

его цепей, при которой становится возможным образование ЖК-мезофазы.

Исследование ориентированных композиций ПП+СЭП показало (рис. 2), что при уменьшении интенсивности рефлексов 110 от орторомбического ПЭ при нагревании одновременно появляется и увеличивается плечо при угле  $2\theta=20,5^\circ$ . Одновременно на рентгенограмме появляется и увеличивается рефлекс при  $2\theta=36^\circ$ . Отношение межплоскостных расстояний этих рефлексов равно  $\sqrt{3}$ , что доказывает гексагональный тип упаковки мезофазы ПЭ [5].

Фазовый переход из орторомбической модификации в псевдогексагональную происходит в определенном интервале температур (рис. 3). Температура перехода зависит от содержания в дисперсной фазе звеньев пропилена. Чем больше этих звеньев, тем при более низкой температуре начинается фазовый переход. Гексагональный ПЭ исчезает при 433–438 К. Объяснить наблюдаемое явление можно тем, что введение в цепь ПЭ звеньев сомономера, разрыхляет кристаллическую решетку, параметр  $a$  кристаллической решетки ПЭ увеличивается, снижается температура фазового перехода (рис. 4). Усиление адгезии между матрицей и дисперсными частицами способствует более эффективному растяжению макромолекул дисперсной фазы при деформации матриц. При этом, вероятно, параллельная упорядоченность цепей достигает такой степени, что становится возможной кристаллизация с развернутыми цепями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Папкова С. П. М., 1980. 280 с.
2. Баранов В. Г. // Хим. волокна. 1977. № 3. С. 14.
3. Попов В. П., Купцов С. А., Антипов Е. М., Неткач Л. А., Ремизова А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 723.
4. Попов В. П., Неткач Л. А., Давыдова А. А., Волошин И. А., Белозеров В. В. // Пласт. массы. 1977. № 9. С. 69.
5. Липсон Г., Кокрен В. // Определение структуры кристаллов/Под ред. Белова Н. В. М., 1956. 415 с.

Грозненский филиал Охтинского  
научно-производственного  
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
08.02.89

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчева АН СССР

УДК 541.64:539.26

© 1990 г. Р. Л. Халфин

#### ВЫЯВЛЕНИЕ ФЕТЕРОГЕННОСТИ ПОЛИМЕРА ПО РАСШИРЕНИЮ МАЛОУГЛОВОГО РЕФЛЕКСА

Установлено, что ширина дискретного малоуглового рассеяния рентгеновских лучей зависит от дисперсности больших периодов и несет дополнительную информацию о присутствии в полимере микрофибрилл с различной средней длиной большого периода. Разработана методика, позволяющая по изменению ширины малоуглового рефлекса при растяжении полимера однозначно выявлять и количественно оценивать гетерогенность полимерного материала.

Расширение малоуглового рефлекса на рентгенограммах полимеров традиционно связывается с дисперсностью размеров больших периодов (БП) вдоль микрофибриллы [1]

$$\Delta C/C = 0,06 + 0,55 \Delta \varphi / \varphi_m, \quad (1)$$

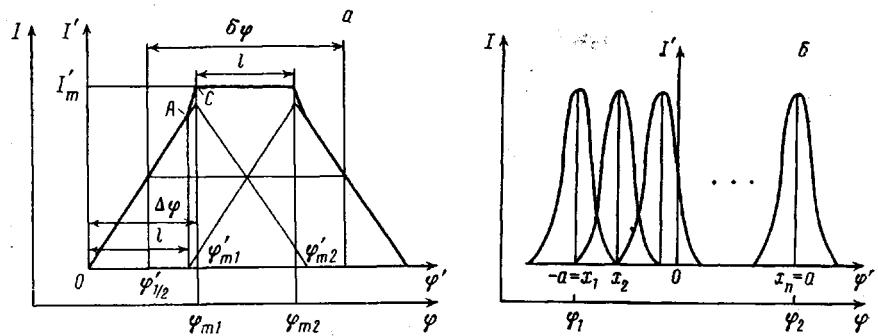


Рис. 1

Рис. 1. Модель малоуглового рассеяния полимером, содержащим два (а) и более (б) видов микрофибрил с различной длиной большого периода

