

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том ХІІІ

СОЕДИНЕНИЯ

1971

№ 5

УДК 678.742:620.183:536.4

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА СТРУКТУРУ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

*Ю. А. Зубов, М. Б. Константинопольская,  
В. И. Селихова, А. П. Коробко, В. А. Сокольский,  
А. С. Трифонов, А. В. Крюков, В. А. Каргин*

В последние годы появилось много работ о влиянии давления на процессы кристаллизации, структуру и физические свойства полимеров. Было показано, что кристаллизация полиэтилена из расплава под давлением приводит к возникновению кристаллитов с полностью выпрямленными цепями [1, 2]. В работах [3—12] проведено исследование влияния термообработки под давлением на структуру и физические свойства как аморфных, так и кристаллизующихся полимеров. При этом изучали влияние давления и температуры на такие свойства и параметры, как аутогезия, прозрачность, плотность, температура плавления, межплоскостные расстояния и электрические характеристики.

Однако все упомянутые исследования проводили на неориентированных образцах полимеров. Данных о структурных изменениях, происходящих в ориентированных полимерах в процессе их термической обработки под давлением, в литературе нет.

Цель данной работы — изучение структурных процессов, протекающих в ориентированных образцах полипропилена при их термической обработке под давлением.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была выбрана изотропная пленка отечественного полипропилена (ПП) ( $[\eta]_{\text{декалин}}^{135^\circ} = 2,64$ ,  $T_{\text{пл}} = 170^\circ$ ) толщиной 2  $\mu\text{м}$ . Из пленки вырубали образцы в виде лопаток с длиной рабочей части 50  $\mu\text{м}$ . Одноосное растяжение образцов проводили в разрывной машине FMP<sub>w</sub>-250 при  $20^\circ$  со скоростью движения нижнего зажима 10  $\text{мм}/\text{мин}$ . Кратность вытягивания составляла 500% и являлась предельной при данных условиях растяжения. После растяжения образцы обладали смектической структурой [13, 14]. Для перевода образцов в кристаллическую структуру  $\alpha$ -модификации [15] их прогревали в печи при  $167^\circ$  в течение 2 час. в рамках с фиксированными концами. После охлаждения со скоростью 20  $\text{град}/\text{час}$ .

#### Структурные характеристики и механические свойства образцов ПП

Образец №	Температура $^\circ\text{C}$ при давлении 8000 $\text{kг}/\text{см}^2$	$L_{110}$ , $\text{\AA}$	$L_{0,2}$ , $\text{\AA}$	$\theta_{110}^0$	$\theta_{002}^0$	$D_1$ , $\text{\AA}$	$D_2$ , $\text{\AA}$	Молекулярный вес	$\rho$ , $\text{г}/\text{см}^3$	$\sigma_p$ , $\text{кГ}/\text{мм}^2$	$E$ , $\text{кГ}/\text{мм}^2$
1	Исходный	250	160	7°03'	14°03'	440	—	300 000	0,907	16,3	60
2	250	300	190	7°03'	14°03'	440	—	300 000	0,912	21,0	80
3	285	290	180	7°03'	14°02'	440	—	300 000	0,909	19,0	80
4	300	355	185	7°04'	14°04'	460	—	12 000	0,906	4,4	80
5	315	345	140	7°04'	14°04'	480	165	4500	0,903	—	—
6	325	Триклинная модификация						1200	0,893	—	—

пленки прогибались в рамках вследствие того, что их длина увеличивалась в среднем на 7%. На эффекте удлинения после прогрева мы остановимся подробнее далее. Эти пленки ( $T_{пл} = 174^\circ$ ) служили исходным материалом при проведении дальнейшего эксперимента (образец 1, таблица).

