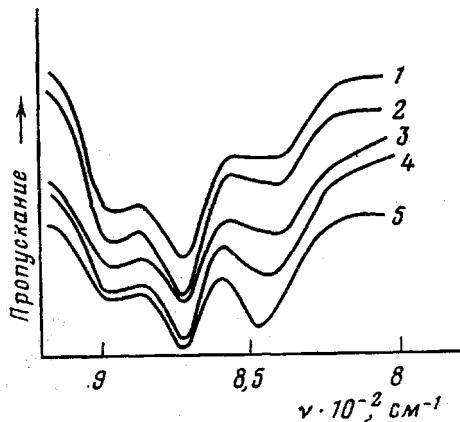


Рис. 1. Участок ИК-спектра ПЭТФ-волокон, полученных со скоростями формования 600 (1), 3000 (2), 4000 (3), 4500 (4) и 5000 м/мин (5)

* Авторы благодарят З. П. Высоцкую за проведение эксперимента.

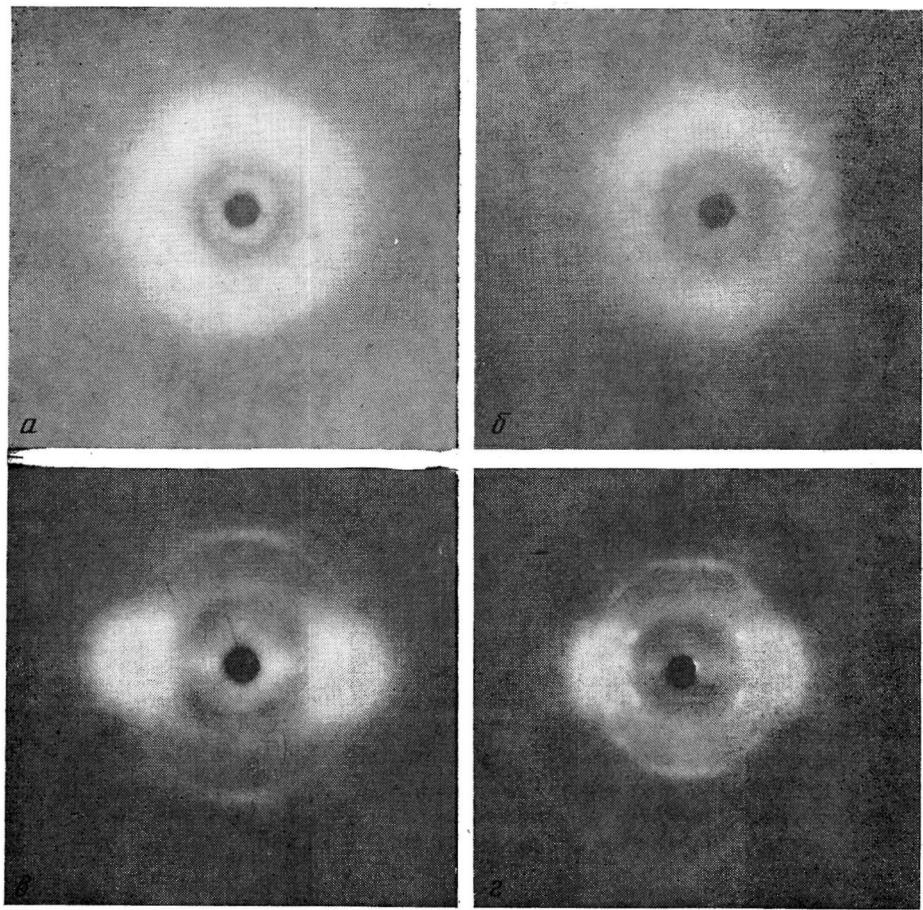


Рис. 2. Рентгенограммы ПЭТФ-волокон, полученных при скоростях формования 600 (а), 4000 (б), 4500 (в) и 5000 м/мин (г)

Δn . Это приводит к значительному увеличению плотности волокон (от 1,345 г/см³ для $v_{\phi}=600$ м/мин до 1,355 г/см³ для $v_{\phi}=4500$ м/мин). Рентгенограмма такого образца имеет вид аморфной текстуры (рис. 2). Следовательно, уплотнение в данном случае не связано с образованием трехмерного порядка [9]. Размеры упорядоченных областей в направлении $\bar{1}05$ составляют ~ 27 Å, т. е. зона упорядочения в направлении оси текстуры включает 2–3 звена цепочки.