Рис. 2. Зависимость дисперсности больших периодов  $\Delta C/C$  от кратности вытягивания нитей СВТ. Пунктиром обозначена часть криевой, где рефлекс не имеет формы меридионального штриха, но значения  $\Delta C/C$  по-прежнему характеризуют полуширину рефлекса. 1, 2 — сухой способ формования, вытяжка в кипящей воде (1) и на металлической поверхности при  $115^\circ$  (2); 3 — мокрый способ формования, вытяжка в кипящей воде; 4 — формование из расплава, вытяжка на металлической поверхности при  $115^\circ$

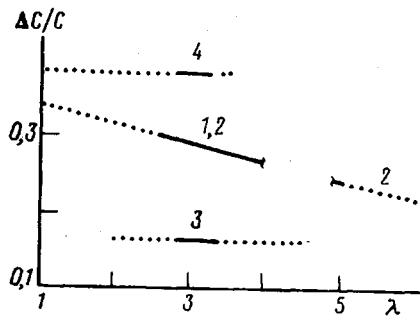


Рис. 2

где  $\Delta\varphi$  — угловая ширина рефлекса малоуглового рассеяния в меридиональном направлении при интенсивности, равной половине от максимальной, достигаемой при угле  $\varphi_m = \lambda/C$ ;  $\lambda$  — длина волны излучения;  $\Delta C/C$  — дисперсность БП (коэффициент вариации длин  $C$  больших периодов).

Однако наложение малоуглового рассеяния от микрофибрил с различной длиной большого периода также может приводить к этому явлению. В этом случае  $\Delta C/C$ , вычисленная по формуле (1), не совсем верно отражает свое название (дисперсность БП), так как одновременно характеризует гетерогенность полимера по параметрам фибрillярной структуры (для нитей — это неравномерность мононити по поперечному сечению и различие между собой элементарных нитей, составляющих комплексную).

Сделанное выше предположение может косвенно подтвердить сопоставление расширения малоуглового рефлекса с исследованиями гетерогенности образца методами, независимыми от рентгеновского рассеяния. Целесообразно, однако, было бы найти прямой метод, позволяющий непосредственно по картине рассеяния выявлять и оценивать неравномерность полимера по величине БП в различных микрофибриллах.

Известно, что при одноосном обратном упругом растяжении полимерных материалов (однородных по сечению) ширина малоуглового рефлекса, как правило, не изменяется [2]. В работе [2] однородность исследуемых полимерных волокон и пленок специально не изучали, но она предполагалась, поскольку все экспериментальные данные интерпретировались как результат изменений в микрофибриллах с одинаковыми параметрами. Образцы в этой работе вытягивали (при высокой температуре) в лабораторных условиях, что обеспечивало большую однородность полимера, чем при высокоскоростной вытяжке в производственных условиях. Косвенно в пользу сохранения ширины малоуглового рефлекса при одноосном упругом растяжении однородного образца свидетельствуют и результаты данной работы: если ширина рефлекса изменилась,

то независимыми методами выявлялась гетерогенность структуры полимера.

Рассмотрим, что должно происходить с картиной малоуглового рентгеновского рассеяния при растяжении образца в случае, если он содержит микрофибриллы, различающиеся по длине БП. Исследуем два частных случая.

