

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1966

УДК 678.01:53+678.742

ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОСТАРЕНИЯ

M. A. Мартынов, K. A. Валегжанина

В последние годы многими исследователями было доказано существование большого разнообразия кристаллических структур в полимерах, определяющих их физические и механические свойства. В процессе эксплуатации полимерных материалов эти структуры, как и свойства полимеров, претерпевают значительные изменения. В связи с этим возникает проблема изучения таких изменений в процессе старения полимеров и нахождения путей стабилизации наиболее выгодных структур.

Данная работа посвящена изучению изменений в кристаллической структуре полипропилена в процессе термостарения и в зависимости от исходной обработки.

Приготовление образцов и методика исследования. Исследовали образцы нестабилизированного полипропилена, полученного следующими способами переработки.

Пленки и пластиинки получали прессованием порошка полипропилена между пластиинами полированной латуни с ограничителем толщиной 0,2 и 2 мм, размерами $150 \times 150 \text{ mm}^2$ при температуре 170–175° и удельном давлении 70 кГ/см². Время прогрева составляло 10 мин., выдержка под давлением 10 мин. с последующим охлаждением под тем же давлением. Для устранения прилипания полимера к металлу применяли прокладки из триацетатной пленки.

Образцы литьевых пластин готовили из предварительно гранулированного материала на литьевой машине «Изома-30» при температуре тигля 250–260° и удельном давлении штока на материал $\sim 1100 \text{ кГ/см}^2$. Литье производили по центру изделия. Размеры литьевых пластин $2,3 \times 59 \times 194 \text{ mm}^3$. Полипропилен был отлит также в виде лопаток. Литье производили с торца при температуре тигля 190°. Для исследования были взяты также экструзионные пленки и гранулы.

Для электронномикроскопических наблюдений под микроскопом JEM-5Y получали угольные реплики с образцов полимера путем напыления угля в вакууме и последующего отделения реплик растворением образцов в ксиоле. Реплики оттеняли хромом.

Для рентгеновских и оптических исследований образцы специально не готовили.

Исходные образцы полипропилена обладали существенными различиями в упорядоченности молекулярных цепей вследствие различия тепловых режимов и механических усилий при их приготовлении, а также вследствие различного содержания изотактической фракции (от 60 до 96%). Для оценки степени этой упорядоченности и ее изменений в процессе термоокислительной деструкции полимера определяли следующие структурные характеристики:

Степень кристалличности — по методу Натта, Коррадини и Чезари [1]. Различные режимы закалки и отжига позволили получить полипропилен с исходной кристалличностью от 25 до 65%.

Размер кристаллов определяли по методу Шеррера [2] с использованием в качестве эталона кристалла NaCl. Величина микрокристаллов в исходных образцах колебалась от 100 до 200 Å. По рентгенограммам ориентированных образцов вычисляли период вдоль оси текстуры, определяли расположение кристаллографических осей в пространстве, а также рассчитывали функцию распределения осей кристаллов около оси текстуры по методу Каргина и Михайлова [3].

По распределению вычисляли степень ориентации кристаллов, которую в данном случае определяли как отношение числа кристаллических частиц, оси которых

