

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1967

УДК 678.742:678.01:(53+54)

ВОЗДЕЙСТВИЕ МОЩНОГО СВЕТОВОГО ИМПУЛЬСА НА ПЛЕНКИ И БЛОКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Н. П. Новиков, Г. П. Андрианова, Н. Н. Всеволодов

В [1] изучали изменение надмолекулярных структур полипропиленовых пленок под воздействием мощного светового импульса. Было найдено, что характер изменения структуры полимера связан с длительностью и интенсивностью светового импульса.

Данная работа является продолжением исследования [1]. Она посвящена выяснению вопроса о том, присуща ли обнаруженная ранее специфика воздействия светового импульса только пленкам полимера, или она сохраняется и в блочном полипропилене. Кроме того, рассматривается вопрос о возможности химических превращений под воздействием лазерного излучения.

Методика. В качестве объектов исследования использовали пленки и блоки полипропилена, приготовленные плавлением и последующей кристаллизацией гранул изотактического полипропилена марки «Моллен» подобно тому, как это описано в работах [2, 3]. Готовили образцы четырех типов:

1) плавлением полимера в пресс-форме при 230° в течение 30 мин. с последующей изотермической кристаллизацией в течение 7 час. при 145° ; при этом получали кирпично-серебристую структуру (диаметр сферолитов до 150 мк) с отрицательным двулучепреломлением вдоль радиуса сферолита;

2) плавлением полимера в пресс-форме при 230° в течение 30 мин. с последующей неизотермической кристаллизацией, при которой центральные части сферолитов кристалзовались при 145° , а периферийные области — при медленном охлаждении полимера от 145° до комнатной температуры; при этом неизотермически закристализованые области обладали положительным двулучепреломлением;

3) холодным прессованием порошкообразного полимера в таблетку диаметром 15 мм и высотой $5\text{--}6 \text{ мм}$, которую затем сплавляли в вакууме при 180° и охлаждали со скоростью $0,07 \text{ град/мин}$ до 100° , при которой выдерживали полимер в течение 6 час. и затем резко охлаждали жидким азотом; при этом в блоке на поверхности хрупкого разлома были видны крупные сферолиты размером $100\text{--}150 \text{ мк}$, а на свободной поверхности таблетки можно видеть еще более крупные сферолиты, типа представленных на рис. 1, в (см. вклейку к стр. 2611);

4) холодным прессованием полимера с последующим нагреванием таблетки в вакууме при $350\text{--}400^\circ$ в течение 2—3 мин. и охлаждением до комнатной температуры со скоростью $0,07 \text{ град/мин}$; в этом случае удавалось получить отдельные крупные сферолиты диаметром до $1,5\text{--}2 \text{ мм}$ [3]. Все четыре типа образцов показаны на рис. 1, а—г.

Облучение проводили на лазерной установке, подробно описанной в [1], импульсами с длительностью 10^{-3} сек. с энергией в импульсе $1\text{--}1,5 \text{ дж}$ и с длительностью $2\cdot10^{-8}$ сек. с энергией $0,5 \text{ дж}$. Длина световой волны 6900 \AA . Коэффициент поглощения, определенный как в [1], составлял для образцов типа 1— 130 см^{-1} , образцов типа 2— 98 см^{-1} и для блочного полимера $\sim 140 \text{ см}^{-1}$.

Облученные образцы изучали в поляризационном микроскопе типа МИН-8 в скрещенных поляризаторах и в металлографическом микроскопе типа МИМ-8М в отраженном свете. ИК-спектры снимали на спектрографе типа Jasco с призмой из NaCl .

