

ЛИТЕРАТУРА

1. Митлин В. С., Маневич Л. И., Ерухимович И. Я. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1985. Т. 88. № 2. С. 495.
2. Митлин В. С., Маневич Л. И. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Иваново, 1986. С. 63.
3. Митлин В. С., Маневич Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 9.
4. Cahn J. W., Hillard J. E. // Trans. Metabl. Soc. AIME. 1968. V. 242. P. 166.
5. Лифшиц И. М., Слезов В. В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1958. Т. 35. № 2. С. 479.
6. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 4756.
7. Узем Дж. Линейные и нелинейные волны. М., 1978. 622 с.
8. Найфе А. Методы возмущений. М., 1976. 455 с.
9. Бахвалов Н. С., Панасенко Г. П. Осреднение процессов в периодических средах. М., 1984. С. 50.
10. Арнольд В. И. Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М., 1981. С. 142.
11. Snyder H. L., Meakin P. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1985. № 73. P. 217.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт природных газов
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
21.XI.1987

УДК 541.64:539.2:547.538.141

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ВОЛОКОН ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПРИВИТЫМ СОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

Солдатов В. С., Попова О. П., Шункевич А. А.,
Круль Л. П., Зонов Ю. Г.

Ориентированные волокна ПП с привитым ПС представляют интерес в связи с проблемой создания на их основе волокнистых анионообменных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками [1–4]. Свойства привитых сополимеров определяются особенностями гетерогенной структуры, которая во многом зависит от условий привитой полимеризации [5]. При синтезе привитых сополимеров ПП с ПС для увеличения выхода привитого сополимера на волокне в реакционную смесь добавляют дивинилбензол (ДВБ) [6], однако его влияние на надмолекулярную структуру привитых волокон не исследовано.

Настоящая работа посвящена изучению методами рентгенографии в больших и малых углах структурных изменений в ориентированных волокнах ПП, происходящих при прививке стирола в присутствии ДВБ.

Привитую полимеризацию осуществляли при комнатной температуре в растворах стирола в метаноле методом прямого генерирования радикалов в ПП [6]. Все использованные реагенты и растворители очищали обычными методами, их физические константы соответствовали справочным данным. Варьировали концентрацию мономера c_m , модуль ванни M , величину поглощенной дозы D и концентрацию ДВБ в мономерной смеси сдв. Содержание привитого полимера ΔP выражали в процентах от веса ПП. Рентгенографическое исследование проводили по известной методике [6]. Из кривых малоуглового рентгеновского рассеяния определяли величину большого периода d , а из рентгенограмм в больших углах – азимутальную полуширину рефлекса (110), характеризующего степень ориентации кристаллитов ПП θ .

Микроскопические снимки поверхности волокон были выполнены на электронном микроскопе JEM-100CX с помощью сканирующей приставки ASID-4D.

Для структурных исследований необходимо было получить образцы с близким содержанием привитого ПС при различной концентрации ДВБ в системе. Как отмечалось ранее [6], введение ДВБ в реакционную смесь

приводит к значительному возрастанию значений ΔP из-за спшивания молекул гомополимера друг с другом и с цепями привитого полимера. В нашем случае при $c_m=50\%$, $M=3$ и $D=6$ кГр величина ΔP в отсутствие ДВБ составляет 34%, а при $c_{ДВБ}=1\%$ равна 71% (таблица, образцы 5 и 7 соответственно). Поэтому в присутствии ДВБ образцы с $\Delta P \approx 34\%$ удалось полу-