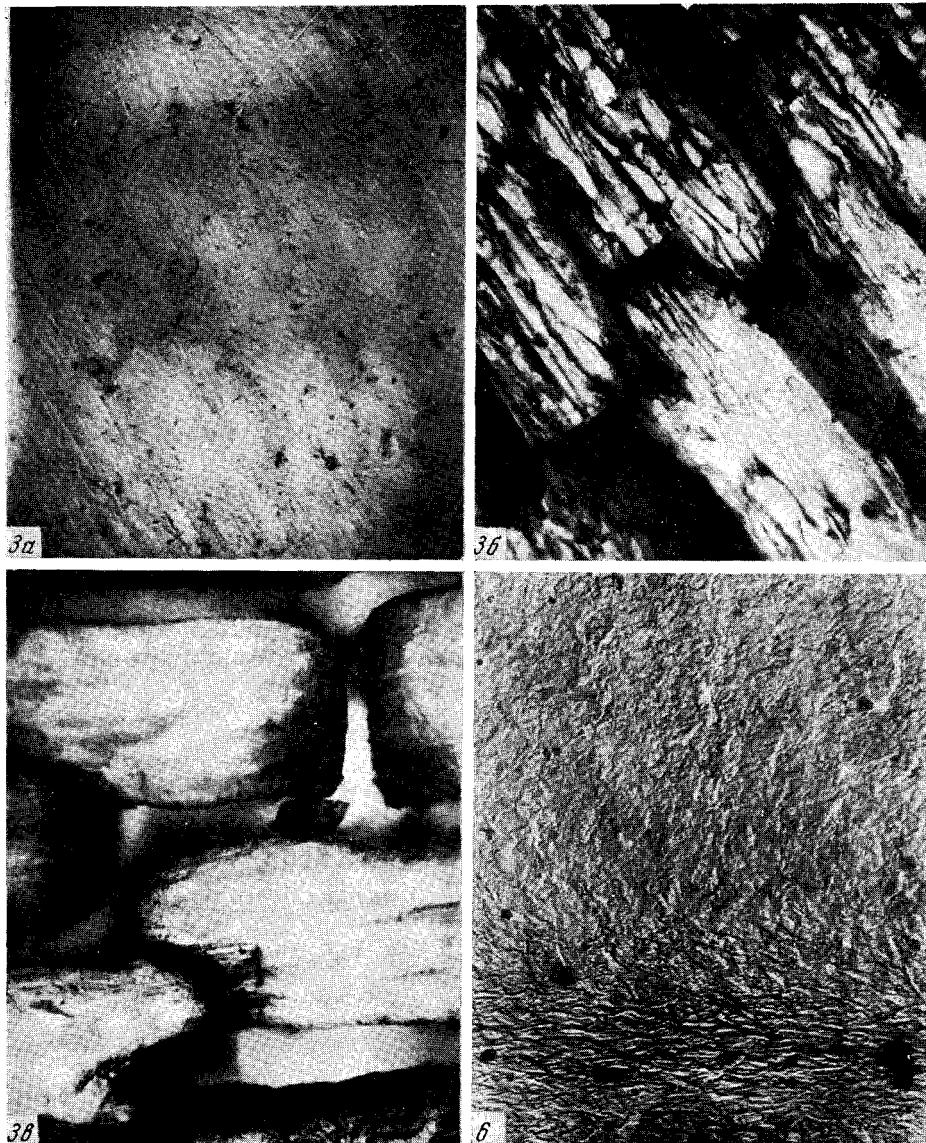


Рис. 3. Образование трещин на поверхности образца полипропилена в процессе старения при 150° на воздухе:

a — несостаренный образец; *б* — 10 час. старения; *в* — 30 час. старения

Рис. 6. Фибрillы в несостаренном образце полипропилена ($\times 14\,000$)

