

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 7

УДК 678.01 : 53+678.742

НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ В ПЛЕНКАХ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшивили

Нами было показано на примере гуттаперчи [1], что механические свойства кристаллического полимера изменяются в широких пределах в зависимости от условий структурообразования. Для того чтобы подтвердить справедливость этих выводов для других кристаллических полимеров, была проведена серия опытов с изотактическим полипропиленом.

Изотактический полипропилен обладал следующими характеристиками: изотактическая фракция — 88%, низкомолекулярная — 5%, атактическая — 7%; $[\eta] = 3,2$ в *o*-ксилоле при +120°. Условия структурообразования варьировали изменением температуры плавления полимера и скоростью охлаждения.

Пленки для исследования готовили из расплава между покровными стеклами. Режимы приготовления образцов описаны в таблице. Надмолекулярную структуру полученных пленок изучали в оптических микроскопах МИН-8 и МИМ-8, а для оценки механических свойств был применен метод одноосного растяжения при 20° на маятниковом динамометре, описанном в работе [2]. Скорость растяжения 6 см/мин.

Полученные пленки характеризуются разнообразием надмолекулярных структур: наряду со сферолитами различных размеров встречаются структуры типа лент — сростки сферолитов и кристаллы (рис. 1).

Было замечено, что в тех случаях, когда полимер в расплавленном состоянии прогревали при 180° различное время, структура в образующихся пленках существенно изменялась. Увеличение продолжительности прогрева способствует укрупнению сферолитов (см. таблицу, образцы I, II, III и рис. 2, *a*, *b*, *e*). Следует от-

Условия структурообразования пленок изотактического полипропилена

Образец, №	Температура расплава, °С	Продолжительность пропрета расплава, сек	Режим охлаждения
I	180	5	60 мин. до +80° С *
II	180	20	То же
III	180	60	»
IV	170	5	»
V	210	5	Закалка при —70° С

* Охлаждение ниже +80° не изменяет надмолекулярную структуру полимера.

метить, что образование больших сферолитов сопровождается возникновением трещин внутри и между сферолитами (рис. 2, *a*, *b*, *e*).

Кривые зависимости напряжение — деформация образцов I, II, III представлены на рис. 3. Несмотря на то, что формование самих пленок осуществлялось в одинаковых температурных условиях, из-за различия длительности прогрева расплава структура, а следовательно, и механические свойства полученных пленок существенно различаются. Образец I

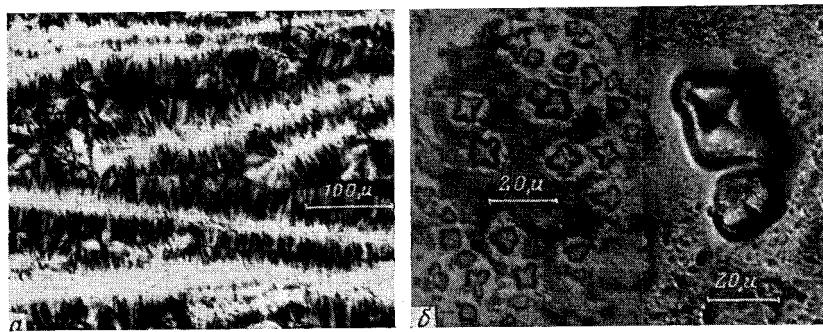


Рис. 1. Микрофотографии пленок изотактического полипропилена
Скрепленные николи: *а* — сростки сферолитов; *б* — кристаллы на поверхности пленок

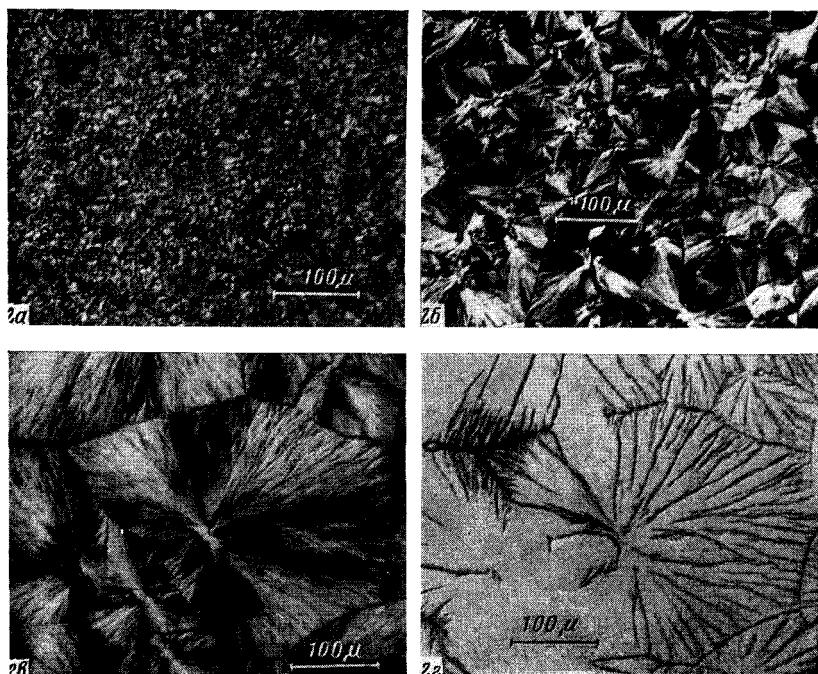


Рис. 2. Микрофотографии пленок изотактического полипропилена
Скрепленные николи: *а* — образец I; *б* — II; *в* — III; *г* — III' (параллельные николи)

