

Н. Р. ПРОКОПЧУК, А. А. ШУНКЕВИЧ, О. П. ПОПОВА,
В. С. СОЛДАТОВ

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ВОЛОКНАХ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПРИВИТЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ

Характерной особенностью структуры полимерных материалов на основе привитых сополимеров является ее микрогетерогенность [1, 2], приводящая к возрастанию энергии межмолекулярного взаимодействия ($E_{м.в}$) в аморфной фазе полимера матрицы и соответствующему увеличению его устойчивости к воздействию температурного и силового полей [3]. Экспериментальные данные по изменению $E_{м.в}$ в зависимости от количества прививаемого полимера ΔP пока получены [3] только для одного композиционного материала: волокон полиэтилентерефталата, модифицированных привитой полиакриловой кислотой. Поэтому оставалось неясным, является ли характер полученной в [3] зависимости $E_{м.в}$ от ΔP общим для всех привитых сополимеров или он свойствен только для системы ПЭТФ—ПАК и носит частный характер.

С этой целью в настоящей работе была изучена зависимость $E_{м.в}$ — ΔP для композиционного материала, отличающегося от ПЭТФ — ПАК химическим строением как прививаемого полимера, так и полимера матрицы. Объектом исследования служили полипропиленовые (ПП) волокна с привитым полистиролом (ПС). Исходными для получения композиционного материала служили ПП полифиламентные нити, состоящие из моноволокон диаметром 22 мкм. К отмытым от замасливателя нитям ПП по методике, описанной в [4], прививали ПС. Привитые волокна отмывали от гомополимера бензолом и высушивали при 60° до постоянной массы. Содержание привитого ПС (ΔP) выражали в процентах от массы ПП. $E_{м.в}$ в аморфных областях полимера матрицы определяли по методу [5]. Методики изучения механических и термических свойств, а также определения энергий активации механо- (U_0) и термодеструкции ($E_{дес}$) детально описаны в работах [6, 7].

Представленные в таблице и на рис. 1 результаты исследования показывают, что облучение ПП волокон γ -излучением Co^{60} дозой 2 Мрад, используемой для радиационной жидкофазной прививки, вызывает незначительное снижение параметров U_0 , $E_{дес}$ и $E_{м.в}$, что свидетельствует о частичном радиоллизе макромолекул ПП и разрыхлении структуры аморфных областей волокон. Прививка ПС в количествах до 106% вызывает дальнейшее снижение $E_{м.в}$ (рис. 1), обусловленное еще большим разрыхлением структуры интерфибриллярных или аморфных областей фибрилл ПП. Узлы зацепления, образующие физическую сетку, фиксирующую цепи ПП, пока отсутствуют. При дальнейшем увеличении количества привитого ПС длина привитых цепей возрастает и достигает размеров, необходимых для образования пространственной сетки. Начиная с $\Delta P = 106\%$, $E_{м.в}$ линейно увеличивается, так как возраста-

Энергетические характеристики ПП волокон с привитым ПС

№ п. п.	Образец	Параметр, кДж/моль		
		U_0	$E_{дес}$	$E_{м.в}$
1	ПП	124	113	11
2	ПП облученный	117	109	8
3	ПП + 63% ПС	110	105	5
4	ПП + 106% ПС	111	105,5	5,5
5	ПП + 144% ПС	119	111	8
6	ПП + 173% ПС	128	117	11
7	ПП + 212% ПС	138	126	12

ют густота и соответственно прочность сетки, зависящие от содержания ПС в сополимере. Для компенсации разрыхляющего действия, имеющего место при прививке, необходимо довести общий привес ПС до 144%. Устранение разрыхляющего действия γ -излучения на ПП волокна достигается прививкой еще 29% ПС (рис. 1). Величинам $E_{м.в}$ (11 кДж/моль) соответствуют образцы исходных ПП волокон и образцы, содержащие 173% ПС.

Рассмотренная в настоящей работе зависимость $E_{м.в}$ — ΔP качественно совпадает с зависимостью $E_{м.в}$ от ΔP для системы ПЭТФ — ПАК, полученной в [3]. Отличие заключается в том, что при прививке ПАК к ПЭТФ пространственная сетка образуется при меньшем привесе (41 против 63%) привитого полимера, разрыхляющее действие прививки на

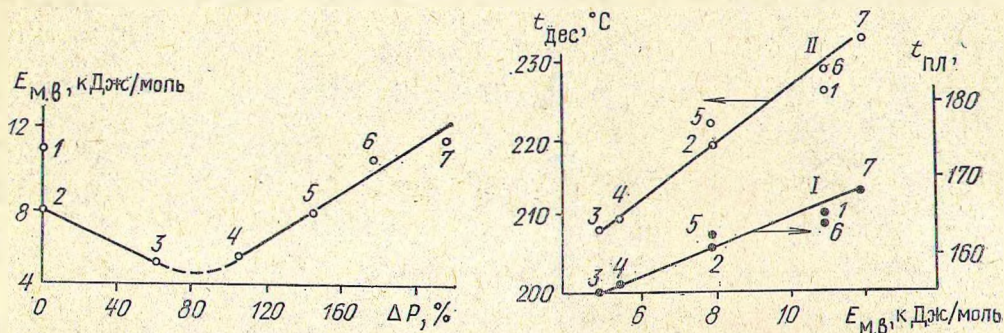


Рис. 1. Зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия в ПП матрице от привеса привитого ПС. Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице. То же на рис. 2 и 3

