

УДК 678.01:53:678.742

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА,
СПИТОГО ФОТОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

***В. И. Павлов, В. А. Шрубович, Г. В. Чернявский,
А. А. Качан***

Как показали исследования, проведенные в последние годы, надмолекулярные структуры, образующиеся в полимерном кристаллическом теле, оказывают существенное влияние на его механическое поведение [1—3]. Ранее [4—6] была количественно установлена связь прочностных, деформационных и релаксационных свойств с типом и размером элементов надмолекулярной структуры (сферолитов). Было показано, что во многих случаях лучшими показателями механических свойств обладают полимерные тела с мелкосферолитной структурой. Однако такие структуры, возникая при благоприятных кинетических условиях кристаллизации, являются термодинамически неустойчивыми [1]. С течением времени, или под влиянием различных воздействий, имеющих место при переработке полимера в изделия и их эксплуатации, они имеют тенденцию к дальнейшему упорядочению, приводящему к увеличению размеров сферолитов или к изменениям в их тонкой структуре, т. е. к структурному старению, что сопровождается ухудшением механических свойств полимера. Поэтому большое значение приобретает в настоящее время не только разработка новых путей регулирования надмолекулярных структур, но и исследование способов их стабилизации.

Можно было предположить, что образование сетчатой структуры должно отразиться на процессе структурообразования и свойствах изотактического полипропилена (ПП).

Обычно для образования сетчатой структуры полимера используют ионизирующее излучение. Однако применение радиационных методов в случае ПП затруднено из-за сильно выраженных процессов деструкции. В связи с этим представляло интерес воспользоваться для сшивания ПП фотохимическим методом [7], который позволяет получить полимер с высоким содержанием гель-фракции (80—90%).

В настоящей работе проведено изучение структурообразования и механических свойств изотактического ПП, спищего фотохимическим методом.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был взят высококристаллический изотактический ПП с молекулярным весом 350 000, определенным по вязкости в тетралине при 135°, в котором сравнительно легко можно реализовать различные надмолекулярные структуры. Образцы в виде пленок толщиной 100 μm готовили методом прессования при быстром нагреве навески ПП до 240°, выдержке при определенной температуре под давлением 100 kG/cm^2 30 мин. и последующем охлаждении. Надмолекулярные структуры с различными размерами сферолитов получали путем изменения скорости охлаждения при прессовании в пределах от 0,2 до 1200°/мин. Эти пленки подвергали фотосенсибилизированному сшиванию [7]. Длительность насыщения парами сенсибилизатора (PCl_3) составляла 20 мин., а продолжительность УФ-облучения

