

УДК 678.01:53:678.742

**СОРБЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
В РАСПЛАВЕ И РАСТВОРЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

T. A. Богаевская, T. B. Гатовская, B. A. Каргин

В последнее время в полимерах была обнаружена богатая картина морфологических структур. Наличие структур — это и существование границ раздела между структурными образованиями, различие плотностей и свойств. Известно, что кристаллический полимер, как и всякое реальное кристаллическое тело состоит из областей разной степени упорядочения. Наличие неупорядоченных, дефектных мест и обуславливает сорбционные свойства полимеров.

Ранее [1] на образцах полипропилена (ПП), состоящих из сферолитов разной величины было показано, что сорбционная способность этого полимера существенным образом зависит от характера и величины структурных образований образца. Было сделано предположение, что сорбционные свойства обусловлены в основном разной величиной суммарной поверхности раздела между сферолитными образованиями. Однако остался неясным тот факт, что разность величин сорбции сохраняется и в расплаве, где не существует ни сферолитов, ни границ раздела между ними. Отсюда было сделано дальнейшее предположение, что ответственными за сорбцию являются не только границы раздела между структурными образованиями. И действительно, как было показано в работе [2] методом прокраски пленок ПП, сорбционными центрами оказались не только границы раздела, но и различные дефектные, неупорядоченные участки в самих сферолитах.

Представляло интерес более детально рассмотреть поведение ПП в процессе сорбции в широком интервале температур. Для этого в ранее описанной установке для проведения опытов сорбции при температурах ниже и выше температуры плавления [3] были припаяны ампулы (рис. 1) с исследуемыми образцами, что позволило наблюдать состояние образцов в различные моменты процесса сорбции.

В качестве объекта исследования был взят изотактический ПП марки ICI с мол. весом $1 \cdot 10^6$ и т. пл. 175° . Из этого полимера очищенного переосаждением и отделенного от атактической и низкомолекулярной кристаллической части, были приготовлены пленки толщиной в 100 мк , отличающиеся величиной содержащихся в них структур более чем в 10 раз. Образцы готовили следующим образом: порошок ПП плавили в вакууме на стекле при 230° , выдерживали при этой температуре 3 часа и охлаждали с разной скоростью. В первом случае расплав быстро переносили в сосуд Дьюара с жидким азотом и получали пленку с размером сферолитных структур $10-20 \text{ мк}$. Во втором случае температуру снижали со скоростью $2,5 \text{ град/час}$ и получали пленку, состоящую из крупных сферолитов размером 300 мк . Исследование этих пленок показало, что оба образца содержат сферолиты с положительным



