

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XVIIT

1975

№ 10

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.3

О ХАРАКТЕРЕ ПЕРЕХОДОВ В ОБЛАСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

P. С. Уруджев

Термическое сокращение полимерных пленок и волокон с ориентированной структурой рассматривается как фазовый переход кристалл — аморфное состояние [1]. Между тем известны случаи, когда плавление полимерных систем с поликристаллической или мультиспиральной структурой могут сопровождаться удлинением испытываемых препаратов [2, 3]. Примером может служить поведение волокнистого белка — коллагена — под действием тепла.

Несмотря на большое число работ, посвященных проблемам кристаллизации и плавления полимеров, усадка полимерных ориентированных систем и его физическая природа, имеющие не только теоретическое, но и важное практическое значение, достаточно подробно еще не исследованы. Это обусловлено прежде всего тем, что большая часть пленок и волокон в процессе изготовления изделий из них и эксплуатации подвержены действию повышенных температур. Термообработка, сопровождающаяся значительным сокращением размеров материала, связана не только с деформацией изделий в целом, но и существенным изменением важнейших эксплуатационных свойств полимера. Ранее было показано [4—6], что полимерные пленки и волокна при термообработке в определенных интервалах температур способны сокращаться в значительных пределах. Данная работа посвящена изучению характера структурных переходов в полимерах в области температур их термического сокращения.

Исследования проводили с помощью термодеформационного, дифференциального термического и рентгенографического анализов. Термодеформационные испытания полимеров проводили по методу, описанному в работе [4]. Термообработку образцов проводили в среде легкоплавкого металлического сплава (типа сплава Вуда), чем значительно снижается влияние кислорода воздуха на развитие термоокислительного процесса в структуре полимера в ходе эксперимента. С другой стороны, напряженность образца, вызываемая действием приложенной внешней силы (противовеса), заметно снижена (до 3—5 г/м²), в связи с чем получаемая информация о величине термического сокращения полимеров становится более объективной.

При дифференциальном термическом анализе волокон в качестве эталона использовали кварцевый порошок, не имеющий тепловых эффектов в исследуемой области температур. Скорость теплопередачи испытываемому материалу составляла 20 град/мин. Для сохранения исходной структуры волокон последние испытывали путем намотки на спай термопары.

Дебаеграммы снимали на аппарате типа УРС-55А с камерой РКД с трубкой БСВ-2, дающей FeK_α-излучение. Исследовали промышленные образцы волокон, имеющих форму цилиндра, состоящего из пучка слегка скрученных волокон. Ниже приведены данные, полученные при исследовании волокон ПЭТФ и ПП.

На рис. 1 приведены термограммы и термодеформационные кривые образцов волокон ПЭТФ и ПП. Приведенные данные показывают, что при нагревании ПЭТФ волокна подвержены значительной относительной деформации ε (~30% начальной длины образца), которая начинается при