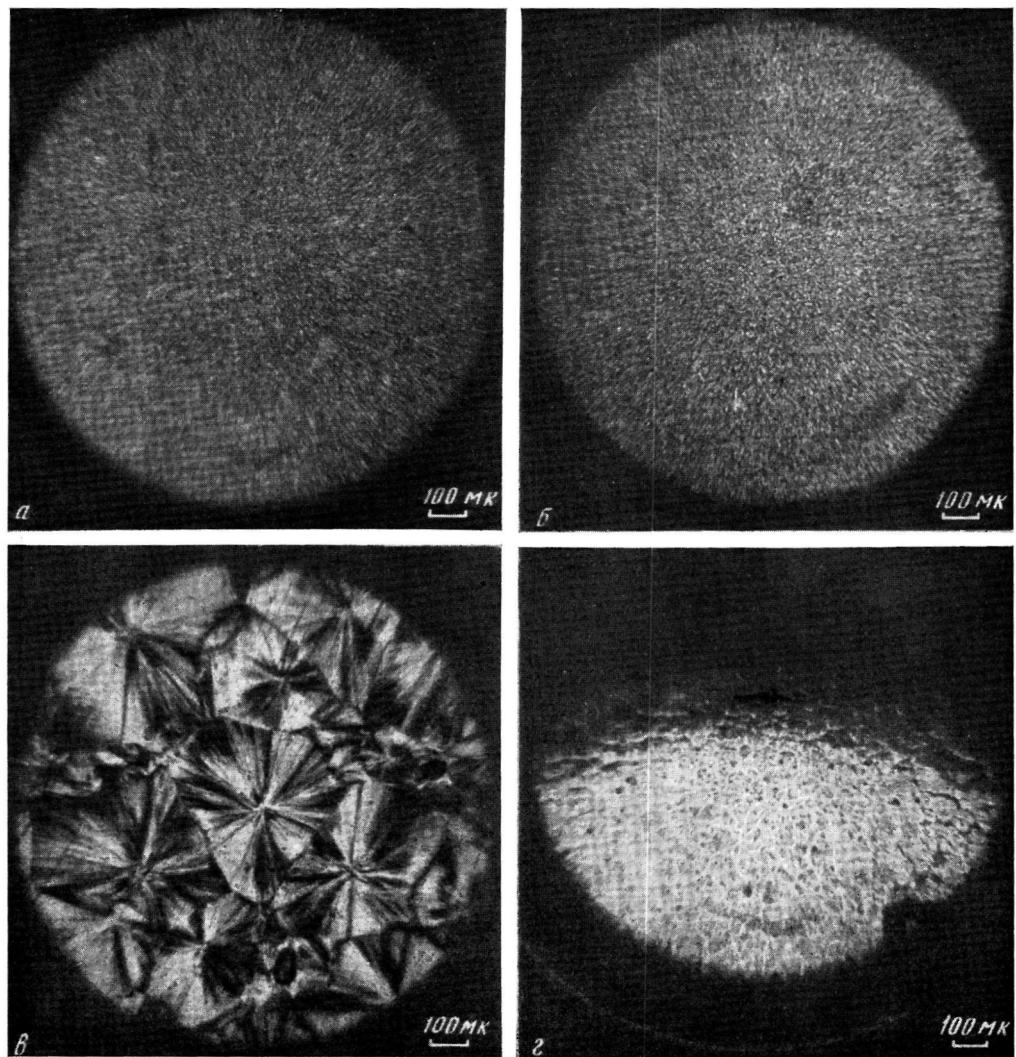


Рис. 1. Микроскопические картины надмолекулярной структуры (в поляризованном свете, пленок изотактического ПП после плавления и повторной кристаллизации со скоростью $0,2^\circ/\text{мин.}$:

a — исходный; *б* — облученный; *в* — необлученный образцы после рекристаллизации; *г* — отгравированная картина поверхности расплава облученного ПП при 240°

(лампами ПРК-2) — 10 мин. при комнатной температуре. Выбранный режим соответствовал максимальной степени спшивания, которую оценивали по содержанию гель-фракции в облученных пленках после 3 час. кипчения в кипялке.

Исходные и спитые таким образом пленки плавили и кристаллизовали в одинаковых условиях (при том же режиме прессования), после чего проводили светооптическое исследование и изучение механических свойств.

Структурные наблюдения проводили на поляризационном микроскопе МИН-8 с нагревательным столиком. Оценку размеров сферолитов вели статистически. Механические испытания пленок шириной 2 мм и рабочей длиной 10 мм при одинаковом растяжении проводили на разрывной машине со скоростью деформации 0,3 мм/сек при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Проведенное исследование выявило ряд интересных особенностей образования надмолекулярной структуры в спитых методом фотохимического облучения пленках ПП.

В предварительных опытах по изучению плавления и кристаллизации на нагревательном столике микроскопа было замечено, что размеры сферолитов, полученных в результате переплавки и повторной кристаллизации облученной пленки, остаются без изменения.

В связи с этим было проведено детальное сравнительное изучение процесса структурообразования в облученных и исходных пленках ПП с различными размерами сферолитов. Для этого их подвергали плавлению и кристаллизации в пресс-форме при малой скорости охлаждения ($0,2^\circ/\text{мин.}$) соответствующей образованию крупных сферолитов. Изменение надмолекулярной структуры в облученной и необлученной мелкосферолитной пленках, подвергнутых такой обработке, приведено на рис. 1, из которого видно, что в облученной пленке ПП после рекристаллизации тип и размер сферолитов остались прежними, в то время как в неспитом образце средний размер сферолитов резко увеличился (от 2 до 500 мк).

