

УДК 678.01:53

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ТИПА И РАЗМЕРА ЭЛЕМЕНТОВ
НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА
НА ЕГО МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Г. Л. Слонимский, В. И. Павлов

Предсказание [1] и обнаружение надмолекулярных структур заставили пересмотреть весь комплекс представлений о связи механических свойств со структурой полимерных тел [2]. В связи с этим особое значение приобретает исследование влияний физических условий образования полимерного тела на его надмолекулярную структуру. Такие исследования совершенно необходимы как для развития общей теории зависимости свойств полимеров от их структуры, т. е. для создания структурной механики полимерных материалов, так и для обоснования и определения основных параметров технологических процессов их переработки, обеспечивающих оптимальные качества изделия при заданном химическом строении полимера. Поэтому прежде всего следовало изучить влияние размеров тела на формирование надмолекулярных структур при переработке полимера в изделия. Можно заранее ожидать, что если один из размеров тела окажется сравнимым с размерами элементов надмолекулярной структуры, то должны возникнуть какие-то особенности свойств тела.

В связи с изложенным было проведено исследование зависимости свойств полипропиленовых пленок от их толщины при различных скоростях охлаждения в процессе формования при одновременном микроскопическом изучении надмолекулярных структур. Пленки можно изготовить достаточно тонкими, чтобы добиться ожидаемого эффекта.

Объекты и методика исследования

В качестве объекта исследования был выбран полипропилен вследствие его исключительной способности к образованию различных надмолекулярных структур [3–6]. Для приготовления пленок использовали изотактический полипропилен с характеристической вязкостью $[\eta] = 3,83$, измеренной в тетралине при 135° . Пленки из него формировали прессованием из расплава при одинаковых режимах: температуре 240° , удельном давлении $100 \text{ кг}/\text{см}^2$ и времени выдержки при этой температуре и давлении 30 миц. С целью широкого исследования влияния толщины пленок при различных режимах охлаждения, а также влияния различия скоростей охлаждения пленок (при заданных толщинах) на процесс структурообразования при их формировании и механические свойства были приготовлены три серии образцов различной толщины (от 20 до 150 μ), полученных с различной скоростью охлаждения расплава (от 0,3 до 12 град/мин). Охлаждение проводили под давлением, причем постоянный режим охлаждения выдерживался вплоть до температуры 80° , ниже которой не происходит изменения надмолекулярных структур [6]. Прессование проводили на лабораторном гидравлическом прессе с максимальным усилием 4 т. Скорость охлаждения регулировали и поддерживали постоянной автотрансформатором ЛАТР-1 путем понижения напряжения с постоянной скоростью посредством многоступенчатого редуктора. Микроскопические наблюдения осуществляли на поляризационном микроскопе МИН-8 в проходящем поляризованном свете. Микрофотографии были получены при помощи

фотоаппарата «Зенит-3». Пригодность отпрессованных пленок для механических испытаний оценивали по отсутствию внутренних напряжений при наблюдении через скрепленные поляроиды.

Изучение механических свойств проводили методом измерения напряжения через 1 час после растяжения при относительной деформации $\epsilon \sim 12,5\%$ на релаксометре Полярии при комнатной температуре. При этом изучали лишь те пленки, которые не имели шейки и не разрушались при упомянутых условиях деформации. Скорость задания начальной деформации составляла 0,6 мм/сек.

Для определения степени деструкции полимера при прессовании были проведены вискозиметрические измерения растворов исходного полипропилена и образцов пленки после прессования в тетраглине при 135°, показавшие снижение молекулярного веса примерно на 15%. Сравнение релаксационных кривых образцов с различной степенью деструкции, имевшей место в наших условиях, показало малое влияние ее на ход релаксации напряжения.

Результаты измерений и их обсуждение

В результате светооптического исследования структуры пленок, полученных в различных условиях, было показано в согласии с более ранними исследованиями [4], что по мере снижения скорости охлаждения пленки при ее формовании возникают все более и более крупные и совершенные надмолекулярные структуры вплоть до образования очень крупных сферолитов порядка 300 μ .

Таблица 1

Изменение среднего размера структурных элементов a и отношения b/a в зависимости от изменения толщины пленки b и скорости охлаждения при ее формировании

