

УДК 548.732

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИХЛОРОПРЕНА НАИРИТ

А.А. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный университет, Армения

(Поступила в редакцию 21 декабря 2009 г.)

Рентгенографическим методом исследована надмолекулярная структура полихлоропрена наирит. Показано, что относительная степень кристалличности уменьшается с ростом температуры полимеризации. При сравнительно низких температурах (18–30°C) в наиритах происходит интенсивное образование зародышей и одновременно разрушаются имеющиеся кристаллиты. Хотя средние размеры кристаллитов уменьшаются, степень кристалличности увеличивается. При более высоких температурах (>30°C) плавление имеющихся кристаллитов и уменьшение числа зародышей приводит к уменьшению степени кристалличности и средних размеров кристаллитов.

1. Введение

Известно, что структура полимерных веществ складывается соответственным образом в зависимости от предыстории получения – температуры полимеризации, регулятора, концентрации мономера и т.д. Однако надмолекулярная структура полимеров (НМС) не остается без изменения – под влиянием внешних факторов (температуры среды, излучения, старения) она претерпевает значительные изменения, что влечет за собой изменение их физико-механических свойств.

В настоящей работе проведено рентгенографическое исследование НМС наирита (степень кристалличности, размеры кристаллитов) в зависимости от температуры полимеризации. Рассмотрен также характер изменения этих параметров в зависимости от температуры окружающей среды.

2. Методика эксперимента

Нами исследовались образцы наирита, запolyмеризованные при температурах 0, 20, 30, 40 и 70°C. Из них выпариванием разбавленного раствора полихлоропрена в бензоле [1] при комнатной температуре изготавливались пленки толщиной 0.2–0.3 мм. От всех образцов снимались дифракционные кривые на рентгеновской установке ИРИС-3М (анодное излучение Cu K_α). Расстояние от образца до ионизационного счетчика составляло 180 мм. Термическая обработка обеспечивалась сконструированным нами и приспособленным к рентгеновскому аппарату нагревателем.

Для определения структурных изменений полимеров с разными температурами полимеризации (T_p) в зависимости от температуры измерения (T_m) образцы нагревали от комнатной температуры (20°C) до температуры плавления (75°C) с интервалом 5°C. Точность поддержания температуры составляла 1°C.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

Поскольку полимер, полученный при 75°C, является наиболее аморфным из всех образцов, его структура принята на 100% аморфной, а образцы, полученные полимеризацией при 0°C, на 100% кристаллическими (рис.1). По полученным дифракционным кривым методом, изложенным в работах [2,3], рассчитывалась относительная степень кристалличности. Полученные данные приведены в табл. 1.