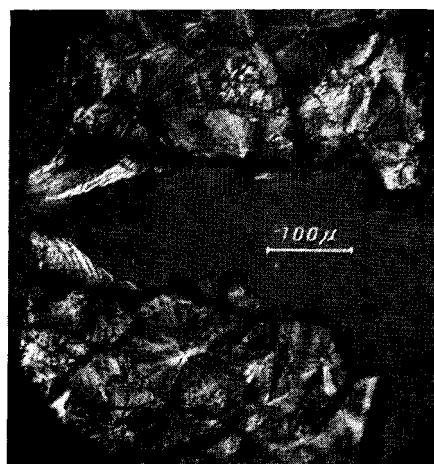


Рис. 4. Микрофотография разрушения образца II. Скрепленные николи

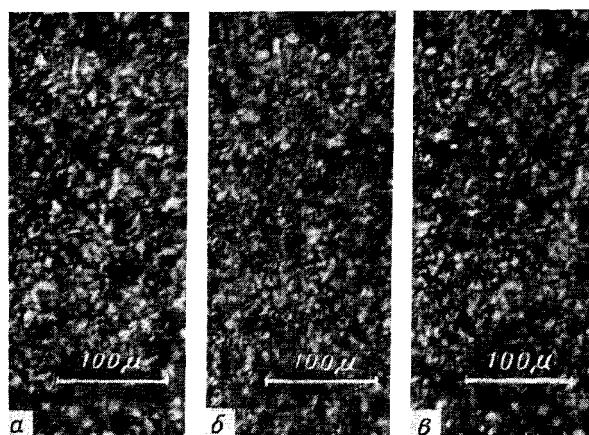


Рис. 5. Микрофотографии пленок изотактического полипропилена

Скрепленные николи: *a* — образец I; *b* — IV; *c* — образец V

растягивается с образованием шейки, в то время как образцы II и III разрушаются почти хрупко. На рис. 4 показано разрушение образца II. Разрыв проходит как по границам сферолитов, так и по их центрам. В местах разрыва наблюдаются ориентированные участки волокнистого строения, возникновение которых, по-видимому, связано с различным характером упаковки надмолекулярных образований.

Таким образом, в случае, когда пленки получены в идентичных условиях и меняется лишь длительность предварительного прогрева расплава, механические свойства определяются размерами сферолитов: чем меньше

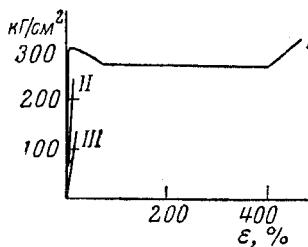


Рис. 3. Кривые зависимости напряжение — деформация образцов I, II и III изотактического полипропилена

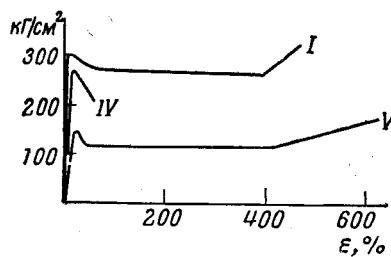


Рис. 6. Кривые зависимости напряжение — деформация образцов I, IV и V изотактического полипропилена

сферолиты, тем выше прочность и деформируемость пленок полипропилена. Аналогичные выводы сделаны в работах [1, 3, 4].

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что поведение кристаллических полимеров во многом аналогично поведению металлов, прочность и деформируемость которых определяются размерами кристаллических зерен (кристаллитов). Однако специфика полимеров состоит в том, что механические свойства определяются не только размерами надмолекулярных образований (например, размерами сферолитов), но и условиями их образования. Это положение экспериментально доказано в работе [1].

Такой вывод оказался справедливым и для изотактического полипропилена. Образцы I, IV и V, полученные при различных температурах и скоростях охлаждения (см. таблицу), характеризуются мелкосферолитной структурой (рис. 5). Оптическим методом не удается обнаружить различия в полученных структурах.

Однако изучение механических свойств образцов I, IV и V показало, что они существенно отличаются друг от друга (рис. 6). Образцы I и V при растяжении полностью образуют шейку, но отличаются друг от друга значениями прочности и разрывного удлинения. По прочностным данным среднее положение занимает образец IV, но он разрушается при малых значениях удлинения ($\sim 50-60\%$). Различия в механических свойствах образцов I, IV и V обусловлены различием структур, размеры которых ниже разрешающей способности оптического микроскопа.

Выводы

- Найдены условия получения различных надмолекулярных структур в изотактическом полипропилене.
- Экспериментально показана возможность широкого варьирования механических свойств изотактического полипропилена в зависимости от условий структурообразования.
- Показано, что при одинаковых условиях процессов структурообразования размеры сферолитов, подобно кристаллическим зернам (кристал-

литам) в металлах, определяют прочность и деформируемость полимера.

4. Обращено внимание на дефектность пленок изотактического полипропилена, состоящих из крупных сферолитов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
7 VIII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, Т. И. С оголова, Л. И. Надареишвили, Высокомолек. соед., 6, 165, 1961.
2. В. А. К аргин, Т. И. С оголова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1953.
3. Т. И. С оголова, Диссертация, Москва, 1963.
4. Г. П. А ндрианова, Диссертация, Москва, 1963.

SUPERMOLECULAR STRUCTURES IN AND MECHANICAL PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE FILMS

V. A. Kargin, T. I. Sogolova, L. I. Nadareishvili

Summary

Various supermolecular structures in isotactic polypropylene films have been prepared. It has been shown that the mechanical properties of the films depend upon the spherulite dimensions. In this respect the behavior of crystalline polymers is similar to that of metals, whose strength and deformability are determined by the sizes of the crystalline grains (crystallites). The specific feature of the polymers is that the mechanical properties are determined not only by the sizes of the supermolecular structures but also by the conditions of their formation.