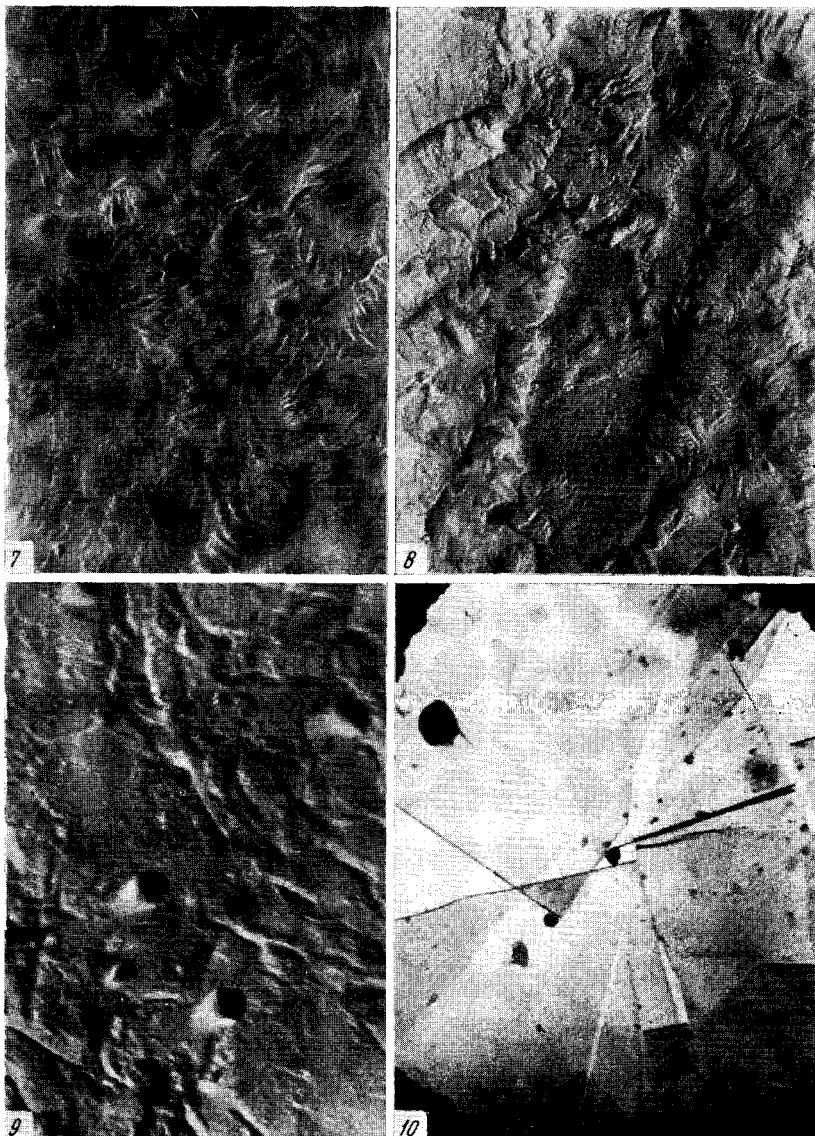


Рис. 7. Образование сферолитов в полипропилене через 1 час термостарения ($\times 14\ 000$)

Рис. 8. Разветвленные фибрillы через 30 час. термостарения ($\times 14\ 000$)

Рис. 9. Глобулы в полипропилене, состаренном в течение 30 час. ($\times 70\ 000$)

Рис. 10. Пластинчатые кристаллы в полипропилене, состаренном в течение 30 час. ($\times 14\ 000$)

отклонены от оси текстуры не более чем на 45° , в ориентированном образце к тому же числу частиц в неориентированном образце.

Все образцы подвергали форсированному тепловому старению на воздухе (в термостате при 150°). В процессе термостарения менялись почти все структурные параметры, о которых говорилось выше.

Экспериментальные данные

На рис. 1 представлены кривые изменения степени кристалличности в зависимости от срока старения для образцов полипропилена с различной исходной кристалличностью. Кривые имеют максимумы, относящиеся к начальному периоду старения. Интересно, что изменение физико-механических показателей согласуется с изменением степени кристалличности

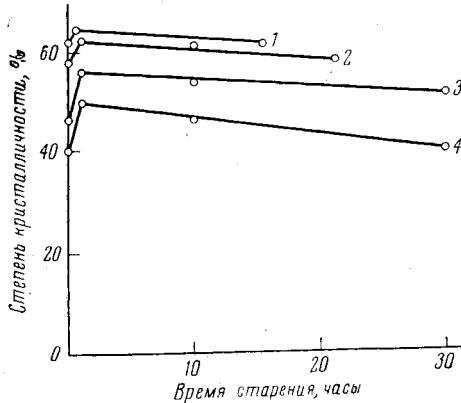


Рис. 1

Рис. 1. Изменение степени кристалличности полипропилена в процессе старения при 150° на воздухе