В волокнах, полученных с $v_{\phi}=5000$ м/мин, развернуто уже $\sim 50\%$ звеньев (рис. 4), причем около 30% всех звеньев образуют пакеты из параллельно расположенных фрагментов (T_2 -изомеры). В процессе формирования структуры в поле высоких градиентов скоростей происходит не только развертывание макромолекул и агрегирование выпрямленных участков (переходы $G \rightarrow T_2$), но и подстраивание к пакетам уже имеющихся, но неупорядоченных участков макромолекул в *транс*-конформации (переходы $T_1 \rightarrow T_2$). Заметная ориентация T_2 -изомеров согласуется с дальнейшим ростом Δn (рис. 3). Уменьшение диахроизма полос 838 см⁻¹ и 898 см⁻¹ отражает, по-видимому, не разориентацию соответствующих структурных элементов, а тот факт, что в переходах $G \rightarrow T_2$ и $T_1 \rightarrow T_2$ участвуют наиболее ориентированные из G - и T_1 -конформеров. Рентгенограммы этих образцов (рис. 2) свидетельствуют о наличии кристаллитов. Продольные и поперечные размеры составляют 40 и 50 Å соответственно. Плотность нитей увеличивается до 1,366 г/см³. Так как содержание кристаллитов

складчатой морфологии (T_3) возрастает во всем диапазоне, изменение v_Φ весьма незначительно, то кристаллизацию, по-видимому, нужно связывать с образованием областей трехмерного порядка, в основном на базе агрегатов из фрагментов выпрямленных макромолекул (T_2). Объемная доля образующегося при высокоскоростном формировании кристаллического материала невелика: согласно данным работы [1], она составляет 0,15. Отсюда

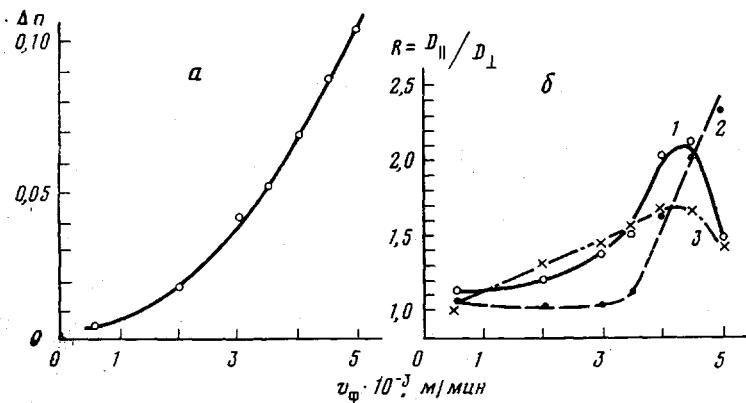


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость двойного лучепреломления (а) и дихроизма полос поглощения 838 (1), 846 (2) и 898 см⁻¹ (3) (б) от скорости формования ПЭТФ-волокон

Рис. 4. Зависимость относительной концентрации конформеров T_1 (1), T_2 (2), T_3 (3) и G (4) от скорости формования ПЭТФ-волокон

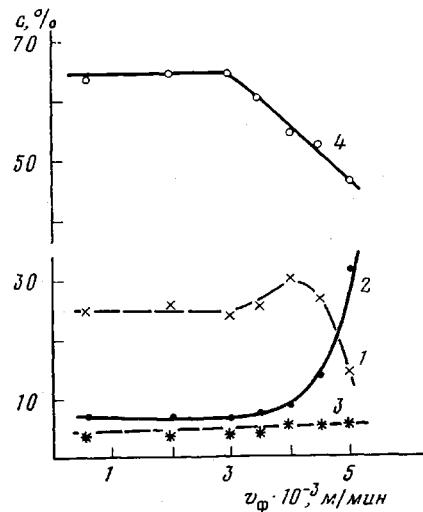


Рис. 4

следует, что далеко не все звенья, агрегированные в T_2 (их $\sim 30\%$), образуют трехмерный порядок.