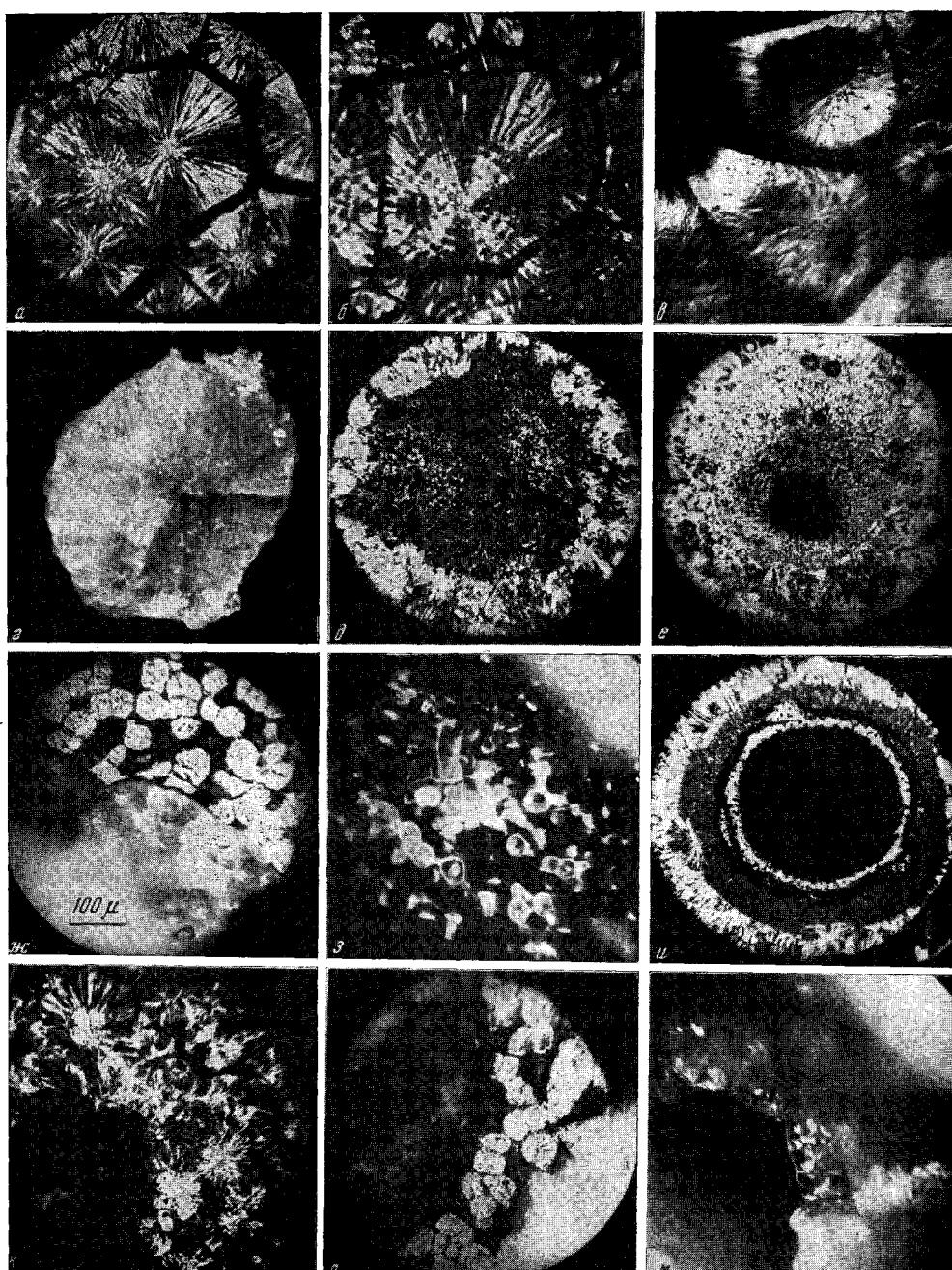


Рис. 1. Микрофотографии структуры образцов полипропилена:

а, б — пленка, кристаллизованная в изотермических (а) и неизотермических (б) условиях, поляризованный свет, $\times 95$; в — поверхность блока полипропилена, кристаллизованного при 100° , отраженный свет; г — отдельный сферолит полипропилена, отраженный свет; д — з — образцы полипропилена после облучения импульсом 10^{-3} сек.; е — пленка, кристаллизованная в изотермических (д) и в неизотермических (е) условиях, поляризованный свет, $\times 40$; ж — блок, отраженный свет, $\times 120$; з — отдельный сферолит, отраженный свет, $\times 120$; и — м — образцы полипропилена при облучении импульсом $2 \cdot 10^{-3}$ сек.; и, к — пленка кристаллизованная в изотермических (и) и неизотермических (к) условиях поляризованный свет, $\times 40$ (и) и $\times 95$ (к); л — блок, отраженный свет, $\times 120$; м — отдельный сферолит, отраженный свет, $\times 120$.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Особенности изменений надмолекулярной структуры полипропилена вследствие лазерного облучения с различной длительностью импульса, наблюдавшиеся в [1], объясняли конкуренцией процессов плавления полимера с его последующей кристаллизацией и процесса теплопередачи от областей, нагретых излучением. При импульсе с длительностью 10^{-3} сек. успевало установиться тепловое равновесие в областях размером порядка нескольких микрон, а при импульсе $2 \cdot 10^{-8}$ сек. эта область не превышала размеров отдельных кристаллитов ($\sim 100 \text{ \AA}$), так что отдельные кристаллиты испытывали термические превращения независимо друг от друга. Поэтому при импульсе 10^{-3} сек. происходило переплавление сферолитов, приводящее к формированию мелкосферолитной структуры. При импульсе $2 \cdot 10^{-8}$ сек. происходило выплавление отдельных участков сферолитов, в то время как другие части сферолитов не претерпевали никаких изменений.

В описываемых экспериментах эти наблюдения подтвердились. Кроме того, сопоставление влияния облучения на образцы 1 и 2 показало, что никакого различия между ними в результатах воздействия не наблюдается (рис. 1, *д*, *е*, *и*, *к*). В работе [4] было показано, что при значительно более длительных тепловых воздействиях плавление изотермически и неизотермически образованных сферолитов происходит совершенно различно вследствие различий в температурах плавления отдельных областей. Очевидно, что отсутствие разницы между этими структурами по отношению к лазерному излучению связано с относительной малостью областей, в которых устанавливается тепловое равновесие. Под влиянием импульса длительностью 10^{-3} сек. эти области, конечно, значительно больше, чем в случае импульса длительностью $2 \cdot 10^{-8}$ сек., но тем не менее значительно меньше, чем области, охватываемые наблюдением в работе [4], и недостаточны для воспроизведения картины неоднородного распределения фронта тепловой волны в системе, состоящей из элементов с различными температурами плавления.