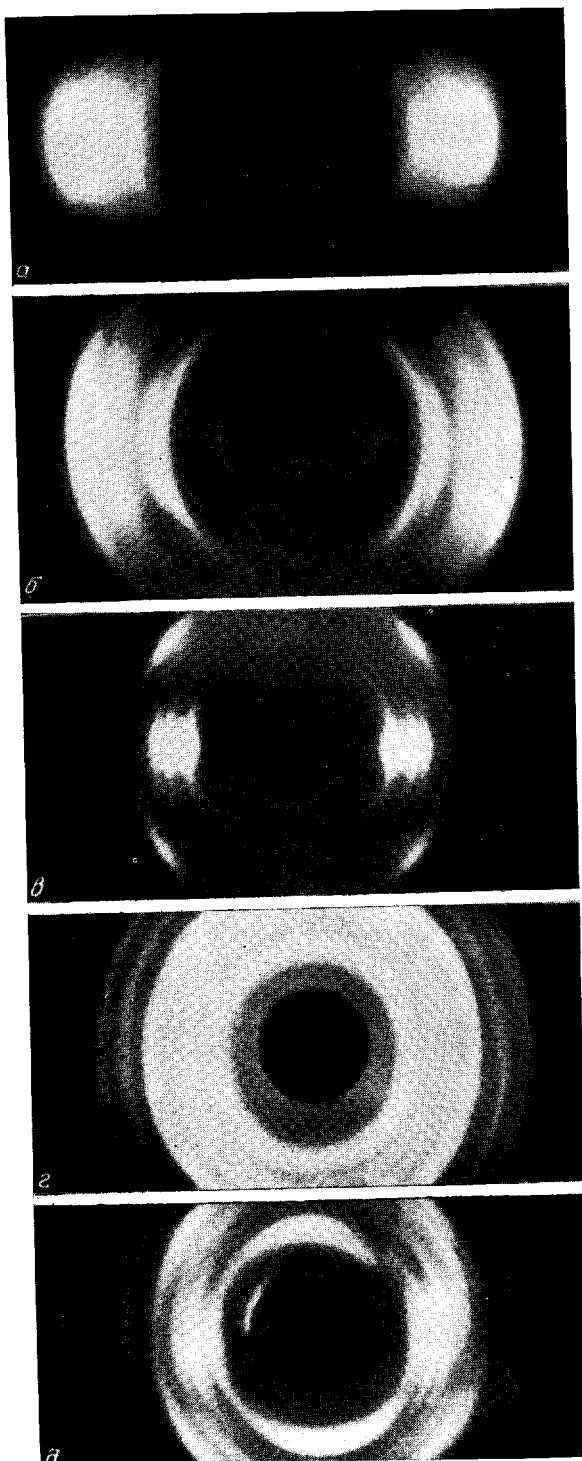


Рис. 2. Дебаеграммы для волокон ПЭТФ (α , β) и ИП ($\gamma-\delta$), полученные при испытании в исходном состоянии (α , γ), после термической усадки (β , ε) и после плавления (δ)

~75°. Этому процессу предшествует тепловой эффект в виде небольшого эндотермического пика на термограмме волокна. Очевидно, температура, соответствующая как поглощению тепла, так и началу термического сокращения полимера, может быть названа температурой перехода полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние [4]. Второй тепловой эффект в виде значительного эндотермического пика наблюдается в интервале температур 140–200°, предшествует началу интенсивной усадки волокна, и, по-видимому, обусловлен кооперативным характером ослабления межмолекулярного взаимодействия в структуре полимера, вследствие чего цепи приобретают более свернутые конформации.

Данные рентгенографического анализа (рис. 2, а, см. вклейку к стр. 725) показывают, что для исходного волокна лавсан, не подвергнутого нагреву, характерна дифракционная картина ориентированного и вытянутого полимерного тела; края интерференционных пятен сильно расплывчаты, что свидетельствует о сравнительной аморфности структуры полимера. После завершения усадки волокна дифракционная картина (рис. 2, б) резко изменяется. Вместо расплывчатых и несколько вытянутых меридиональных пятен появляется семейство сильно растянутых дуг правильной формы и с более резкими краями. Эти данные свидетельствуют о существенном повышении кристалличности волокна в результате термической усадки.

ПЭТФ может находиться как в полностью аморфном, так и в частично кристаллическом состоянии (~65%) [7]. Вследствие наличия в цепи ароматического кольца полимер обычно характеризуется повышенной жесткостью. По этой причине ПЭТФ не проявляет особой склонности к кристаллизации, в связи с чем исходный полимер, как правило, имеет аморфную структуру. Однако при незначительном растяжении пленок или волокон ПЭТФ легко кристаллизуется. Этот процесс более благоприятно протекает, если полимер подвергнут термообработке в интервале от 100° до температуры, близкой к плавлению [8].