Рис. 1
Ампула
для пленок

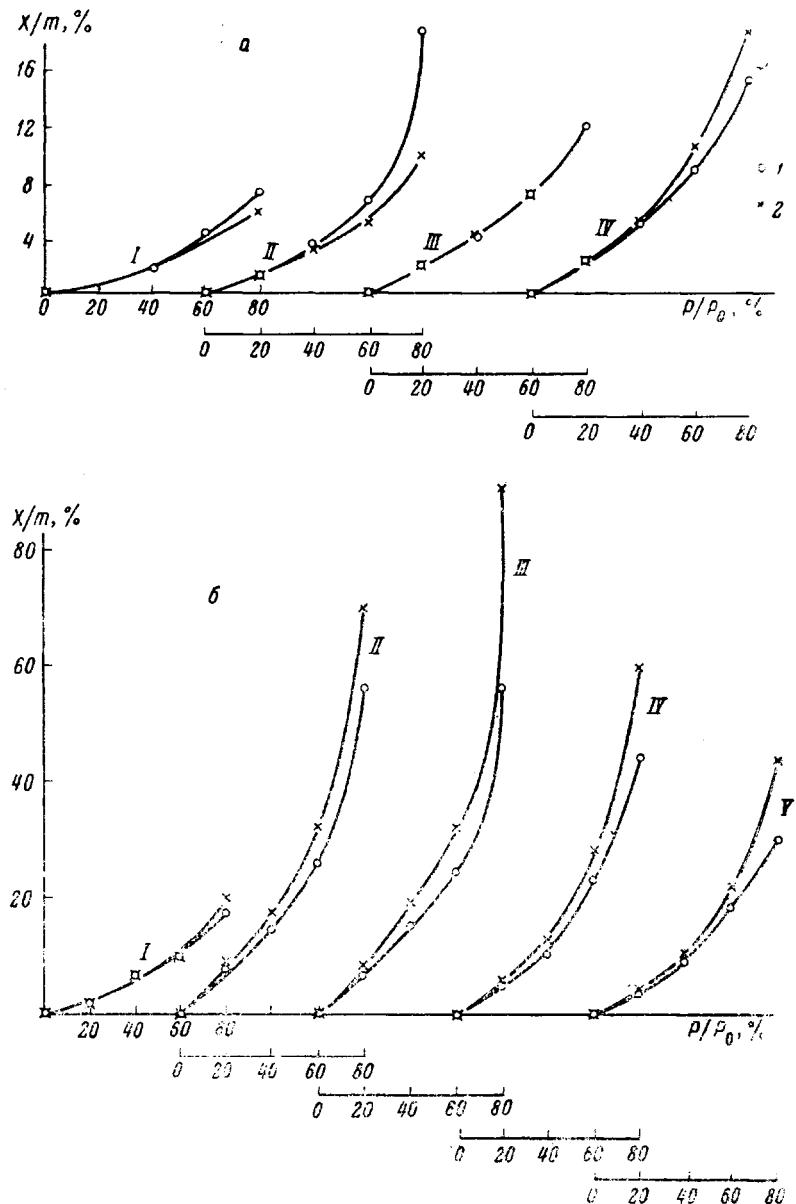


Рис. 2. Изотермы сорбции при различных температурах *n*-додекана (а) и *n*-гексадекана (б) образцами изотактического полипропиленса, содержащими мелкие (I) и крупные (2) сферолиты

а: I — 100; II — 130; III — 140; IV — 150°; б: I — 150; II — 160; III — 170; IV — 200; V — 230°

знаком двулучепреломления относительно радиального направления, с моноклинной элементарной ячейкой (первый тип сферолитов по классификации Кейта [4]).

На этих образцах была проведена сорбция *n*-додекана при 100, 130, 140 и 150° и затем *n*-гексадекана в интервале температур 150—230°. Применение второго углеводорода позволило расширить температурную область исследования и изучить сорбционное поведение при температурах, значительно превышающих температуру плавления полимера.

Изотермы сорбции *n*-додекана мелкосферолитными и крупносферолитными пленками представлены на рис. 2, а. Каждая пара кривых описывает сорбцию обоими образцами при одной температуре.

При 100 и 130° мелкосферолитный образец сорбирует больше *n*-додекана, чем крупносферолитный, при 140° величины сорбции выравниваются, т. е. сорбция обоими образцами описывается одной кривой. При 150° опять обнаружена разность величин сорбции, но обратного знака: крупносферолитный образец сорбирует больше мелкосферолитного.

На рис. 2, б представлены изотермы сорбции *n*-гексадекана теми же образцами. В этом случае выравнивание величин сорбции происходит при 150°. При 160° и выше, вплоть до 230°, опять появляется разность величин сорбции между мелкосферолитным и крупносферолитным образцом. Как и при сорбции *n*-додекана эта разность меняет знак по сравнению с изотермами при более низких температурах.