Исходная кристалличность (%): 1 — 62, 2 — 58, 3 — 47, 4 — 40

Рис. 2. Изменение величины микрокристаллов полипропилена в процессе термостарения

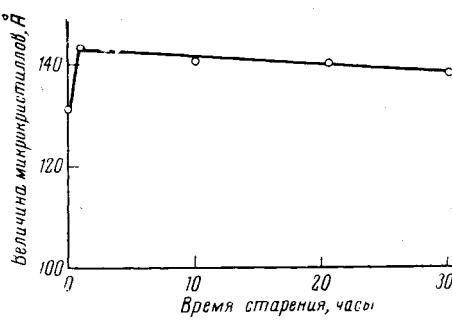


Рис. 2

полимера при старении, т. е. в начальный период старения увеличивается прочность на разрыв образцов и несколько уменьшается относительное удлинение. В конце срока старения, при разрушении образцов, все эти показатели резко падают.

Величина микрокристаллов также увеличивается в начальный период старения (рис. 2), а затем остается приблизительно постоянной до момента разрушения образца. По мере увеличения исходной степени кристалличности образца этот эффект становится все менее заметным.

Разрушение образцов происходит при образовании микротрещин, развитии их в глубокие макротрещины между отдельными поликристаллическими блоками и выкрашивании этих блоков (рис. 3).

Эти факты объясняются тенденцией молекул полимера к перестройке относительно друг друга вследствие добавки тепловой энергии и увеличения подвижности, что приводит к частичной кристаллизации материала и возникновению новых надмолекулярных структур. В то же время окисление полимера, происходящее более интенсивно в аморфной фазе [4], разрывы молекул вследствие этого окисления, понижение молекулярного веса препятствуют такой перестройке, и в этом смысле кристаллизация и окислительная деструкция являются конкурирующими процессами. Соотношение между скоростями этих двух процессов объясняет многие структурные изменения, происходящие в материале.

В процессе старения изменяются характер и степень ориентации кристаллов полипропилена (рис. 4 и 5, а, б). При этом соблюдается следующая закономерность: высокоориентированные образцы в процессе старения теряют частично ориентацию, при этом меняется характер распределения

осей частиц по углам относительно оси текстуры; слабоориентированные образцы в процессе приготовления, наоборот, приобретают более сильную ориентацию кристаллических областей. Соответственно изменяется вид распределения осей частиц вокруг оси ориентации.

Это объясняется, однако, не столько высокой или низкой исходной ориентацией, сколько величиной остаточных напряжений, возникающих при развороте кристаллов в образце. Сильная вытяжка без достаточного отжига приводит к сохранению таких напряжений в образце. Под воздействием тепла в процессе термостарения кристаллы стремятся развернуться в исходное положение, и ориентация расстраивается. Наоборот, небольшая исходная ориентация, естественно возникшая в образце при приготовлении, дает направление преимущественного роста кристаллов при кристаллизации, следствием чего является увеличение степени ориентации полимера в процессе термостарения.

Рис. 4. Изменение степени ориентации микрокристаллов полипропилена при старении на воздухе при 150° :

1, 2 — образцы, подвергнутые различной степени вытяжки при приготовлении;
3, 4 — образцы, обладающие естественной ориентацией кристаллов

Расположение кристаллографических осей кристаллической решетки полипропилена в пространстве в процессе старения не изменилось. С осью текстуры во всех случаях совпадала ось a , причем период вдоль оси текстуры был тем ближе по своей численной величине к значению параметра a решетки, равному $6,65 \text{ \AA}$, чем совершение была ориентация кристаллов. Ось c , совпадающая с осью молекул, была направлена перпендикулярно к оси текстуры.