Приведенный экспериментальный материал показывает, что в результате относительно больших напряжений, которым подвергаются волокна при формировании, создается молекулярная ориентация, во многом определяющая их структуру. Волокно, полученное с $v_\Phi = 600 \text{ м/мин}$, аморфно и неориентировано. В интервале $600-3000 \text{ м/мин}$ наблюдается в основном ориентация аморфного материала. При формировании со скоростью 4000 м/мин продолжается ориентирование и начинается распрямление участков макромолекул за счет переходов $G \rightarrow T_1$. Увеличение v_Φ до 4500 м/мин приводит к новой ступени структурной организации — агрегированию выпрямленных фрагментов макромолекул в пакеты с промежуточным между аморфным и кристаллическим характером упорядочения (переходы $G \rightarrow T_2$).

В случае сверхвысокоскоростного формования (5000 м/мин) реализуется еще более высокая степень структурной организации. Образуются области трехмерного порядка. Преимущественный рост T_2 -изомеров (как за счет переходов $G \rightarrow T_2$, так и $T_1 \rightarrow T_2$) свидетельствует о межмолекулярном характере кристаллизации.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

Поступила в редакцию
7 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. H. M. 'Heuvel, R. Huisman, J. Appl. Polymer Sci., 22, 229, 1978.
2. С. А. Баранова, П. М. Пахомов, М. В. Шаблыгин, Б. Н. Клюшник, Л. С. Царева, С. А. Грибанов, Ж. прикл. спектроскопии, 29, 521, 1978.
3. Б. Н. Клюшник, С. А. Баранова, Л. С. Царева, Химич. волокна, 1978, № 5, 29.
4. С. А. Баранова, С. А. Грибанов, Б. Н. Клюшник, П. М. Пахомов, М. В. Шаблыгин, В. Э. Геллер, Высокомолек. соед., A22, 536, 1980.
5. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976, стр. 306.
6. А. А. Бабушкин, П. А. Бажулин, Ф. А. Королев, Л. В. Левшин, В. К. Прокофьев, А. Р. Стриганов, Методы спектрального анализа, МГУ, 1962, стр. 193.
7. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1952, стр. 127.
8. А. Томпсон, Структура волокон, «Химия», 1969, стр. 350.
9. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин. Высокомолек. соед., A9, 377, 1967.

УДК 541.64:536.4

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

Бебих Г. Ф., Сараева В. П., Петров П. В.,
Олейников Н. Н.

Исследование кинетики деструкции каучуков при высоких температурах в присутствии различных ингибиторов позволяет выяснить их механизм действия и получить информацию по практическому применению ингибиторов для защиты каучуков в процессах старения.

Для защиты каучуков и резин от старения нами получены высокомолекулярные полифункциональные ингибиторы, методы получения и физико-химические свойства которых опубликованы в работе [1]. Высокомолекулярные ингибиторы хорошо совмещаются с каучуками, не летучи при повышенных температурах и не вымываются из полимеров растворителями при переработке или эксплуатации.

В настоящей работе нами проведено исследование влияния высокомолекулярных ингибиторов на кинетику деструкции изопренового каучука СКИ-3 в сравнении с промышленными ингибиторами дифенилфенилендиамином (ДФФД), Неозоном Д и их эквимольной смеси.

Деструкцию каучука исследовали по изменению характеристической вязкости [2].

Пленки каучука с ингибитором окисляли в атмосфере воздуха от 100 до 220°. Вязкость раствора каучука в толуоле до и после окисления измеряли вискозиметром Уббелоде при $25 \pm 0,01^\circ$. Концентрация каучука в растворе толуола в момент определения вязкости составляла 0,06%, концентрация ингибитора в каучуке 10^{-3} моль на 100 г каучука. Величину характеристической вязкости определяли как в работе [3].

На основании значений характеристической вязкости до и после окисления раствора каучука рассчитывали коэффициент деструкции по формуле

$$K_d = 1/[\eta]_r - 1/[\eta]_0, \quad (1)$$