

УДК 541.64:539.2:536.4

СТРУКТУРА И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ

Туйчиев Ш., Кузнецова А. М., Мухаммадиева А. М.,
Рашидов Д., Хамидов Б.

Методами ДТА и рентгенографии под большими и малыми углами рассеяния в сочетании с непосредственным тепловым воздействием проведено исследование изменений надмолекулярной структуры и тепловых свойств сополимеров ПП с ПС и ПАН при вариации привитой части. Привитые молекулы не входят в решетку кристаллов матрицы — ПП, а спиваются с молекулами матрицы во внутрифибриллярных и межфибриллярных аморфных областях. Установлено, что прививка ПС и ПАН к ПП сопровождается ослаблением межмолекулярного взаимодействия в матрице, возникновением внутренних напряжений, способствующих разрушению структурных элементов и возрастанию их дисперсии по размерам.

В работах [1, 2] показано, что в привитых системах вариация привитой части сопровождается изменениями их структуры и тепловых свойств. Очевидно, подобная картина должна иметь место и в других сополимерах, причем уровень изменений в структуре матрицы должен зависеть от природы взаимодействия диффундирующих и спивающихся молекул с молекулами матрицы. Это обстоятельство в итоге влияет на тепловые свойства субстрата и составляющих его элементов. Однако в литературе довольно слабо освещены структурные превращения в сополимерах как при изменении концентрации привитой части, так и при температурных испытаниях. В связи с этим цель настоящей работы заключалась в исследовании структуры сополимеров при вариации доли привитой части и ее влияния на тепловые свойства элементов матрицы и самой системы в целом.

Исследовали привитые системы (волокна) из ПП с ПС и ПАН (ПП — ПС и ПП — ПАН) при изменении доли привитой части ϕ ПС и ПАН. Методы получения сополимеров и их характеристики приведены в работе [3]. Рентгенографические исследования в сочетании с непосредственным тепловым воздействием проводили на дифрактометрах КРМ-1 и ДРОН-2,0. Методика проведения эксперимента описана в работах [1, 2]. Во всех рентгеновских исследованиях использовали $\text{Cu}K\alpha$ -излучение, фильтрованное никелем.

Термограммы образцов снимали на установке ДТА при скорости нагревания и охлаждения образцов 1,2 град/мин. По положению пиков на термограммах определяли температуру плавления и кристаллизации сополимеров. Точность определения температуры составляла ± 1 К.

Большеугловые рентгенограммы ПП — ПС и ПП — ПАН показали, что с ростом ϕ положения рефлексов 2θ остаются практически неизменными. Они свидетельствуют о том, что привитые части молекул не входят в решетку кристаллов ПП. При этом радиальные полуширины рефлексов $\Delta\phi$, по которым определяли поперечные размеры кристаллов L_k , для систем ПП — ПС и ПП — ПАН изменяются различно: в системе ПП — ПС $\Delta\phi$ уменьшается и L_k увеличиваются от 10 до 13,5 нм, в системе ПП — ПАН L_k уменьшаются от 10 до 7,5 нм. Возрастание ϕ сопровождается увеличением полуширины азимутального распределения интенсивности экваториальных рефлексов β ПП, свидетельствующим о наличии эффектов дезориентации кристаллов (рис. 1). Эффекты дезориентации ярче выражены в системе ПП — ПАН по сравнению с системой ПП — ПС (рис. 1).

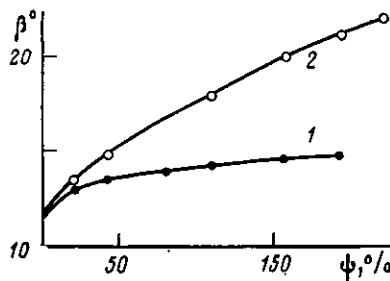


Рис. 1

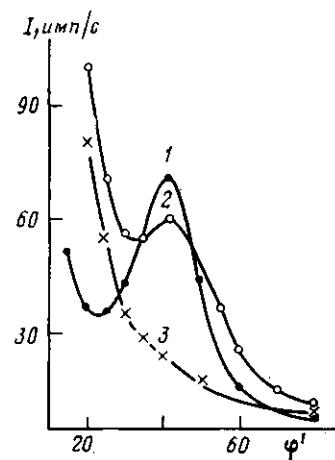


Рис. 2

Рис. 1. Изменение азимутальной полуширины β экваториального рефлекса (110) системы ПП–ПАН (1) и ПП–ПА (2) с ростом доли привитой части ϕ

Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы сополимера ПП–ПС. $\phi=0$ (исходный образец) (1), 41 (2) и 198% (3)

На рис. 2 приведено распределение интенсивности малоуглового рассеяния с ростом ϕ для системы ПП – ПС. Идентичная картина наблюдается для системы ПП – ПАН. Видно, что рост ϕ сопровождается падением интенсивности в максимуме малоуглового рефлекса I_m и возрастанием диффузного рассеяния I_d . Видимо, при прививке часть молекул ПС и ПАН сшивается с молекулами ПП во внутрифибриллярных аморфных участках, уменьшая разность электронных плотностей кристаллических и аморфных участков, что обусловливает уменьшение I_m . Кроме того, часть привитых молекул, а также образующиеся гомополимеры ПАН и ПС располагаются в межфибриллярных аморфных областях, способствующих раздвижению кристаллитов фибрилл ПП, образованию новых свободных объемов (пор и трещин). Суммарное рассеяние от частиц гомополимеров и от пор или пустот приводит к увеличению I_d . Дезориентация элементов структуры при прививке сопровождается возникновением внутренних напряжений, приводящих к разрушению более крупных кристаллов в мелкие.

Рост ϕ также влияет на тепловые свойства кристаллической решетки матрицы. Как видно из рис. 3, с ростом ϕ уменьшается величина температурного смещения $\epsilon = \Delta\theta/20$ зависимых (110), (130) и независимого (040) рефлексов ПП. Анизотропия ϵ при температурных испытаниях сохраняется для матрицы до и после прививки, но при этом довольно заметна тенденция уменьшения ϵ с увеличением ϕ .

Поскольку ПС и ПАН в матрице находятся в неориентированном состоянии и обладают малыми коэффициентами линейного термического расширения, исходя из этого можно полагать, что привитые и непривитые части приводят к блокировке кристаллов самой матрицы. Очевидно, что эффекты блокировки в результате прививки цепных молекул друг к другу способствуют замораживанию колебательных мод и смещают области возбуждения поперечных и продольных колебаний в сторону более высоких температур.

Как показали малоугловые исследования, в циклических тепловых испытаниях для сополимеров также характерны изменения в величине большепериодной структуры d ($d = \lambda/\phi_m$, где λ – длина волны используемого излучения; ϕ_m – положение дискретного рефлекса на малоугловой рентгенограмме) и интенсивности рассеяния в максимуме малоуглового рефлекса I_m [1]. В первом цикле теплового воздействия изменения $d(T)$ и $I_m(T)$ необратимы, а во втором цикле $d(T)=\text{const}$, а $I_m(T)$ изменяется обратимо. Анализ картин большеуглового и малоуглового рассеяния при

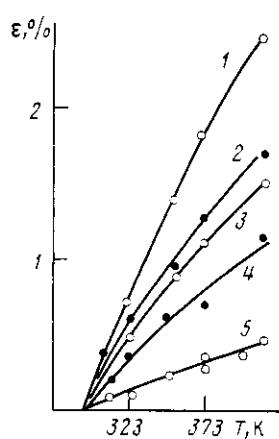


Рис. 3

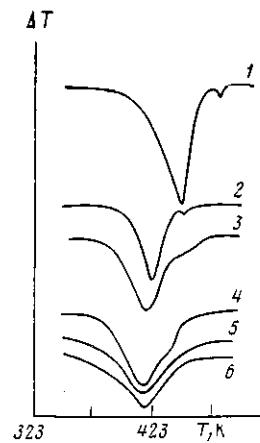


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость смещения эвакуационных рефлексов системы ПП-ПС. $\psi=0$ (1, 4, 5), 19 (2) и 198% (3)

Рис. 4. Термограммы ПП-ПАН (1-4) и ПП-ПС (5, 6). $\psi=0$ (исходный образец) (1), 41 (2, 5), 112 (3), 227 (4) и 198% (6)

тепловых испытаниях показывает, что молекулы ПС и ПАН прививаются к молекулам матрицы, находящимся в приграничных зонах кристаллических и аморфных участков. При тепловых испытаниях в цикле нагревания увеличение теплового движения молекул благоприятствует их уходу из внутрифибрillлярных аморфных прослоек в межфибрillлярные, а при охлаждении происходит их обратимое затягивание в эти области, что в свою очередь обусловливает обратимые изменения I_m на малоугловых рентгенограммах.