1 В полимере присутствуют два вида микрофибрилл, рассеяния от которых представляют собой дискретные рефлексы одинаковой интенсивности, сдвинутые друг относительно друга на некоторый угол. В качестве модели можно рассмотреть равные равнобедренные треугольники, расстояние между вершинами которых равно половине длины основания; это максимальное расстояние между рефлексами, при котором суммарный рефлекс еще остается выпуклым. Из рис. 1, а для линии  $OC'$  в системе координат  $I'$ ,  $\varphi'$  следует

$$\left\{ \begin{array}{l} I_m' = v l + 2v(\Delta\varphi - l) \\ I_m' = 2v\left(\Delta\varphi - \frac{l}{2}\right) \end{array} \right. \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{I_m'}{2} = I'(\varphi_{\eta'}) \\ \delta\varphi = l + 2(\Delta\varphi - \varphi_{\eta'}) \end{array} \right. \quad (3)$$

$$\delta\varphi = l + 2(\Delta\varphi - \varphi_{\eta'}) \quad (4)$$

$$I'(\varphi') = v\varphi', \quad \varphi \leq l \quad (5)$$

$$I'(\varphi') = v l + 2v(\varphi' - l), \quad l \leq \varphi' \leq \Delta\varphi, \quad (6)$$

где  $I'$  — интенсивность рассеяния;  $I_m'$  — ее максимальное значение;  $\varphi$ ,  $\varphi'$  — углы рассеяния в разных системах координат;  $\Delta\varphi$  — полуширина отдельного рефлекса;  $\delta\varphi$  — полуширина суммарного рефлекса;  $l = \varphi_{m2} - \varphi_{m1}' = \varphi_{m2} - \varphi_{m1}$ ;  $\varphi_{\eta'}$  — угловое положение точки на профиле суммарного рассеяния, где  $I'(\varphi) = I_m'/2$ ;  $v$  — тангенс угла наклона прямой  $OA$  к оси  $\varphi'$  (рис. 1, а).

При сближении рефлексов вначале  $\varphi_{\eta'} < l$ , а затем  $\varphi_{\eta'} > l$  (рис. 1, а). Подставляя в уравнение (3) поочередно  $I'(\varphi_{\eta'})$  из формул (5) и (6) и решая систему уравнений (2)–(4), получим

$$\delta\varphi_1 = 2l = 2(\varphi_{m2} - \varphi_{m1}), \quad \Delta\varphi \geq l \geq \frac{2}{3}\Delta\varphi \quad (7)$$

$$\delta\varphi_2 = \Delta\varphi + \frac{l}{2} = \Delta\varphi + \frac{\varphi_{m2} - \varphi_{m1}}{2}, \quad \frac{2}{3}\Delta\varphi \geq l \geq 0 \quad (8)$$

Граница перехода уравнения (7) в уравнение (8) определена условием

$$\delta\varphi_1 = \delta\varphi_2$$

При растяжении полимера средний БП увеличивается как весь образец [2]. Тогда полуширина суммарного рефлекса изменится, и, ограничиваясь случаем, описываемым уравнением (7), получим

$$\begin{aligned} \tilde{\delta\varphi} &= 2\lambda \left( \frac{1}{C_2(1+\alpha)} - \frac{1}{C_1(1+\alpha)} \right) = 2 \frac{\varphi_{m2} - \varphi_{m1}}{1+\alpha} \\ \tilde{\delta\varphi} &= \delta\varphi/(1+\alpha), \end{aligned}$$

где  $\alpha > 0$  характеризует степень растяжения полимера и БП

$$C = C(1+\alpha)$$

Максимальное удлинение, которое остается еще упругим и обратимым, достигается, как правило, при  $\alpha \sim 0,1$ ;  $\delta\varphi$  обычно порядка  $20'$ , тогда

$$\delta\varphi - \tilde{\delta\varphi} \approx 1,8'$$

Такое изменение полуширины можно обнаружить сравнительно легко.

2. В качестве второго важного частного случая рассмотрим распределение микрофибрилл, рефлексы от которых имеют одинаковую интенсивность и непрерывно и равномерно распределены в некотором интервале углов (рис. 1, б). Переходя от суммирования к интегрированию, получим

$$I'(\varphi) = \sum_{i=1}^n \frac{A}{1+\beta^2(\varphi-x_i)^2} \rightarrow \sum_i \frac{A\Delta x_i}{1+\beta^2(\varphi-x_i)^2} \rightarrow \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{Adx}{1+\beta^2(\varphi-x)^2}$$

Интенсивность суммарного рефлекса в координатах  $I'$ ,  $\varphi'$  равна

$$I'(\varphi') = \int_{-a}^{+a} \frac{Adx}{1+\beta^2(\varphi'-x)^2},$$

где  $\frac{1}{1+\beta^2(\varphi'-x)^2}$  задает форму отдельного рефлекса с полушириной  $2/\beta$ ;  $A=\text{const}$  — плотность распределения;  $\pm a$  — граница интервала, в котором лежат значения БП (начало отсчета выбрано симметрично относительно границ интервала).