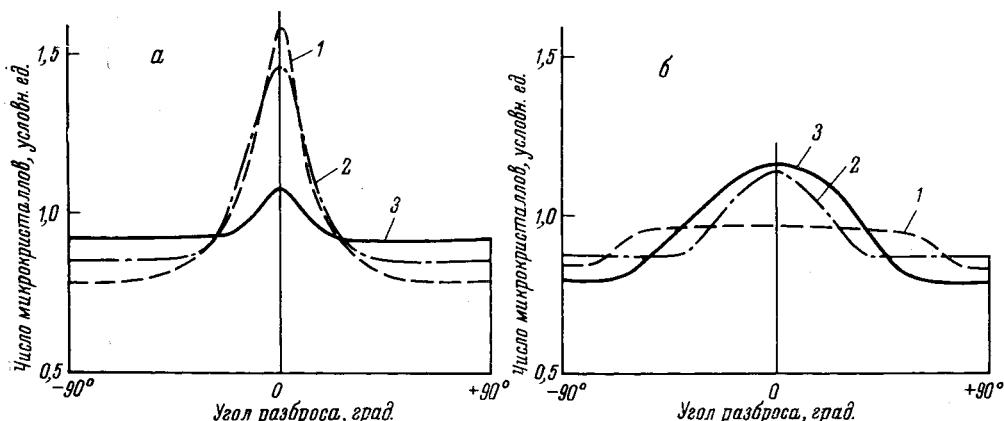


Рис. 5. Изменение распределения осей кристаллов около оси текстуры в процессе старения: а — для предварительно растянутого образца; б — для образца, обладавшего естественной ориентацией кристаллов:

1 — несостаренный образец, 2 — состаренный в течение 1 часа, 3 — состаренный до разрушения

Электронномикроскопическое исследование полимера показывает, что в процессе термостарения происходит не только сферолитизация материала, как установлено в работах [5, 6], но и образование более широкого набора надмолекулярных структур. Например, кроме исходной фибрill-

лярной структуры (рис. 6), в процессе старения возникают сферолиты (рис. 7), разветвленные фибрillы (рис. 8), глобулы (рис. 9) и даже пластиначатые кристаллы (рис. 10). Богатство возникающих структур обуславливает увеличивающуюся при старении неоднородность свойств образцов полимера.

В заключение следует отметить большое влияние условий теплового старения на изменения структуры полимера. Уменьшение температуры, например, ослабляет описанные эффекты; уменьшение давления кислорода, наоборот, усиливает их.

Авторы благодарят Г. Н. Мартынову за помощь в работе.

Выводы

В процессе термостарения полипропилена происходят существенные изменения в его кристаллической структуре. Изменяется соотношение между кристаллической и аморфной фазами материала, величина микрокристаллов, характер ориентации кристаллических областей, а также надмолекулярные структуры. Эти изменения определяются процессами кристаллизации вследствие воздействия тепла и окислительной деструкции под воздействием кислорода воздуха.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
20 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, P. Corradini, N. Ceザagi, Rend. Acad. Naz. Lincei, **22**, 11, 1957.
2. А. Гинье, Рентгенография кристаллов, ГИФМЛ, М., 1961, стр. 392.
3. В. А. Карагин, Н. В. Михайлов, Ж. физ. химии, **14**, 195, 1940.
4. N. Kavafian, J. Polymer Sci., **24**, 499, 1957.
5. J. Mazakazu, J. Polymer Sci., **55**, 162, 1961.
6. J. Van Schooten, J. Appl. Polymer Sci., **4**, 122, 1960.

CHANGES OF THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF POLYPROPYLENE IN THE PROCESS OF THERMOAGING

M. A. Martynov, K. A. Valegzhanova

Summary

During the thermoaging of polypropylene its crystallinity and microcrystalline sizes grow at the beginning of the process and then the amorphization of the polymer takes place. The samples oriented without due annealing during the elongation loose their orientation and, visa versa, those with small natural orientation become more oriented. In thermally degraded samples one can observe not only the spherulitic structure but a number of different molecular structures, including monocrystals. The described changes are ruled by the processes of crystallization and oxidation destruction due to the combined action of heat and oxygen.