Эксперименты, проведенные с блочным полимером (образцы 3 и 4) показали, что специфика изменения надмолекулярной структуры в пленках и блоках совершенно аналогична (рис. 1, *ж*, *з*, *л*, *м*). Область воздействия излучения имеет вид сферического кратера диаметром 1—2 мм. Структурные изменения наблюдали лишь в области кратера. На поверхности блока даже вблизи кратера структурных изменений не обнаружено. При облучении отдельных крупных сферолитов также наблюдали разрушение в виде сферических кратеров указанного размера. Внутри кратеров наблюдали образование мелкосферолитной структуры только в том случае, если использовали излучение с длительностью импульса 10^{-3} сек., при импульсе длительностью $2 \cdot 10^{-8}$ сек. образования мелкосферолитных структур не наблюдали.

Возможность химической деструкции полимера при облучении пленок проверяли сопоставлением ИК-спектров образцов до и после облучения. Спектры образцов представлены на рис. 2.

Исследование показало, что независимо от длительности импульса и типа структуры изменений в спектрах не обнаружено. Поэтому можно полагать, что во время процесса плавления и рекристаллизации, происходящих при лазерном воздействии, не происходит химических или конформационных изменений полимера. В экспериментах, где облучение проводилось с различной плотностью энергии, было установлено, что изменение надмолекулярной структуры полимера происходит только в том случае, если энергия, поглощенная полимером при его облучении, соответствует энергии, необходимой для плавления полимера. Кроме того, внутри блоков полипропилена не обнаружено каких-либо видимых разрушений, связанных с возникновением гиперзвуковых, ударных волн и т. п.

Поэтому можно полагать, что в данном случае лазерное воздействие сводится в основном к тепловому — плавление с последующей рекристаллизацией.

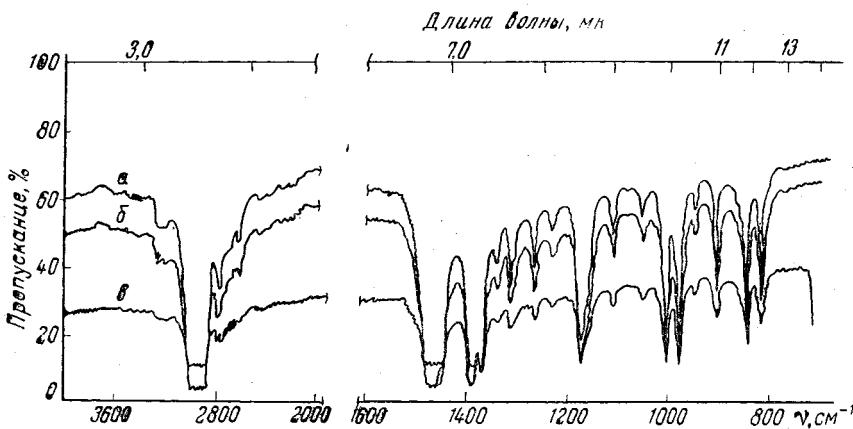


Рис. 2. ИК-спектры исходного и облученных образцов полипропилена:
а — исходный; б — облученный импульсом с длительностью 10^{-3} сек.; в — облученный импульсом с длительностью $2 \cdot 10^{-8}$ сек.

Авторы приносят глубокую благодарность В. А. Каргину и Г. И. Баренблатту за интерес к работе и ценные обсуждения, О. Б. Минеевой, Ю. И. Юдину, А. А. Конькову и С. С. Салуэнья за помощь в проведении экспериментов.

Выводы

- При воздействии мощного светового импульса длительностью 10^{-3} сек. происходит плавление и рекристаллизация полимера с образованием мелкосферолитной структуры. Этот процесс не зависит от исходной микроструктуры и верен как для пленок, так и для блоков полимера.
- При воздействии импульса с длительностью $2 \cdot 10^{-8}$ сек. происходит испарение отдельных частей исходных сферулитов.
- ИК-спектры исходного и облученного полимеров одинаковы. Отсюда можно полагать, что химических превращений при облучении не происходит.

Институт проблем механики АН СССР
Институт нефтехимического синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
31 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Н. П. Новиков, Механика полимеров, 1966, 817.
- В. А. Кагрин, Г. П. Андрианова, Докл. АН СССР, 139, 874, 1961.
- Г. П. Андрианова, Диссертация, 1963.
- Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., 8, 2037, 1966.

ACTION OF POWERFUL LIGHT IMPULSE ON FILMS AND BLOCKS OF POLYPROPYLENE

N. P. Novikov, G. P. Andrianova, N. N. Vsevolodov

Summary

At duration of lazer impuls 10^{-3} sec degradation of blocks and films of polypropylene is bound to polymer melting with following recrystallization, at duration of 10^{-8} sec. by melting and evaporation of parts of spherulites with initial structure. Chemical changes in polypropylene films at lazer irradiation are not discovered.