После интегрирования получим

$$\begin{aligned} I'(\varphi') &= \frac{A}{\beta} [\arctg \beta(a-\varphi') + \arctg \beta(a+\varphi')] \\ I_m'(0) &= \frac{2A}{\beta} \arctg \beta a \end{aligned} \quad (9)$$

Чтобы найти полуширину суммарного рассеяния, надо решить уравнение

$$I'(\varphi') = \frac{I_m'}{2}$$

совместно с преобразованным уравнением (9)

$$I'(\varphi') = \frac{A}{\beta} \arctg \frac{2\beta a}{1+\beta^2(a^2-\varphi'^2)}, \quad \varphi'^2 > a^2 - \frac{1}{\beta^2}$$

Его решение имеет вид

$$\varphi'_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{1}{\beta^2} + a^2},$$

полуширина в свободном состоянии равна

$$\delta\varphi = 2 \sqrt{\frac{1}{\beta^2} + a^2},$$

после упругого растяжения (предполагается, что после растяжения  $A \rightarrow A' = \text{const}$ )

$$\widetilde{\delta\varphi} = 2 \sqrt{\frac{1}{\beta^2} + \left(\frac{a}{1+\alpha}\right)^2}$$

Как и в первом случае, при растяжении малоугловой рефлекс сужается. При узких рефлексах, составляющих распределение ( $\beta \rightarrow \infty$ ), получим

$$\delta\varphi = 2a, \quad \widetilde{\delta\varphi} = \frac{\delta\varphi}{1+\alpha},$$

Таблица 1

**Условия формования нитей из расплава и растворов СВТ в ацетоне  
сухим и мокрым способами**

Способ формования	c, %	T°	Количество отверстий	Диаметр отверстий	Среда формования	Температура среды, °C
	прядильный раствор		фильтра			
Сухой	30	80	16	0,06	Воздух	80
Мокрый	23	50	20	0,2	Вода	50
Из расплава	100	230	1	1,0	Воздух	20

Таблица 2

**Изменение полуширины рефлекса Δ нитей СВТ при обратимом упругом растяжении на 7%**

Способ формования	Кратность вытяжки *	Диаметр нити **, мкм	Полуширина рефлекса δφ, мин		Δ, мин
			до растяжения	после растяжения	
Мокрый	3,1	27	19,5	19,5	0
Сухой	3,8	27	24,0	23,0	1,0
Из расплава	3,3	295	23,7	22,0	1,7

\* Эксперименты проводили на нитях, рефлекс от которых имеет форму меридионального штириха (только в этом случае полностью справедливо уравнение (1)). Измерение вдоль меридиана полуширины четырехточечного рефлекса показало, что при растяжении он расширяется.

\*\* Для нитей с некруглым сечением (сухой, мокрый способы формования) приведенная величина диаметра отвечает кругу с площадью, равной площади поперечного среза нити.

результат совпадает с рассмотренным выше первым частным случаем.

Проверку влияния гетерогенности полимера на расширение малоуглового рефлекса проводили на нитях, сформованных разными способами (табл. 1) из сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (СВТ) (~5 мол. %). Сополимер соответствует ТУ 6-05-178-84,  $M_n = 9,5 \cdot 10^4$ .

Малоугловые рентгенограммы получали на установке КРМ-1 (точечная коллимация) и затем фотометрировали. Изучение СиК<sub>α</sub> монохроматизировали никелевым фильтром. При измерении параметров малоуглового рефлекса проводили на нитях, сформованных разными способами (табл. 1) из сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом щелью), точность измерения полуширины рефлекса ±0,3'.