Вырезанные из исходных пленок образцы размером  $10 \times 7 \text{ мм}$  и толщиной  $0,8 \text{ мм}$  помещали в установку, рассчитанную на давление  $10\,000 \text{ кГ/см}^2$  и температуру до  $500^\circ$  (рис. 1). Для создания высокого давления в установке был выбран принцип мультиPLICATIONи. Мультиликатор состоял из блока низкого давления с диаметром поршня  $95 \text{ мм}$  (а) и блока высокого давления с диаметром поршня  $14 \text{ мм}$  (б). При

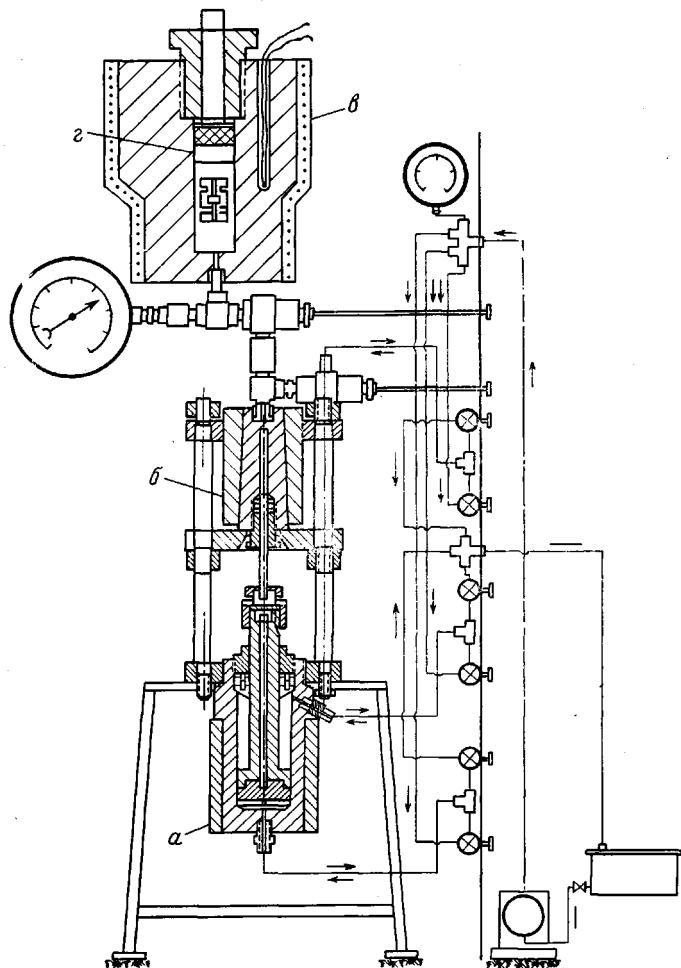


Рис. 1. Общий вид установки:  
а — блок низкого давления, б — блок высокого давления, в — аппарат,  
г — специальное приспособление

этом коэффициент мультиPLICATIONи с учетом потерь равен 35. Однослоистый толстостенный аппарат (в), в который помещали образец, изготавливали из легированной стали. Внутренний диаметр аппарата —  $40 \text{ мм}$ , наружный —  $180 \text{ мм}$ . В верхнюю часть аппарата ввертывали пробку с обтиратором (отожженная медь), к которой подвешивали специальное приспособление (рис. 1, г и рис. 2) с образцом. В качестве передающей давление жидкости применяли веретенное масло (до давления  $5000 \text{ кГ/см}^2$ ) и полисилоксановую жидкость (для давлений до  $10\,000 \text{ кГ/см}^2$ ). Для того, чтобы предохранить образец от контакта с маслом, полимер перед загрузкой зажимали между двумя мембранными из нержавеющей стали толщиной  $0,05 \text{ мм}$  в приспособлении, изображенном на рис. 2.

Для создания необходимой температуры на корпус реактора была намотана электропечь. Контроль температуры в реакторе производили хромель-копелевой термопарой и потенциометром типа ППР. Давление в блоке низкого давления измеряли манометром на  $1600 \text{ кГ/см}^2$ , в блоке высокого давления и аппарате — манометром на  $16\,000 \text{ кГ/см}^2$  (класс точности 1,0). Установки подобного типа на основе мультиPLICATIONи

катора неоднократно описаны в литературе [16]. Однако описанная выше установка обладает целым рядом преимуществ: 1) после создания необходимого давления аппарат можно отсоединить от мультиплексора краном, что обеспечивает герметичность реактора на длительное время (до 24 час.); 2) многократно возвращая поршни мультиплексора в исходное положение, можно создавать давление в аппарате ступенчато; 3) большой внутренний диаметр (40 мм) и объем (200 см<sup>3</sup>) аппарата позволяют испытывать образцы диаметром до 35 мм. На помещенные в аппарат образцы подавали давление и затем включали печь. При достижении заданной температуры аппарат отключали от мультиплексора и выдерживали в этих