Рис. 2. Корреляция энергии межмолекулярного взаимодействия с температурами плавления кристаллитов в ПП (I) и начала его термоокислительной деструкции (II)

первом этапе компенсируется быстрее, уровень $E_{м.в}$ исходных волокон достигается раньше (84 против 173%). Это различие обусловлено прежде всего природой привитого полимера. Более полярные и легкие по сравнению с ПС цепи привитой ПАК в большей степени увеличивают $E_{м.в}$ при одном и том же значении ΔP . Этот вывод подтверждается также данными ЯМР по снижению подвижности макромолекул полимера матрицы при прививке к ПЭ цепей ПС и ПАК [8].

Изменение $E_{м.в}$, вызываемое прививкой, оказывает непосредственное влияние на термические свойства полимера матрицы и прочность на разрыв композита (рис. 2, 3): снижение прочности, а также температуры плавления и начала термоокислительной деструкции ПП при содержании ПС до 63—106% и их возрастание при $\Delta P > 106\%$. Повышение $E_{м.в}$, снижающее сегментальную подвижность макромолекул, тормозит развитие цепных свободно-радикальных деструктивных процессов вследствие рекомбинации первичных радикалов в клетке, что и определяет возрастание термостойкости полимера матрицы. На температуру плавления

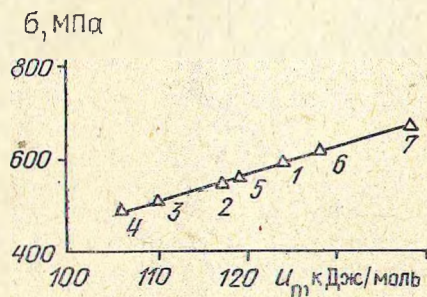


Рис. 3. Взаимосвязь прочности на разрыв и энергии активации механического разрушения для волокон ПП с привитым ПС

ления $E_{м.в}$ оказывает влияние через энтропию плавления $\Delta S_{пл}$. Поскольку $t_{пл} = \Delta H_{пл} / \Delta S_{пл}$ (где $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления), ясно, что чем выше $E_{м.в}$ (меньше подвижность макромолекул и число разрешенных конформаций, т. е. меньше $\Delta S_{пл}$), тем выше и $t_{пл}$ (рис. 2).

Линейная зависимость прочности от суммы энергий $E_{дес} + E_{м.в}$ следует из уравнения, предложенного в [5, 7]:

$$\sigma = (E_{м.в} + E_{дес} - RT \ln \tau / \tau_0) \gamma^{-1},$$

где τ — долговечность материала в условиях его испытания на разрывной машине; τ_0 — постоянная, по порядку величины (10^{-12} — 10^{-13}) близкая к периоду тепловых колебаний атомов в твердом теле; R — универсальная газовая постоянная; γ — структурно-чувствительный коэффициент.

В нашем случае при прививке к ПП волокнам ПС наблюдается их сильное разбухание. Диаметр моноволокон возрастает с 22 до 39 мкм, что автоматически снижает их прочность в 3,5 раза. Поэтому для выявления влияния привитых цепей ПС на разрушение полимера матрицы необходимо исключить этот эффект, зафиксировав постоянным значение площади поперечного сечения, а следовательно, и γ . На рис. 3 представлена зависимость прочности, приведенной к исходному диаметру моноволокон 22 мкм, от параметра U_0 , равного сумме $E_{дес}$ и $E_{м.в}$ (таблица). Видно, что вариация σ в зависимости от U_0 достигает 40%.

Таким образом, $E_{м.в}$ в матрице привитых материалов сначала линейно снижается, а затем, начиная с определенного для каждой системы привеса привитого полимера, также линейно возрастает, указывая на образование в этих материалах пространственной физической сетки. Установление корреляций $E_{м.в} - \Delta P$ представляется важным, так как они позволяют прогнозировать поведение привитого материала в температурном и силовом полях в зависимости от содержания привитого полимера.

Summary

The effect of the intermolecular interaction energy on the properties of polypropylene fibres modified by graft polypropylene has been shown.

Литература

1. Куриленко А. И. — ДАН СССР, 1972, т. 203, № 5, с. 1078—1081.
2. Куриленко А. И., Круль Л. П., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. — ДАН СССР, 1973, т. 209, № 1, с. 144—146.
3. Прокопчук Н. Р., Мартинович В. И., Осипенко И. Ф. — ДАН БССР, 1983, т. 27, № 3, с. 248—250.
4. Низовцева О. П., Шункевич А. А., Зонов Ю. Г. и др. — ДАН БССР, 1981, т. 25, № 6, с. 536—539.
5. Прокопчук Н. Р. — ДАН БССР, 1982, т. 26, № 11, с. 1020—1023.
6. Прокопчук Н. Р. — Весті АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук, 1981, № 4, с. 62—66.
7. Прокопчук Н. Р. — Весті АН БССР. Сер. фіз.-тэхн. навук, 1982, № 3, с. 30—36.
8. Осипенко И. Ф., Поликарпов А. П., Круль Л. П., Уголев И. И. — ДАН БССР, 1983, т. 27, № 4, с. 350—352.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
17.08.83