Уже упоминалось, что сорбционной способностью обладают не сами кристаллические образования, а лишь их дефектные, не плотно упакованные места, в первую очередь границы раздела между структурными образованиями. При 100 и 130° мелкосферолитный образец сорбирует больше *n*-додекана в основном из-за большей суммарной поверхности границ раздела. При дальнейшем повышении температуры наблюдается выравнивание величин сорбции, затем перемена знака разницы сорбций, что, по-видимому, связано с теми структурными изменениями, которые происходят под влиянием действия сорбата и термообработки. Известно, что вследствие влияния поверхностного натяжения мелкие сферолиты плавятся при более низкой температуре, чем крупные. При этой температуре (140° в случае сорбции *n*-додекана и 150° при сорбции *n*-гексадекана) возможно частичное плавление мелких сферолитов и рост сохранившихся структур за счет расплавленного материала. Чтобы убедиться в наличии структурной перестройки в образцах, упомянутые выше ампулы отпаивали при интересующих нас температурах и упругостях пара и находящиеся в них пленки просматривали в поляризационном микроскопе. Снимки, представленные на рис. 3 получены с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 и показывают, что уже после сорбции *n*-гексадекана при 150° мелкосферолитный образец обладал крупными структурами, что является прямым доказательством структурной перестройки ПП в области предплавления. Мелкие сферолиты по своей величине достигали размеров крупных. Отсюда можно было ожидать, что разница величин сорбции, наблюдавшаяся при 150°, сохранится и при дальнейшем