Таким образом, приведенные данные показывают, что при термообработке ПЭТФ-волокна в структуре полимера происходят три существенных перехода. Первый из них — переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние, которому соответствует небольшой эндотермический эффект на термограмме вблизи температуры начала термического сокращения волокна. Последующее повышение температуры термообработки ведет к резкому ослаблению взаимодействия между смежными цепями полимера и последние принимают более свернутые конформации, обусловливая значительную усадку материала. Соответственно этому процессу на термограмме волокна появляется заметный эндотермический тепловой эффект. Под влиянием теплового воздействия усиливается движение в звеньях полимерных цепей. Нарушенные при вытяжке волокна валентные углы и межатомные расстояния начинают принимать более энергетически выгодное положение: полимер, не теряя ориентированную

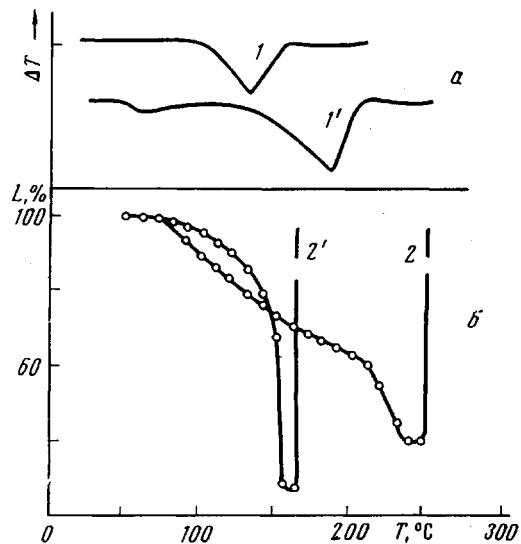


Рис. 1. Термограммы (а) и термодеформационные кривые (б) для волокон ПЭТФ (1, 1') и ПП (2, 2')

волокнистую структуру, кристаллизуется. Соответственно этому процессу на термограмме появляется резкий эндотермический тепловой эффект, обуславливающий следующий температурный переход в структуре полимера.

Несколько другого характера данные получены при испытании ПП-волокна. Термограмма и термодеформационная кривая образца ПП-волокна, приведенные на рис. 1, показывают, что данное волокно, как и полиэфирное, способно претерпевать при нагревании значительную термическую усадку. Максимальная усадка этого волокна достигает ~70% начальной длины. Усадка ПП-волокна, как и полиэфирного, происходит в две стадии. Сначала волокно сокращается постепенно и менее интенсивно. Удельная величина усадки волокна, характеризуемая отношением абсолютной величины усадки в миллиметрах при стандартной длине образца 50 мм, к интервалу температур, в котором происходит эта деформация ($L_y = \sigma/T_y$), в начальный период нагревания незначительна (до температуры 150° она равна 0,25 мм/град). Начиная с температуры 150°, усадка волокна приобретает более интенсивный характер. Удельная величина усадки при этом возрастает до 11,0 мм/град. Интенсивная усадка полипропиленового волокна сопровождается поглощением тепла, о чем свидетельствуют данные термограммы рис. 1.

На рис. 2 в, г приведены также дебаеграммы исходного ПП-волокна и образца, подвергнутого термообработке до полного завершения усадки, показывающие, что для ПП-волокна во всех случаях характерна повышенная кристалличность. Исходный образец волокна имеет дифракционную картину ориентированного кристаллического полимера. Все рефлексы здесь напоминают вытянутые дуги правильной формы с отчетливыми краями.

После завершения усадки кристалличность полимера не исчезает (рис. 2, г). Рентгеновские рефлексы на этой дебаеграмме приобретают вид дискретных колец без заметных следов дифракционной картины для волокнистого тела. Изменение рентгенограммы после завершения термической усадки волокна свидетельствует о том, что процесс усадки сопровождается перекристаллизацией полимера. Поэтому наблюдаемый на термограмме эндотермический тепловой эффект, по существу, обусловлен двумя параллельными процессами — ослаблением взаимодействия между смежными цепями и перекристаллизацией полимера. Как показывают данные рис. 1, вследствие плавления ПП-волокна термодеформационная кривая при температуре ~157° резко изгибается вверх. Образцы волокна, претерпевшие этот процесс, были подвергнуты рентгенографическому анализу, результаты которого (рис. 2, д) показывают, что характерная для волокон дифракционная картина вновь восстанавливается. Хотя рефлексы на этой дебаеграмме менее идентичны дифракционной картине исходного волокна, тем не менее можно утверждать, что кристалличность ПП-волокно приобретает еще в процессе формирования. Последующая технологическая вытяжка волокна, очевидно, усиливает характерную для кристаллического ориентированного полимерного тела дифракционную картину.