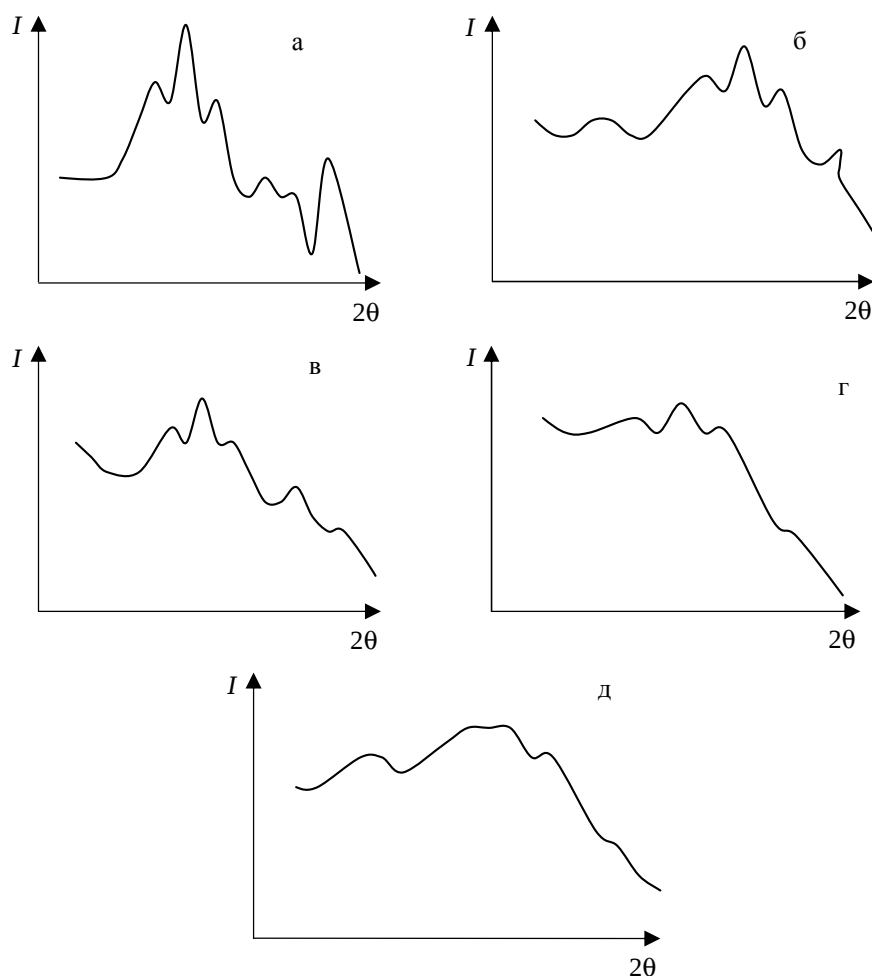


Рис.1. Дифракционные кривые от образцов наирита, запolyмеризованных при следующих температурах: а) 0°, б) 20°, в) 30°, г) 50°, д) 75° С. Дифракционные углы θ трех пиков слева направо – 12° 6', 13° 15', 14° 39'.

Табл. 1.

Температура полимеризации, °C	0	20	30	50	75
Интегральная интенсивность, мм ²	1030	870	780	480	330
Относительная степень кристалличности, %	100	77	69	13	0

Для температурных исследований от каждого образца снимались дифракционные кривые, которые записывались через 30 мин после установления нужной температуры (предварительные измерения показали, что этого времени достаточно для завершения процессов структурных изменений).

Относительная степень кристалличности рассчитывалась по формуле [2] $A = (I_m - I_a) / (I_c - I_a) + B$, где I_a , I_c и I_m – интегральные интенсивности дифракционных кривых в интервале углов 4–40° для полностью аморфного, кристаллического и исследуемого полимеров, соответственно, B – фактор нормализации (в наших расчетах $B = 0$) (см. табл.1).

На рис.1 представлены дифракционные кривые, полученные от образцов наирита, запolyмеризованных при разных температурах полимеризации. На рис.2 приведены кривые, показывающие характер изменения размеров кристаллитов и степени кристалличности в наиритах с температурами полимеризации 20°, 30° и 40° в зависимости от температуры исследования.

Для всех образцов, запolyмеризованных при 20°, 30° и 40°C, с ростом температуры размеры кристаллитов убывают (рис.2а). Однако для кривых на рис.2а наблюдается определенная закономерность – размеры кристаллитов для образцов с $T_p = 20^\circ\text{C}$ уменьшаются быстро в области сравнительно низких температур (20–30°C), в то время как в образцах с $T_p = 40^\circ\text{C}$ размеры кристаллитов уменьшаются быстрее в области 30–40°C (кривые 1 и 3, соответственно). Кривая же 2, соответствующая $T_p = 30^\circ\text{C}$, с ростом T_m спадает монотонно.

Полученные данные можно объяснить следующим образом. С повышением температуры примерно до 30°C во всех образцах происходит частичное плавление мелких и дефектных кристаллитов, а также появление и рост новых, за счет которых средние размеры кристаллитов уменьшаются. Процесс кристаллизации в образцах с $T_p = 20^\circ\text{C}$ протекает более интенсивно, чем в образцах с $T_p = 30$ и 40°C, о чем свидетельствует начальный ход кривой 1. В образцах с низкой температурой полимеризации это объясняется меньшей разветвленностью и большей способностью образования новых кристаллитов, а также разрушением сравнительно малого числа дефектных кристаллитов [4,5]. На рис.2б приведена зависимость степени кристалличности тех же образцов от температуры измерения. Как следует из хода кривых, вначале степень кристалличности растет, а затем, достигая некоторого максимума, начинает падать. Для образцов с $T_p = 30^\circ\text{C}$ это значение больше, чем у образцов с $T_p = 20$

и 40°C. Если сопоставить эти данные с результатами изменений размеров кристаллитов, то можно

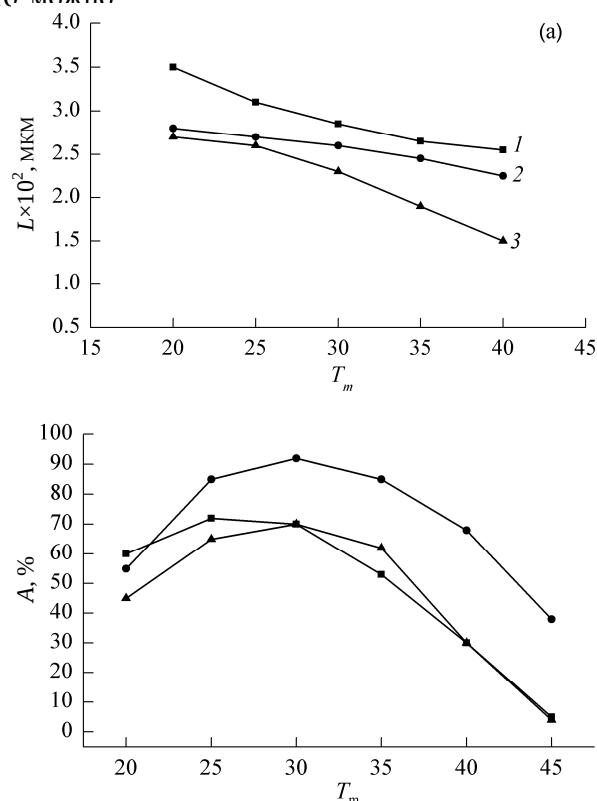


Рис.2. Изменение размеров кристаллитов (а) и степени кристалличности (б) в наиритах с различными T_p в зависимости от температуры измерения: 1) $T_p = 20^\circ$, 2) $T_p = 30^\circ$, 3) $T_p = 40^\circ$.