условиях в течение 2 час. Далее образцы медленно охлаждали до комнатной температуры и снимали давление. Исследуемые образцы подвергали давлению — 8000 кГ/см<sup>2</sup> при различных температурах (20, 250° и выше с интервалами в 10—15°). В опытах с давлением образцы ПП находились в условиях всестороннего сжатия. Контроль за изменением структуры пленок после термообработки осуществляли с помощью рентгенографии как под большими, так и под малыми углами. Рентгенографическое исследование под большими углами проводили фотографическим методом в плоскокассетной камере и на дифрактометре ДРОН-1 с использованием СиК<sub>α</sub>-излучения. При этом применяли съемку на прохождение. Монокроматизацию первичного пучка в дифрактометре достигали с помощью асимметричного фокусирующего монокроматора (изогнутая пластина кварца) [17], расположенного непосредственно после рентгеновской трубы. Из дифрактограмм оценивали размеры кристаллитов как в направлении молекулярных цепей —  $L_{002}$  (по полуширине рефлекса 002)\*, так и в перпендикулярном направлении —  $L_{110}$  (по полуширине рефлекса 110). Средние размеры кристаллитов определяли по формуле

$$L_{hkl} = \frac{\lambda}{\Delta_{hkl} \cos \theta},$$

Рис. 2. Общий вид приспособления, в котором помещался образец

где  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ,  $\Delta_{hkl}$  — истинная интегральная полуширина рефлекса (с учетом инструментальной поправки [19]),  $\theta$  — угол Брэгга для данного рефлекса. В остальном условия съемки и обработка данных рентгенографического исследования под большими углами были такими же, как в работе [19]. Рентгенографическое исследование под малыми углами было выполнено в щелевой камере на СиК<sub>α</sub>-излучении (никелевый фильтр). Регистрацию дифрагированного излучения проводили сцинтилляционным счетчиком.

Изменения молекулярного веса образцов после термической обработки под давлением контролировали вискозиметрически (образцы 1, 2, 3). Однако образцы 4, 5, 6 имели настолько низкий молекулярный вес, что его нельзя было определить с достаточной степенью точности вискозиметрическим методом, и поэтому их молекулярный вес определяли эбулиоскопически (таблица).

В таблице представлены также данные по плотности образцов  $\rho$ , полученные методом градиентных труб.

Были проведены механические испытания образцов 1—6 ПП. Из образцов выбрали лопатки с длиной рабочей части 2 мм. Линейные размеры образцов измеряли под микроскопом с ценой деления 0,05 мм. Испытания проводили на разрывной машине FMP<sub>w</sub>-250 в специальных зажимах при скорости движения нижнего зажима 10 мм/мин. Нагрузку измеряли по шкале машины, рассчитанной на 50 кГ (точность ±50 Г), а удлинения оценивали с помощью измерительного микроскопа МИР-1, закрепленного перед образцом. Точность отсчета удлинений составляла ±2%. Расчитывали разрывную прочность  $\sigma_r$ , относенную к исходному сечению образца, и модуль упругости  $E$ . Данные механических испытаний приведены в таблице. Разрывные удлинения образцов 1—3 лежали в области 50—60%, образца 4 — 10%. Прочность образцов 5 и 6 была настолько мала, что их механические характеристики не могли быть измерены.

## Результаты и их обсуждение

Данные по условиям проведения эксперимента и результаты исследования образцов ПП представлены в таблице. Из таблицы видно, что после отжига под давлением размеры кристаллитов во всех образцах меняются не столь значительно. Максимальное изменение размера кристаллита в направлении, перпендикулярном молекулярным цепям  $L_{110}$ , составляет

\* Рефлекс 002 является запрещенным пространственной группой [15]. О возможных причинах его появления см. [18].