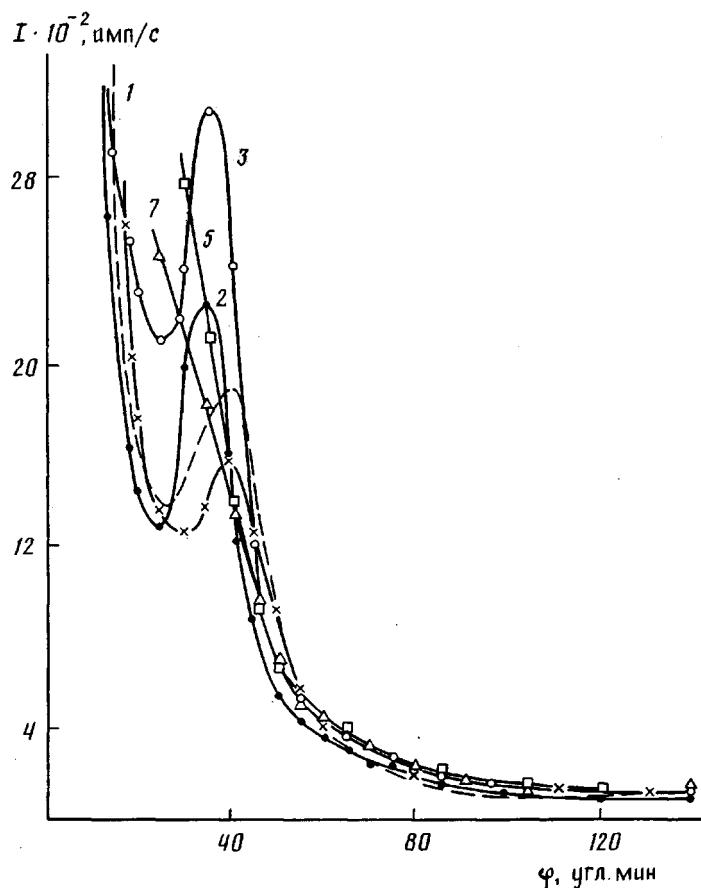


Рис. 1. Кривые малоуглового меридионального рентгеновского рассеяния привитых волокон ПП. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

чить за счет более низких значений c_m , используемых при прививке (таблица).

Ранее при изучении надмолекулярной структуры ориентированных привитых полимерных пленок и волокон методом малоуглового рентгеновского рассеяния было показано, что в таких системах, как ПКА – привитый ПС [7, 8], ПЭ – привитый ПАН [9], ПЭ – привитый ПВДХ [10], фиб-

Условия и результаты прививки ПС к волокнам ПП

Образец, №	$c_{\text{стирол}}^*$, об. %	$c_{\text{ДВБ}}^*$, об. %	M	D , кГр	ΔP , %
1	0	0	—	20	0
2	15	2	1	20	9
3	15	2	1	30	25
4	15	2	1	30	34
5	50	0	3,3	6	34
6	30	5,5	2,7	10	35
7	50	1	3,3	6	71

риллярная структура исходного полимера сохраняется при прививке. В системе ПП – привитый ПС для образцов, полученных в отсутствие ДВБ, отмечалось резкое снижение интенсивности малоуглового меридионального рентгеновского рассеяния и даже исчезновение большого периода, что объяснялось формированием частиц микрофазы привитого ПС во внутрифибриллярном аморфном пространстве ПП. Полученные в настоящей ра-

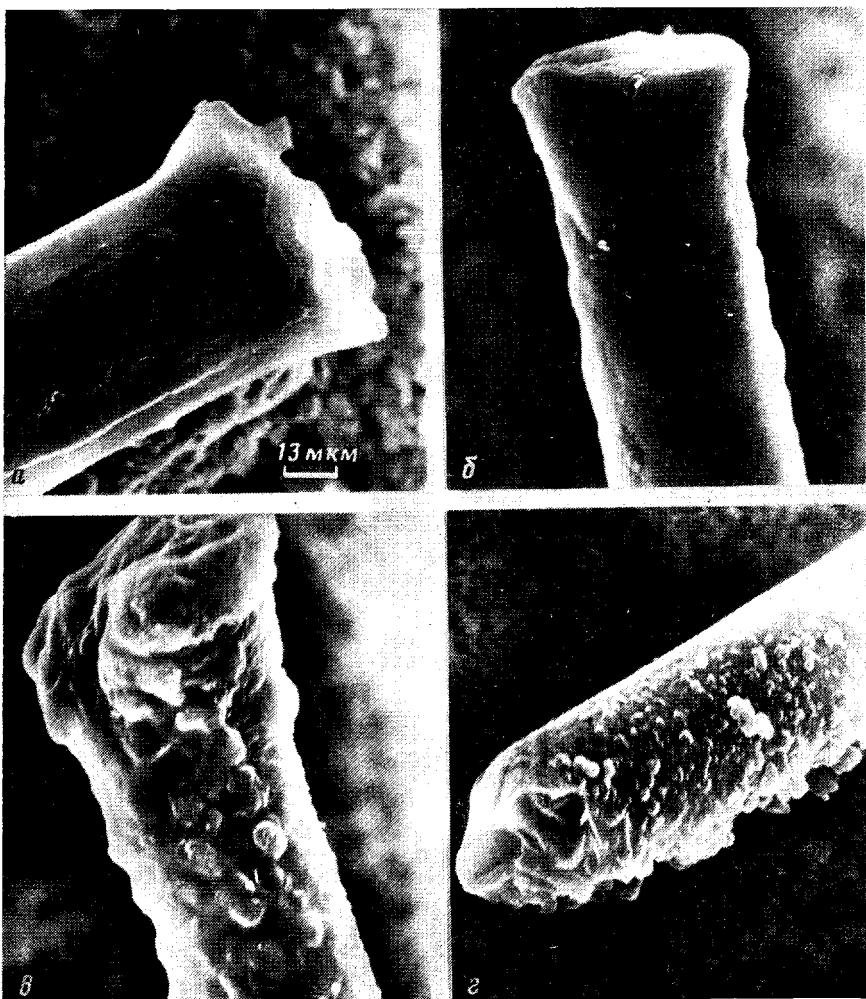


Рис. 2. Микрофотографии поверхности волокон: *а* – ПП+212% ПС; *б* – ПП+198% ПС с 2% ДВБ; *в* – ПП+207% ПС с 8% ДВБ; *г* – ПП+210% ПС с 12% ДВБ