Тот же эффект наблюдали при повторном плавлении и кристаллизации образцов с исходной крупносферолитной структурой. Следует отметить, что микроскопические картины спитых образцов как в случае мелко-, так и крупносферолитных исходных структур, внешне ничем не отличаются от неспитых. Обнаруженное же явление стабилизации надмолекулярной сферолитной структуры имело место при различных физических воздействиях температурно-временного характера. Аналогичные эффекты фиксации исходной надмолекулярной структуры при фотосенсибилизированном спшивании наблюдали и на образцах с промежуточными исходными размерами сферолитов.

Для объяснения этого эффекта было предположено, что спшивание полимера происходит в его аморфной части. По данным Кейта и Паддена [8], при сферолитной кристаллизации происходит вытеснение различных примесей низкомолекулярных и нерегулярных продуктов на периферию сферолитов.

Аморфная часть полимера расположена в основном по границам раздела сферолитов и прилегающим к ним областям. Такие участки являются менее плотными и наиболее сорбционноспособными [9—11]. Поэтому именно аморфная часть полимера должна в первую очередь сорбировать молекулы сенсибилизатора. Это приводит при облучении к образованию вокруг каждого сферолита тонкой, но достаточно термостойкой оболочки пространственного строения. При повторном плавлении и кристаллизации облученного полимера она является той ячейкой, внутри которой происходит сферолитная кристаллизация, а ее стенки играют роль стерического препятствия для роста более крупных сферолитных образований даже при самых благоприятных условиях.

О термостойкости оболочки свидетельствует тот факт, что и при высоких температурах плавления, когда двулучепреломления уже нет, при подсветке, проявляющей рельеф поверхности, в поле зрения микроскопа длитель-

ное время наблюдается зернистое строение поверхности расплава спитого полипропилена (рис. 1, г). В то же время микроскопическая картина расплава исходной неспитой пленки в тех же условиях оптически однородна. По той же причине при плавлении на свободной поверхности стекла или пресс-формы спитый полимер не растекается, как это происходит с необлученным образцом.

Поскольку механические свойства кристаллических полимеров существенно зависят от размера сферолитов, нами было предположено, что обнаруженный эффект стабилизации размера сферолитов при фотохимическом облучении должен привести и к соответствующей стабилизации механических свойств, т. е. к их независимости от условий формирования тела из облученного полимера. Для этого нами были проведены сравнительные исследования механических свойств при одноосном растяжении с постоянной скоростью спитых и неспитых пленок до и после повторного плавления и кристаллизации. На рис. 2, а (кривая 1) дана зависимость прочности от логарифма скорости охлаждения при повторной кристаллизации для необлученной (исходной) пленки ПП. Прочность полимера в значительной степени зависит от условий формирования тела в процессе кристаллизации, монотонно возрастающая с увеличением скорости охлаждения в исследованном нами интервале. Если облученную пленку с мелкосферолитной исходной структурой подвергнуть плавлению и последующей кристаллизации, то оказывается, что разрывное напряжение не зависит от скорости рекристаллизации (кривая 2). Численное значение напряжения соответствует приблизительно разрывному напряжению пленки с исходной сферолитной структурой, полученной при максимальной скорости охлаждения. Аналогичное явление стабилизации разрывного напряжения наблюдалось и в другом случае, когда в качестве исходной структуры для спивки и рекристаллизации брали крупносферолитные структуры (кривая 3). И в этом случае скорость охлаждения образца при повторном плавлении и кристаллизации не влияла на разрывное напряжение, численное значение которого приблизительно соответствовало его значению для крупносферолитных исходных образцов при максимальной скорости охлаждения.

На рис. 2, б представлен график зависимости относительного удлинения при разрыве от логарифма скорости охлаждения при кристаллизации. Кривая 1, относящаяся к исходному (необлученному) ПП, показывает, что его деформационная способность сильно зависит от условий формирования, резко снижаясь с уменьшением скорости охлаждения. График этой зависимости изображается кривой с двумя изгибами. Ее можно условно разделить на три участка, характеризующихся разными механизмами разрушения. При больших скоростях охлаждения (выше $50^{\circ}/\text{мин}$) в пленках реализуется надмолекулярная структура со сферолитами размером 2—40 $\mu\text{к}$. Такой структуре соответствует разрушение тела на третьем участке кривой растяжения для кристаллических полимеров. При этом образец последовательно проходит стадии разрушения исходной структуры, ее фибрillизации и дальнейшей ориентации. На этом участке наблюдается сравнительно слабая зависимость разрывного удлинения от скорости охлаждения. Малые скорости охлаждения ($0,2$ — $0,75^{\circ}/\text{мин}$) приводят к образованию грубых сферолитных структур (500 — $260 \mu\text{к}$), которые хрупко разрушаются при незначительных деформациях (до 4—6%). В этом случае зависимость разрывного удлинения от скорости охлаждения при кристаллизации также выражена слабо. И, наконец, изменение скоростей охлаждения от $0,75$ до $50^{\circ}/\text{мин}$ оказывает резкое влияние на удлинение при разрыве. При этом разрыв образцов происходит чаще всего на втором (горизонтальном) участке кривой растяжения.