повышении температуры. Однако при 160° и выше опять появляется разность величин сорбции, но теперь уже крупносферолитный образец сорбирует больше, чем «бывший» мелкосферолитный. Этот факт позволяет предположить, что перестройка в последнем образце сопровождается, во-первых, уменьшением общей поверхности границ раздела и, во-вторых, уменьшением или залечиванием дефектности, так как этот процесс происходит в оптимальных условиях, когда молекулярные цепи обладают высокой подвижностью благодаря высокой температуре и повышенной гибкостью вследствие присутствия растворителя. Выравнивание величин сорбции в случае *n*-додекана происходит при 140°, а в случае *n*-гексадекана при 150°, что обусловлено более сильным пластифицирующим действием *n*-додекана по сравнению с *n*-гексадеканом.

Далее, из рис. 2, б видно, что в интервале температур 180—230°, т. е. при температурах, превышающих температуру плавления ПП, сохраняется разность величин сорбции между мелкосферолитным и крупносферолитным образцом. Этот факт свидетельствует о том, что оба образца остаются неравнозначными в сорбционном отношении и в расплаве, который, по-видимому, нельзя считать молекулярно-дисперсной системой, иными словами, мы должны принять, что в расплаве сохраняются структурные образования. Эти данные хорошо согласуются с данными других авторов [5—7], показавшими наличие определенного порядка в расплаве.

Чтобы проверить спранедливость предположения, что разность величин сорбции выше температуры плавления объясняется сохранением при

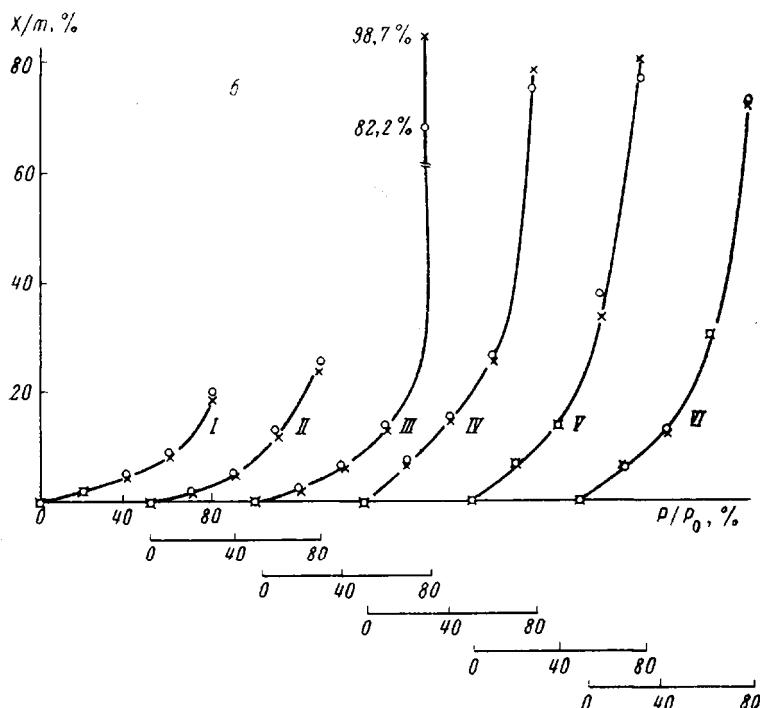
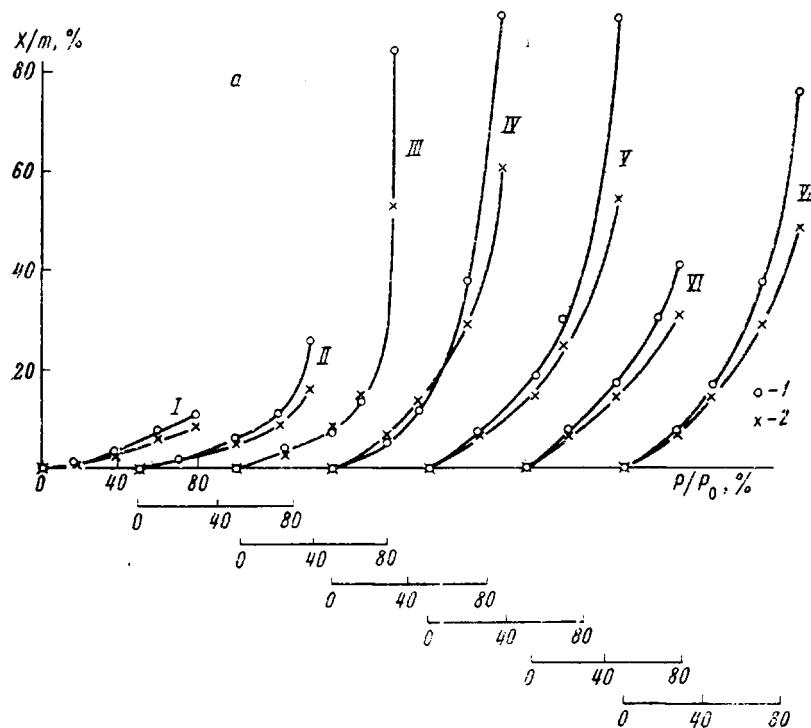