заметить, что для всех образцов с увеличением T_m , несмотря на уменьшение средних размеров кристаллитов, увеличивается степень кристалличности. Это кажущееся противоречие можно объяснить следующим образом. Благодаря усилению тепловых колебаний, происходит перестройка надмолекулярной структуры полимера, а именно, разрушение имеющихся и зарождение новых кристаллических образований. Ввиду этого средние размеры кристаллитов уменьшаются и в то же время увеличивается степень кристалличности. Для разных образцов (с разными T_p) наиболее благоприятные условия кристаллизации (возникновение зародышей) могут создаваться при разных температурах, что и является причиной различия в ходе этих кривых.

С дальнейшим ростом температуры зародышеобразование уменьшается. Следовательно, уменьшаются и средние размеры кристаллитов, и степень кристалличности.

В образцах, пролежавших в течение месяца при комнатной температуре, степень кристалличности продолжает расти при почти постоянных размерах кристаллитов (образцы с $T_p = 20$ и 30°C). В то же время в образцах с $T_p = 40^\circ\text{C}$

они не претерпевают заметных изменений ввиду большей разветвленности макромолекулярных цепей [6,7].

Таким образом, из вышеизложенного можно заключить следующее:

1) относительная степень кристалличности уменьшается с увеличением температуры полимеризации;

2) при сравнительно низких температурах измерения (от комнатной температуры до 30°C) в наиритах происходит интенсивное образование новых центров (зародышей) кристаллитов с одновременным разрушением имевшихся дефектных кристаллитов;

3) с увеличением температуры от 30° до температуры плавления в наиритах имеет место процесс разрушения образовавшихся кристаллитов, а число вновь образовавшихся центров уменьшается, что приводит к уменьшению степени кристалличности и средних размеров кристаллитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А.Мартirosян, Ю.А.Рапян, П.А.Безирганян. Высокомолекулярное соед., **14**, 620 (1972).
2. М.А.Мартынов, К.А.Вылегжанина. Рентгенография полимеров. Л., Химия, 1972.
3. Л.Манделькерн. Кристаллизация полимеров. М-Л., Химия, 1966.
4. А.А.Мартirosян, Ю.А.Рапян, П.А.Безирганян. Уч. записки ЕГУ, **3**, 126 (1974).
5. Н.Гейлорд, Г.Марк. Линейные и стереорегулярные полимеры. М., ИЛ, 1962.
6. В.П.Гордиенко, Р.В.Подлесный, Т.Г.Сичкар. Пластические массы, **6**, 10 (2006).
7. В.П.Гордиенко, Р.В.Подлесный, Т.Г.Сичкар. Пластические массы, **6**, 14 (2008).

ՆԱԻՐԻՏ ԴՈՒԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՎԵՐՄՈՒԵԿՈՒԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ՌԵՆՏԳԵՆԱԶՈՓԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա.Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ռենտգենագրական եղանակով ուսումնասիրված է նաիրիտ պոլիքլորոպրենի վերամոլեկուլային կառուցվածքը: Ցույց է տրված, որ հարաբերական բյուրեղացման աստիճանը փոքրանում է պոլիմերացման ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց: Համեմատաբար ցածր ջերմաստիճանների դեպքում (18–30°C) նաիրիտում ընթանում է սաղմերի ինտենսիվ գոյացում: Միաժամանակ քանդվում են արդեն գոյություն ունեցող բյուրեղիկները: Չնայած բյուրեղիկների միջին չափերը փոքրանում են, մեծանում է բյուրեղացման աստիճանը: Ավելի բարձր ջերմաստիճանների դեպքում (<30° C) բյուրեղների հալումը և սաղմերի թվի նվազումը բերում է և բյուրեղացման աստիճանի և բյուրեղիկների միջին չափերի փոքրացմանը:

X-RAY INVESTIGATION OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF NAIRIT POLYCHLOROPREN PERMOLECULAR STRUCTURE

A.H. MARTIROSYAN

The permoecular structure of nairit polychloropren was investigated by X-ray diffraction technique. It is shown that the degree of relative crystallization decreases according to the polymerization temperature. The intensive crystalline formation takes place at comparatively low (18–30° C) temperature. At the same time the existing crystallites are destroyed. Though the degree of crystallization increases, the average sizes of crystallites decreases. The melting and decreasing of

the number of crystallites at higher temperatures ($>30^{\circ}$) result in a decrease in the average value of crystallite sizes and crystallization degree.