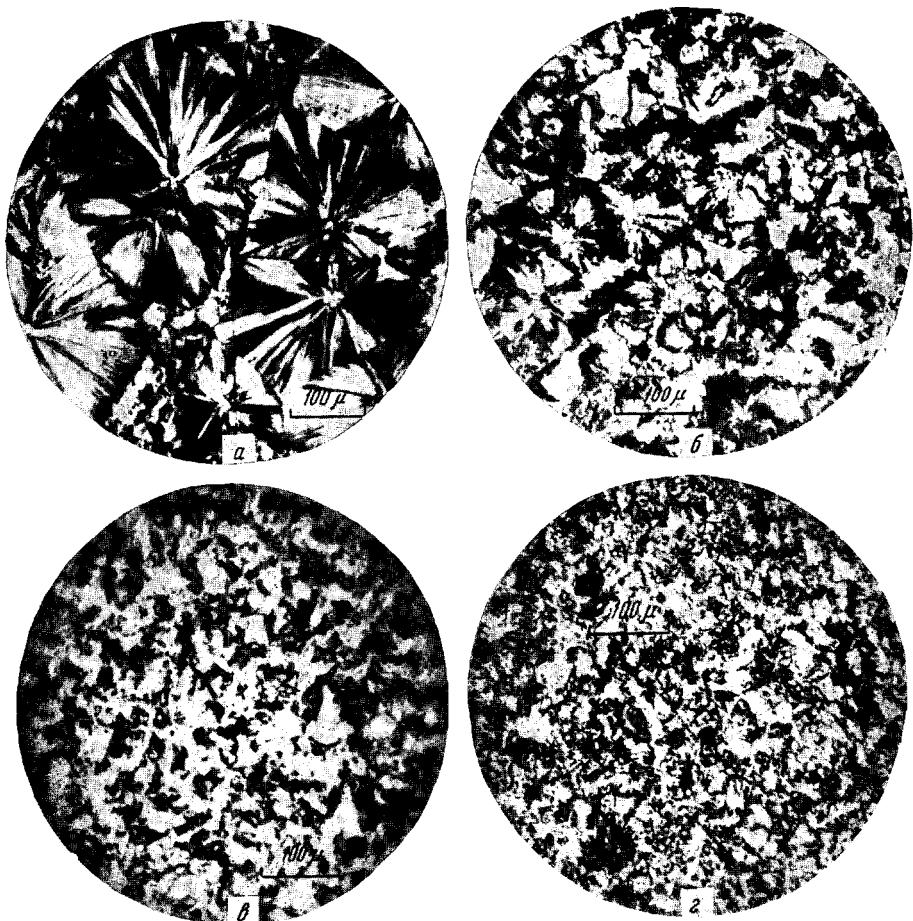
Скорость охлаждения пленки, град./мин	Толщина пленки b , μ	Средний размер структурных элементов a , μ	b/a	Скорость охлаждения пленки, град./мин	Толщина пленки b , μ	Средний размер структурных элементов a , μ	b/a
12	29	70	0,41	1,5	138	70	1,97
12	83	60	1,38	0,75	92	170	0,54
12	141	50	2,80	0,3	23	260	0,09
5	85	70	1,21	0,3	92	200	0,46
1,5	25	80	0,31	0,3	147	170	0,87
1,5	88	110	0,80				

В исследованном нами интервале скоростей охлаждения и толщин пленок во всех трех сериях образцов наблюдалось заметное изменение вида и размера структурных элементов с изменением толщины, причем с увеличением толщины пленки размер структурных элементов в большинстве случаев уменьшался (табл. 1), а сами структуры становились менее четкими и совершенными (табл. 2).

Как и в [6] нами наблюдалось, что образование грубых надмолекулярных структур сопровождается увеличением дефектности пленки в виде больших трещин, преимущественно по границам сферолитов. В результате приложенного к такой пленке напряжения (при начальном растяжении) в ней с течением времени происходит довольно быстрый спад напряжения за счет развития уже имеющихся в исходной пленке трещин в направлении, перпендикулярном направлению приложения напряжения, даже при комнатной температуре. Приведенные результаты находятся в полном согласии с полученными ранее данными [7], что в случае грубых надмолекулярных образований процесс релаксации напряжения идет за счет их разрушения и перемещения. Это приводит к значительному понижению равновесной части напряжения при релаксации.

При изучении релаксации напряжения отчетливо проявилось различие в значениях возникающих в пленках напряжений в случае разных условий формования образцов. В качестве примера в табл. 2 приведены значения релаксирующих напряжений σ через 1 час после растяжения, отнесенные

К статье Г. Л. Слонимского и др. к стр. 1280



Микрофотографии (в поляризованном свете) некоторых типичных надмолекулярных структур пленок изотактического полипропилена, полученных прессованием из расплава.

Номера пленок (по табл.): *a* — 1, *b* — 6, *e* — 8, *g* — 11

ные к величинам деформации ϵ , при которых велись опыты по релаксации напряжения, т. е. величин $E = (\sigma / \epsilon)_{\text{час}}$. Эти значения расположены в порядке возрастания отношения b/a толщины пленки b к среднему размеру структурных элементов (сферолитов) a , видимых на микрофотографиях. В табл. 2 приведены также соответствующие этим значениям толщины исследованных пленок, скорости охлаждения при формировании, а также краткое описание структуры, видимой в микроскоп. На рисунке приведены микрофотографии некоторых типичных структур.