В зависимости от способа формования дисперсность БП, вычисленная по уравнению (1), у нитей СВТ оказывается существенно различной (рис. 2). Максимальная прочность нитей, которую удалось достичь при использовании выбранного метода формования, тем больше, чем ниже проходит кривая на рис. 2. Это свидетельствует о возможной неоднородности нитей, которая приводит к расширению малоуглового рефлекса и понижению прочности.

Изменение ширины рефлекса при упругом растяжении подтверждает гетерогенность нитей СВТ и позволяет дать ей количественную оценку (табл. 2). При изучении рефлексов в рентгеновский луч попадало более 100 элементарных нитей сухого и мокрого методов формования и только 2–3 мононити, полученные из расплава СВТ (из-за их большой толщины). Поэтому у последних расширение малоуглового рефлекса может быть связано только с неравномерностью структуры по сечению, а не по длине мононити.

Измерение прочности отдельных элементарных нитей сухого и мокрого методов формования подтвердило влияние неоднородности полимерного образца на ширину рефлекса. Оказалось, что функция плотности

распределения вероятности иметь данную прочность у нитей мокрого метода формования (панимельшиш  $\Delta C/C$  и  $\Delta$ ) представляет собой узкий пик, а у нитей сухого способа формования — это пик с длинным «хвостом» в сторону малых разрывных нагрузок. Это свидетельствует о том, что неоднородность комплексной нити сухого способа формования связана с различием между собой по структуре (и прочности) элементарных нитей, ее составляющих.

Поскольку гетерогенность полимерных материалов является скорее правилом, чем исключением, использование полуширины рефлекса при вычислении параметров микрофибрилл без учета влияния неоднородности на этот параметр может приводить к искажению полученных результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слуцкер Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 262.
2. Куксенко В. С., Слуцкер А. И. // Физика твердого тела. 1968. Т. 10. № 3. С. 838.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт текстильных материалов

Поступила в редакцию  
10.02.89

УДК 541.64:539(2+3)

© 1990 г. С. А. Першин, А. Н. Крючков, М. И. Кнуяниц,  
И. Я. Дорфман, М. Н. Хотимский, Э. В. Прут,  
С. Х. Маткаримов

### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗОВАННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ТЕЧЕНИЯ И ХАРАКТЕР ИХ РАЗРУШЕНИЯ

Исследовано явление неустойчивости течения перекисных вулканизатов бутадиенового и изопренового каучуков с различными концентрациями поперечных связей в широком температурном и скоростном интервалах. Для описания возникающих дефектов и характера изменения давления во времени использованы деформативно-прочностные свойства вулканизатов, определенные при одноосном растяжении. Установлено, что частота пульсации и образующаяся новая поверхность определяются относительным удлинением, а амплитуда пульсации давления — упругой составляющей работы деформирования.

Явление неустойчивости течения вязкоупругих жидкостей играет важную роль в практике переработки полимеров, поскольку ограничивает производительность процессов получения пленок, волокон, листов методом экструзии расплава. Неустойчивость течения вязкоупругих жидкостей проявляется в нарушении формы экструдата, искажении его поверхности вплоть до разрушения, причем возникновение неустойчивости сопровождается пульсацией давления на входе. В работе [1] было показано, что явления неустойчивости носят общий характер и проявляются не только при течении расплавов полимеров, но и при деформировании аморфно-кристаллических полимеров через конические фильтры, а также при деформировании наполненных вулканизованных эластомеров [2]. Специфическая неустойчивость течения проявляется для ряда полимеров в области фазового перехода [3]. Однако до настоящего времени остаются невыясненными соотношение между интенсивностью неустойчивости (степени дефектности разрушения экструдата, величиной и частотой пульсаций давления) и соотношением между обратимыми (высокоэластическими) и необратимыми (вязкими) деформациями материала. Несомненный интерес представляет также связь неустойчивости