боте результаты (рис. 1) показывают, что для образцов, привитых в отсутствие ДВБ, большой период исчезает уже при $\Delta P=34\%$. На кривой малоуглового рентгеновского рассеяния образца 4 с $\Delta P=34\%$, полученного при $c_{ДВБ}=2\%$, в отличие от кривой образца 5, полученного без ДВБ, сохраняется максимум, причем его положение не отличается от положения максимума рассеяния исходного ориентированного ПП, хотя интенсивность его несколько ниже. Ориентация кристаллитов ПП в образцах 5 и 6, привитых в присутствии ДВБ, почти такая же, как в исходном ПП ($\theta=12^\circ$ при $\Delta P=35\%$ и $c_{ДВБ}=5,5\%$; $\theta=14^\circ$ при $\Delta P=34\%$ и $c_{ДВБ}=2\%$), тогда как в образце, привитом без ДВБ, она несколько ниже ($\theta=16^\circ$ при $\Delta P=34\%$).

Исчезновение большого периода при прививке ПС к ориентированному ПП связано с увеличением электронной плотности аморфных микрообластей внутри фибрилл ПП за счет образования в них частиц микрофазы привитого ПС. Образцы, привитые в присутствии ДВБ, по-видимому, гетерогенны не только на коллоидно-химическом, но и на макроскопическом уровне. Это хорошо видно на снимках, полученных с помощью электронного сканирующего микроскопа (рис. 2). Наличие ДВБ в мономерной смеси приводит к появлению рельефа поверхности волокон. Чем выше содержание ДВБ, тем более неоднородна поверхность привитых волокон. Очевидно, этот эффект вызван образованием на поверхности привитого полипропиленового волокна смешанного сополимера стирола и ДВБ. Соответственно в объеме волокна остается меньшее количество ПС, вследствие чего интенсивность максимума меридионального рентгеновского рассеяния снижается в меньшей степени и большой период сохраняется. Если же содержание ПС во внутрифибриллярных аморфных участках ПП для образцов, привитых как в отсутствие, так и в присутствии ДВБ, сравнимо, как это имеет место для образцов 5 и 7, различий в кривых малоуглового рентгеновского рассеяния не наблюдается (рис. 1, кривые 5, 7).

Отметим, что для образцов с малыми ΔP , полученными в присутствии ДВБ, наблюдается не только сохранение большого периода, но и возрастание его величины от 140 до 160 Å. По-видимому, частицы микрофазы привитого ПС, формирующиеся во внутрифибриллярном аморфном пространстве, раздвигают кристаллиты. При увеличении ΔP начинает проявляться пластифицирующее действие привитых структур, и большой период может уменьшаться.

Таким образом, отличительной особенностью структуры ориентированных волокон ПП с привитым сополимером стирола и ДВБ является сохранение большого периода и ориентации исходного ПП. Эти явления связаны с макрогетерогенностью образцов — образованием привитого сополимера на поверхности волокна и уменьшением его доли в объеме.

Авторы благодарят Б. А. Долгорукова и М. Л. Кабак за помощь при проведении электронно-микроскопических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Низовцева О. П., Шункевич А. А. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1978. № 5. С. 62.
2. Прокопчук Н. Р., Шункевич А. А., Попова О. П., Солдатов В. С. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1984. № 3. С. 104.
3. Шункевич А. А., Прокопчук Н. Р., Попова О. П. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. С. 2306.
4. Попова О. П., Шункевич А. А., Прокопчук Н. Р., Белоцерковская Т. Н. // Хим. волокна. 1985. № 4. С. 28.
5. Круль Л. П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск, 1986. 238 с.
6. Низовцева О. П., Шункевич А. А., Зонов Ю. Г., Круль Л. П., Солдатов В. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1582.
7. Цваккин Д. Я., Мозгова К. К., Егорова Ю. В. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 2. С. 145.
8. Больбит Н. М., Гинзбург Б. М., Курбанов К. Б. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 2. С. 427.
9. Куриленко А. И., Круль Л. П., Герасимов В. И. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2712.
10. Круль Л. П., Куриленко А. И., Герасимов В. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1388.

Институт физико-органической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
2.XI.1987

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем при Белорусском
государственном университете им. В. И. Ленина

Институт общей и неорганической
химии АН БССР