Зависимость разрывного удлинения от логарифма скорости охлаждения для спитых пленок с исходной мелкосферолитной (кривая 2) и крупносферолитной (кривая 3) структурами, подвергнутых повторному плавлению и кристаллизации, сходны между собой, но резко отличаются от соот-

шестствующей зависимости для необлученной пленки (рис. 2, б). Из рисунка хорошо видно, что разрывное удлинение для облученного ПП почти не зависит от скорости охлаждения. При этом деформируемость облученных рекристаллизованных образцов во всех случаях соответствовала деформируемости исходных образцов до облучения.

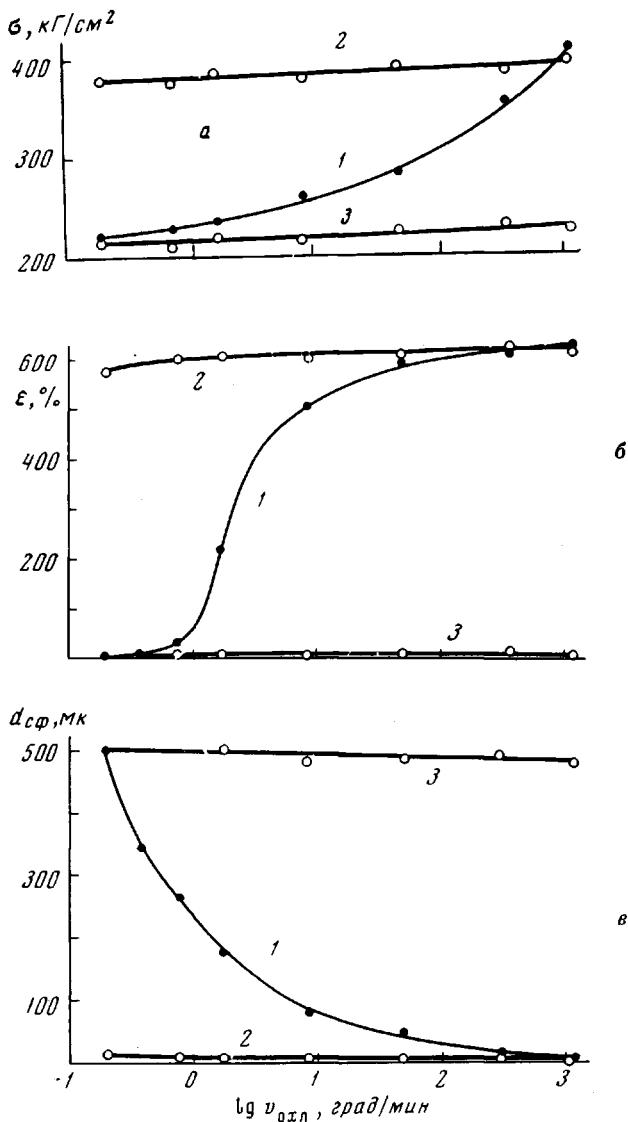


Рис. 2. Зависимость разрывного напряжения σ (а); относительного удлинения при разрыве ε (б) и размера сферолитов $d_{\text{сф}}$ (в) от скорости охлаждения:
1 — исходный; 2 — облученный с исходной мелкосферолитной и 3 — с крупносферолитной структурами

Таким образом, такие параметры механического поведения полимера, как прочность и относительное удлинение при разрыве, оказываются нечувствительными к термической предыстории полимерного тела, если последнее подвергнуто фотохимическому спшиванию. При этом стабилизация этих параметров не приводит к их значительному понижению, а проходит на уровне, соответствующем параметрам пленок в исходном (необлученном) состоянии. Обнаруженный эффект стабилизации параметров механических

свойств станет понятным, если проанализировать данные механических испытаний со структурной точки зрения.