Рис. 4. Изотермы сорбции *n*-додекана мелко- (1) и крупносферолитными (2) образцами полипропилена, полученными из раствора при $c = 0,1\%$ (а) и $0,01\%$ (б) и различных температурах:

а: I — 100; II — 130; III — 150; IV — 160; V — 170; VI — 180; VII — 200°; б: I — 130; II — 140; III — 150; IV — 170; V — 200; VI — 230°

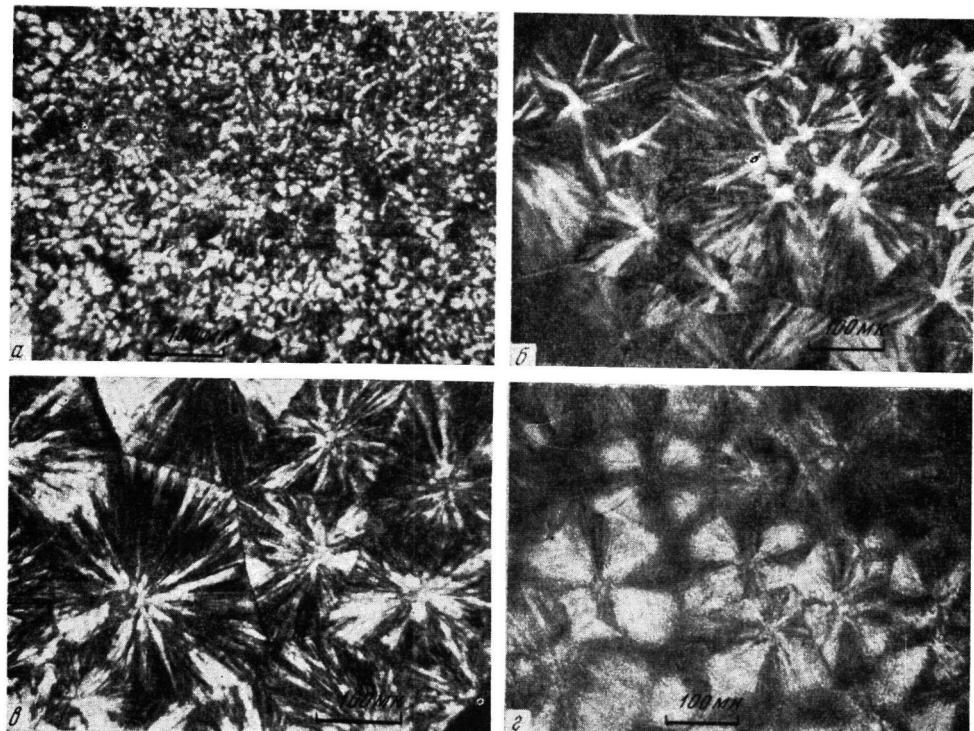


Рис. 3. Образцы полипропилена, различающиеся размером сферолитных образований:
 а — мелкие сферолиты, в — крупные сферолиты до сорбции; б и г — те же пленки после сорбции на них *n*-гексадекана при 150°: б — соответствует а; г соответствует в

этих температурах каких-то надмолекулярных структур, мы провели исходные образцы с мелкими и крупными сферолитами через раствор, предполагая, что при этом должны получиться два одинаковых в сорбционном отношении порошка. Мелко- и крупносферолитные пленки растворяли в *o*-ксилоле и полимер осаждали метанолом в совершенно одинаковых условиях, при концентрации ПП в растворе 0,1 %. Эти прошедшие стадию растворения образцы будем называть в соответствии с их происхождением «мелкосферолитными» и «крупносферолитными». На этих образцах провели сорбцию *n*-додекана при 100—200°. Результаты опыта представлены на рис. 4, а. При всех температурах мелкосферолитный порошок обладает большей сорбционной способностью. Таким образом, эти образцы как бы помнят историю своего возникновения.

В работе [8] на других системах было показано, что в растворе с концентрацией 0,1 % существуют хорошо выраженные надмолекулярные образования, исчезающие только при больших разбавлениях растворов.

Поэтому из мелко- и крупносферолитных пленок были приготовлены растворы в *o*-ксилоле с концентрацией 0,01 %. Полимер был осажден метанолом в совершенно одинаковых условиях и высущен в вакууме. Получены два одинаковых порошка. На этих порошках была проведена сорбция *n*-додекана при 130—170° и сорбция *n*-гексадекана при 200—230°. Результаты этих опытов представлены на рис. 4, б. Изотермы сорбции при всех температурах практически совпадают, т. е. мы получили два одинаковых в сорбционном отношении образца.

Естественный вывод из этого опыта заключается в том, что в растворе полипропилена в *o*-ксилоле с $c = 0,01\%$ полимер уже не чувствует своей предыстории, т. е. эти образцы лишены тех элементарных структур, которые являются носителями памяти.

Выводы

1. Исследовано сорбционное поведение различных по величине структур полипропилена в широком интервале температур.
2. Показано, что в процессе сорбции в области предплавления происходит структурная перестройка полипропилена, приводящая к росту и совершенствованию мелких структурных образований.
3. Из сорбционных данных следует, что выше температуры плавления в расплаве полимера и в растворах с концентрацией, большей 0,01 %, сохраняются достаточно упорядоченные образования.
4. На основании экспериментальных данных можно считать, что в сильно разбавленных растворах полипропилена (менее 0,01 %) исчезают те структуры, которые обусловливают память полимера.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
11 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 2139, 1965.
2. Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б9, 655, 1967.
3. Т. В. Гатовская, Г. М. Павлюченко, В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 960, 1963.
4. F. J. Padden, H. D. Keith, J. Appl. Phys., 30, 1479, 1959.
5. J. J. Keane, R. C. Stein, J. Polymer Sci., 20, 327, 1956.
6. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 154, 1421, 1964.
7. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., А9, 449, 1967.
8. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 159, 885, 1964.

SORPTION STUDYING OF STRUCTURE RISING IN MELT
AND IN SOLUTION OF POLYPROPYLENE
T. A. Bogaevskaya, T. V. Gatovskaya, V. A. Kargin
Summary

Sorption study indicates that in melts of polypropylene and its solutions in *o*-xylene with concentration higher than 0,01 % remain certain supermolecular formations. At concentrations lower than 0,01 % the solution is molecular-dispersed.