Таблица 2

Связь между отношением b/a , величиной $E = (\sigma/\epsilon)_{\text{час}}$ и типом надмолекулярной структуры в пленках изотактического полипропилена

Образец №	b/a	$E = \left(\frac{\sigma}{\epsilon} \right)_{\text{час}} \text{ кГ/см}^2$	Толщина пленки b, μ	Скорость охлаждения пленки, град/мин	Описание структуры
1	0,09	990	23	0,3	Очень крупные, совершенные, хорошо оформленные сферолиты с четкими границами раздела
2	0,31	1240	25	1,5	Сравнительно четкие сферолиты, но недостаточно хорошо оформленные (с границами раздела и без них), а также бесформенные образования
3	0,41	1340	29	12	Мелкие несовершенные, нечеткие сферолиты с размытыми границами раздела
4	0,46	1310	92	0,3	Крупные, хорошо оформленные сферолиты с границами раздела
5	0,54	1460	92	0,75	Хорошо различимые сферолиты с границами раздела и без них
6	0,80	1540	88	1,5	Сравнительно нечеткие, но хорошо различимые сферолиты средних размеров и бесформенные образования
7	0,87	1340	147	0,3	Сферолиты с немного размытыми границами раздела
8	1,21	1680	85	5	Относительно крупные бесформенные образования и несовершенные плохо различимые сферолиты
9	1,38	1720	83	12	Мелкие, очень нечеткие, несовершенные сферолиты и бесформенные образования
10	1,97	1630	138	1,5	Очень нечеткие сферолиты и бесформенные образования
11	2,82	1400	141	12	Бесформенные образования, иногда очень трудно различимые размытые сферолиты

Как легко увидеть из приведенных числовых данных, наблюдается вполне закономерная связь между величинами b/a и E . Действительно, согласно табл. 2 значения E проходят через максимум при возрастании величины b/a . Одновременно с прохождением через максимум изменяется тип структуры пленки. В случаях образцов 1—7 (до максимума) всегда наблюдаются сферолиты, а в случаях образцов 8—11 (область максимума и после него) основную массу пленки образуют структурные элементы, не имеющие определенной характерной формы. Таким образом, значение E возрастает с ростом b/a до тех пор, пока пленка имеет в основном сферолитное строение и убывает, когда в качестве элементов надмолекулярной структуры выступают менее совершенные образования. Это позволяет определенно утверждать, что изменение надмолекулярных структур заметно влияет на протекание релаксационных явлений.

Полученный результат, с одной стороны, ясно показывает необходимость учета не только размера, но и типа структурных элементов при построении теории, связывающей параметры структуры с механическими свойствами полимеров, а с другой — приводит к выводу о возможности установления количественных соотношений в этой теории. Не входя здесь

в более детальное рассмотрение, заметим, что отсюда следует принципиальный интерес к проведению всестороннего количественного исследования релаксационных процессов в пленках с различной надмолекулярной структурой в условиях ее сохранения, а также видоизменения (разрушения, рекристаллизации и т. п.). Особый интерес, конечно, представляет изучение структур, элементы которых по своим размерам сравнимы или больше толщины пленки (или диаметра волокна).

Далее заметим, что из приведенных в табл. 2 данных отчетливо видно, что расположенные в порядке возрастания величины b/a образцы одновременно расположились в строгом порядке по отношению к их толщинам и скоростям охлаждения пленки при ее формировании. Действительно, при близких толщинах образцы расположились в порядке возрастания скорости охлаждения, а при равных скоростях охлаждения пленки — в порядке возрастания толщины.

Полученные нами данные еще раз указывают на большую роль условий формования изделий на надмолекулярную структуру и механические свойства. Накопление и систематизация таких данных, несомненно, является одной из неотложных задач разработки теоретических основ переработки полимеров.

Выводы

1. Показано, что изменение толщины и скорости охлаждения пленки полипропилена при ее прессовании существенно влияет на размеры и тип надмолекулярных образований, видимых в микроскоп. Одновременно существенно изменяются характеристики релаксационных явлений.

2. Между отношением толщины пленки к среднему размеру структурных элементов и условной характеристикой релаксации напряжения (приведенное напряжение через 1 час после начала релаксации) установлена закономерная связь. Переход от сферолитной структуры к несферолитной качественно изменяет тип этой связи.

3. Подчеркнута вытекающая из полученных данных принципиальная возможность количественного рассмотрения связи между надмолекулярной структурой и механическими свойствами полимера. Обращено особое внимание на значение исследования релаксационных явлений для решения этой важной проблемы.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоид. ж., 19, 131, 1957.
2. Т. И. Соголова, Диссертация, М., 1963.
3. F. J. Padden, H. D. Keith, J. Appl. Phys., 30, 1479, 1959.
4. В. А. Каргин, Г. А. Андрианова, Докл. АН СССР, 146, 1337, 1962.
5. Masakazu Itoche, J. Polymer Sci., 60, 81, 1962.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 1272, 1964.
7. Н. П. Павличенко, Диссертация, М., 1964.

ON THE EFFECT OF THE TYPE AND SIZE OF THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE ELEMENTS OF A POLYMER ON ITS MECHANICAL PROPERTIES

G. L. Slonimskii, V. I. Pavlov

Summary

The effect of the thickness of polypropylene films and of the rate of their cooling during pressing on the size and type of their supermolecular structures and on their relaxation properties has been investigated. A regular relation has been found between the ratio of the film thickness to the size of the structural element and the characteristic of stress relaxation. The relation has been shown to change qualitatively on passing from a spherulite to a non-spherulite type of structure. The importance of studying relaxation phenomena in the development of a quantitative theory of the relation between the mechanical properties of a polymer and its supermolecular structure has been stressed.