Из приведенных микрофотографий (рис. 1) следует, что фотохимическое спшивание приводит к фиксации исходной надмолекулярной структуры. Сферолиты фиксируются по размерам и уже не могут изменяться даже при благоприятных для этого условиях (например, при соответствующих воздействиях температуры и времени при кристаллизации), в то время как в необлученном материале при тех же условиях такие структуры имеют тенденцию к дальнейшему упорядочению и росту. Этот эффект хорошо иллюстрируют количественно кривые зависимости среднего размера сферолитов d_{sf} от логарифма скорости охлаждения при формировании пленок из расплава для облученного (рис. 2, σ , кривые 2 и 3) и исходного ПП (кривая 1). Кривая 1 показывает, что размер сферолитов в неспитом материале существенно зависит от условий кристаллизации полимера, в то время как в спитых методом фотосенсибилизированного облучения пленках размер сферолитов не реагирует на изменение условий кристаллизации.

Таким образом, фотосенсибилизированное PCl_3 спшивание ПП происходит в его аморфной части, расположенной в виде тонких прослоек между сферолитами. Благодаря этому происходит фиксация облучаемых элементов надмолекулярной структуры (сферолитов) по размерам, что приводит к соответствующей независимости механических свойств от условий формирования твердого тела.

Поскольку описанные явления стабилизации размера сферолитов и механических свойств наблюдали в самых благоприятных для кристаллизации условиях, надо полагать, что эффект будет иметь место и в случае иных, менее благоприятных условиях структурного старения полимера в твердом состоянии при длительной эксплуатации, когда процессы перестройки элементов молекулярной и надмолекулярной структур затруднены.

Приведенные результаты могут представить интерес при разработке путей получения полимерных изделий с оптимальными механическими свойствами, стабильными в различных температурно-временных условиях эксплуатации.

Выводы

1. Проведено изучение процессов структурообразования пленок изотактического полипропилена с различными надмолекулярными структурами, спитых облучением УФ-светом в присутствии PCl_3 .

2. Установлено, что фотосенсибилизированное спшивание полипропиленовых пленок приводит к стабилизации сферолитов по размерам.

3. Спшивание полипропиленена происходит в аморфной части, расположенной в основном по границам раздела сферолитов. Это приводит к образованию вокруг сферолитов термостойкой оболочки трехмерной структуры, играющей роль стерического препятствия и ограничивающей рост сферолитов при кристаллизации.

4. Показано, что стабилизация сферолитных структур по размерам сопровождается стабилизацией механических свойств, т. е. отсутствием их чувствительности к условиям формирования (кристаллизации).

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
15 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
3. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5; 1966, № 5, 643.

4. Г. Л. Слонимский, В. И. Павлов, Высокомолек. соед., 7, 1279, 1965.
 5. В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А9, 385, 1967.
 6. В. И. Павлов, Диссертация, 1966.
 7. А. А. Качан, Г. В. Чернявский, В. А. Шрубович, Высокомолек. соед., А9, 1076, 1967.
 8. H. D. Keith, F. J. Padden, J. Appl. Phys., 35, 1270, 1286, 1964.
 9. Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б9, 665, 1967.
 10. H. A. Bent, J. Polymer Sci., 24, 387, 1957.
 11. C. H. Klu te, J. Polymer Sci., 41, 307, 1959.
-

STRUCTURATION AND MECHANICAL BEHAVIOR OF
PHOTOCHEMICALLY CROSSLINKED ISOTACTIC POLYPROPYLENE

*V. I. Pavlov, V. A. Shrubovich, G. V. Chernyavskit,
A. A. Kachan*

Summary

Physico-mechanical behavior of isotactic polypropylene films crosslinked photochemically has been studied. Crosslinking proceeds effectively in the amorphous regions and on the boundaries of spherulites. That results in fixing of the supermolecular structure by formation of thermostable network shell around each spherulite. As a consequence dimentions of spherulites and related mechanical properties (strength and ultimate elongation) turn out to be unsensitive to variation of melting and recrystallization conditions.