Таким образом, для ПП-волокна, как и для лавсана, при термических воздействиях характерно несколько закономерных переходов. Одним из них является постепенная усадка волокна, не связанная с какими-либо тепловыми эффектами. Очевидно, такого рода термическая усадка обусловлена конформационными изменениями более напряженных участков цепей, образующих преимущественно аморфные зоны структуры полимера. Следующий переход связан с интенсивной усадкой волокна, сопровождающейся перекристаллизацией полимера, вследствие чего дифракционная картина полимера резко меняется, т. е. исчезают характерные для волокнистого ориентированно растянутого полимерного тела рефлексы. Конформационные изменения в структуре ПП-волокна в этой области темпера-

тур, по-видимому, носят кооперативный характер, в связи с чем его усадка происходит более интенсивно.

Отсутствие теплового эффекта в температурной области плавления свидетельствует о том, что поглощенное количество тепла в начале интенсивной усадки волокон оказывается достаточным не только для завершения этого процесса, но и для перехода полимера в текучее состояние (плавления).

Дагестанский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
9 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Манделькерн*, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 170.
2. *Т. М. Бирштейн, О. П. Птицын*, Конформация макромолекул, «Наука», 1965.
3. *С. Я. Френкель, Л. В. Кухарева, П. М. Гинзбург, В. И. Воробьев*, Докл. АН ССРР, 165, 149, 1967.
4. *Г. И. Кутягин, Р. С. Уруджев*, Заводск. лаб., 30, 1130, 1964.
5. *Г. И. Кутягин, Р. С. Уруджев*, Пласт. массы, 1965, № 5, 44.
6. *Р. С. Уруджев, С. С. Палладов, Г. И. Кутягин*, Химич. волокна, 1965, № 4, 59.
7. *Р. Хувинк, А. Ставерман*, Химия и технология полимеров, «Химия», 1965, стр. 470.
8. *A. Dulmage, A. L. Gaddes*, J. Polymer Sci., 31, 499, 1954.

УДК 541.64:620.183

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОКСОВЫХ ОСТАТКОВ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛЬНЫХ СМОЛ

Д. К. Хакимова, А. Н. Антонов

В связи с развитием современной техники возникает необходимость получения плотных, однородных по структуре углеродных материалов с высокими прочностными свойствами. Одно из направлений в решении данной задачи – изыскание новых видов связующих. В этом отношении перспективным связующим являются смолы фенольного типа с высоким выходом коксового остатка (до 60%) и хорошей спекающей способностью. Кроме того, качественно иной способ изготовления может привести к получению прочных однородных углеродных материалов. Примером тому служит производство стеклоуглерода, для получения которого используют также и фенольные смолы.

Исследование коксовых остатков различных углеродсодержащих веществ и их поведению при высокотемпературной обработке удалено много внимания при изучении пиролиза ряда естественных и синтетических органических материалов. В работах [1–4] показано влияние химической природы исходного материала на структуру низкотемпературного твердого продукта, а также на его поведение в результате термической обработки при высоких температурах.

Что касается использования в этих исследованиях методов рентгеноструктурного анализа, то они в основном ограничены определением межслоевого расстояния и анализом профиля отражения (002) [5, 6].

Настоящая работа посвящена изучению поведения коксовых остатков полимеров на основе фенольных смол в результате термической обработки с точки зрения происходящих в них структурных преобразований с помощью методов дифракции рентгеновых лучей.

В качестве объекта исследования взяты полимеры, полученные на основе смол: фенолформальдегидной (ФС), фенолфуролформальдегидной (ФФС), фенолформальдегидной (ВИАМ-б) и сополимера на основе смолы ВИАМ-б (87%) с перхлорвиниловой (ПХВ, 13%) (табл. 1).

Карбонизацию полимеров проводили при 850–900° в инертной атмосфере со скоростью подъема температуры 5 град./мин. По достижении температуры карбонизации образцы охлаждали вместе с печью. Полученные коксовые остатки в даль-