Необходимо отметить, что изменения, наблюдаемые на малоугловых рентгенограммах систем ПП-ПС и ПП-ПАН с ростом ψ , также могут быть обусловлены изменением в статистике паракристаллической решетки матрицы. Для получения сведений о статистике решетки малоугловые рентгенограммы были обработаны согласно методике [4], результаты обработки приведены в таблице.

Анализ табличных данных показывает, что с ростом ψ происходит увеличение дисперсии размеров кристаллитов Δa , больших периодов Δc , переходных зон между кристаллическими и аморфными участками δ и изменение функции распределения длин аморфных участков с переходом ее из симметричной в асимметричную, что в совокупности обуславливает изменение I_m в 1,9 раза. В действительности же наблюдается изменение I_m более чем в 2,5 раза. Тогда оставшуюся часть разницы в изменении I_m следует отнести за счет нивелирования электронных плотностей кристаллических и аморфных участков в результате прививки ПС и ПАН к матрице.

Параметры паракристаллической решетки сополимеров ПП-ПС и ПП-ПАН

$\psi, \%$	m	$\bar{a}, \text{ нм}$	$\bar{b}, \text{ нм}$	$\Delta a, \text{ нм}$	$\Delta c, \text{ нм}$	$\delta, \text{ нм}$	$I_m, \text{ усл. ед.}$	Z_m
0 (исходный образец)	5	6,4	6,4	0	2,8	0	76	1
198 (ПС)	1	6,4	6,4	0,8	6,4	0,6	40	1
227 (ПАН)	1	6,4	6,4	0,8	6,4	0,6	40	1

Примечание. m — параметр функции распределения длин аморфных участков; \bar{a} и \bar{b} — средние значения длин кристаллических и аморфных участков; $c = \bar{a} + \bar{b}$ — среднее значение величины большого периода; $Z_m = c/d$, где d — большой период, определяемый по экспериментальной малоугловой рентгенограмме; Δa и Δc — дисперсия размеров кристаллитов и больших периодов; δ — переходная зона между кристаллическими и аморфными участками; Z_m — положение малоуглового рефлекса на теоретических малоугловых рентгенограммах; I_m — интенсивность в максимуме рефлекса на малоугловой рентгенограмме, соответствующей модели паракристаллической структуры.

Очевидно, что наблюдаемые эффекты дезориентации структурных элементов в привитых системах, их раскалывание на более мелкие могут привести к изменению тепловых свойств сополимеров.

На рис. 4 приведены термограммы сополимеров, видны острые пики при 449 К. С ростом ϕ происходит смещение пиков в сторону меньших температур, их уширение и понижение интенсивности. Уменьшение температуры плавления при максимальной ϕ составляет 32 К. Изменение формы и положения пиков на термограммах дополнительно подтверждает приведенное выше заключение о том, что прививка одного полимера к другому сопровождается ослаблением межмолекулярного взаимодействия в матрице, возникновением внутренних напряжений, способствующих разрушению структурных элементов и возрастанию их дисперсии по размерам.

Таким образом, проведенные исследования в привитых системах показывают, что изменение доли привитой части в них дает возможность направленно изменять структуру и тепловые свойства сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туйчиев Ш., Низамидинов С., Кузнецова А. М. // Изв. АН ТаджССР. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. 1986. № 1(99). С. 71.
2. Туйчиев Ш., Кузнецова А. М., Мухаммадиева А. // Механика композит. материалов. 1985. № 4. С. 730.
3. Болбигит Н. М., Гинзбург Б. М., Курбанов К. В., Туйчиев Ш., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 2. С. 427.
4. Ашеров Б. А., Гинзбург Б. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 894.

Душанбинский государственный
педагогический институт
им. Т. Г. Шевченко

Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию:
14.XII.1987

STRUCTURE AND HEAT PROPERTIES OF COPOLYMERS

Tuichiev Sh., Kuznetsova A. M., Mukhammadieva A. M.,
Rashidov D., Khamidov B.

Summary

Changes of supermolecular structure and heat properties of copolymers of PP with PS and PAN have been studied by DTA and wide- and small-angle X-ray analysis methods in combination with direct heat action. Grafted molecules are not incorporated into the crystalline lattice of the PP matrix, but are crosslinked with matrix molecules in intra- and interfibrillar amorphous regions. Grafting of PS and PAN to PP is shown to be accompanied by weakening of intermolecular interaction in a matrix, arising of internal stresses promoting the fracture of structural elements and increasing of their size dispersion.