42%. Изменение размера кристаллита вдоль цепи  $L_{002}$  еще меньше — 16%. Фоторентгенограммы под большими углами (рис. 3) показали, что отжиг исходных образцов под давлением при температурах до 285° включительно не вносит существенных изменений в кристаллическую структуру ПП. Сохраняется моноклинная модификация структуры. Положение дифракционных максимумов (а, следовательно, и межплоскостные расстояния) остаются неизменными. Сохраняется также и степень ориентации кристаллитов в образцах. Молекулярный вес этих образцов тоже практически не меняется (рис. 3 см. вклейку к стр. 1066).

Однако образцы 2 и 3 обладают повышенной плотностью. Механические испытания показали, что образец 1 и образцы 2 и 3 различаются по прочности на разрыв и по модулю упругости при растяжении (таблица). Из приведенных данных следует, что образцы, подвергнутые термообработке под давлением в указанном интервале температур, показывают более высокую прочность и являются более «жесткими», чем исходный образец 1.

После отжига ПП при 300° наряду с рефлексами моноклинной  $\alpha$ -модификации [15, 20, 21] на экваторе рентгенограммы образца 4 появляются рефлексы триклинической  $\gamma$ -модификации 110 (межплоскостное расстояние  $d = 5,86 \text{ \AA}$ ) и 120 ( $d = 4,42 \text{ \AA}$ ) [20, 22, 23]. Наличие рефлексов триклинической модификации указывает на фазовое превращение в некотором объеме образца. Интересно отметить, что новая фаза характеризуется высокой степенью ориентации такой же, как и исходная моноклинная структура.

При повышении температуры отжига до 315° (образец 5) интенсивность рефлексов триклинической модификации возрастает, что указывает на увеличение содержания в образце новой фазы. Сильные рефлексы 100 ( $d = 6,40 \text{ \AA}$ ) и 020 ( $d = 5,29 \text{ \AA}$ ) триклинической структуры на фоторентгенограммах образцов 4 и 5 не видны, так как они сливаются с рефлексами 110 и 040 моноклинной модификации. Наложение рефлексов обеих модификаций ясно проявляется на дифрактограммах этих образцов в виде асимметричного размытия рефлексов 110 и 040 моноклинной модификации со стороны малых углов дифракции. Следует отметить, что наряду с указанными рефлексами триклинической модификации на рентгенограммах образцов 4 и 5 возникают сильные рефлексы в меридиональной области, близкие по значению  $d$  к рефлексам 110 моноклинной модификации. Эти рефлексы часто наблюдаются в ориентированных образцах ПП, содержащих в основном  $\alpha$ -модификацию [24].

Для  $\alpha$ -модификации указанные рефлексы являются запрещенными законом погасания. Их нельзя объяснить наличием в образце  $\alpha$ -текстуры, так как в противном случае на первой слоевой линии должен наблюдаться рефлекс 130, который в действительности находится на экваторе рентгенограммы. Положение данных рефлексов не согласуется также и с  $H_{201}$ -текстурой ( $H_{201}$  — вектор обратной решетки) [25]. В этом случае, как показывает анализ рентгенограммы с помощью обратной решетки и сферы Эвальда, угол между меридианом рентгенограммы и радиусом-вектором, проведенным из центра рентгенограммы к середине рефлекса, должен быть значительно больше, чем в действительности. По-видимому, рассматриваемые рефлексы следует отнести к рефлексам триклинической модификации с  $hkl$  001 или 011. В пользу такого предположения указывает и тот факт, что с увеличением содержания триклинической модификации ПП интенсивность рефлексов растет (рис. 3). В связи со сказанным следует отметить, что и исходный образец 1 содержит очень небольшое количество  $\gamma$ -фазы.

В образце 5 заметно значительное рассеяние текстуры, связанное, по-видимому, в основном с процессами деструкции. После отжига при 325° под давлением (образец 6) аксиальная текстура образца исчезает и пленка переходит в полностью изотропное состояние. При этом в полимере остается в основном только триклиническая модификация ПП.

Тот факт, что структурные параметры образцов при отжиге вплоть до 300° меняются незначительно, указывает на то, что внешнее давление,

К статье Ю. А. Зубова и др., к стр. 1081

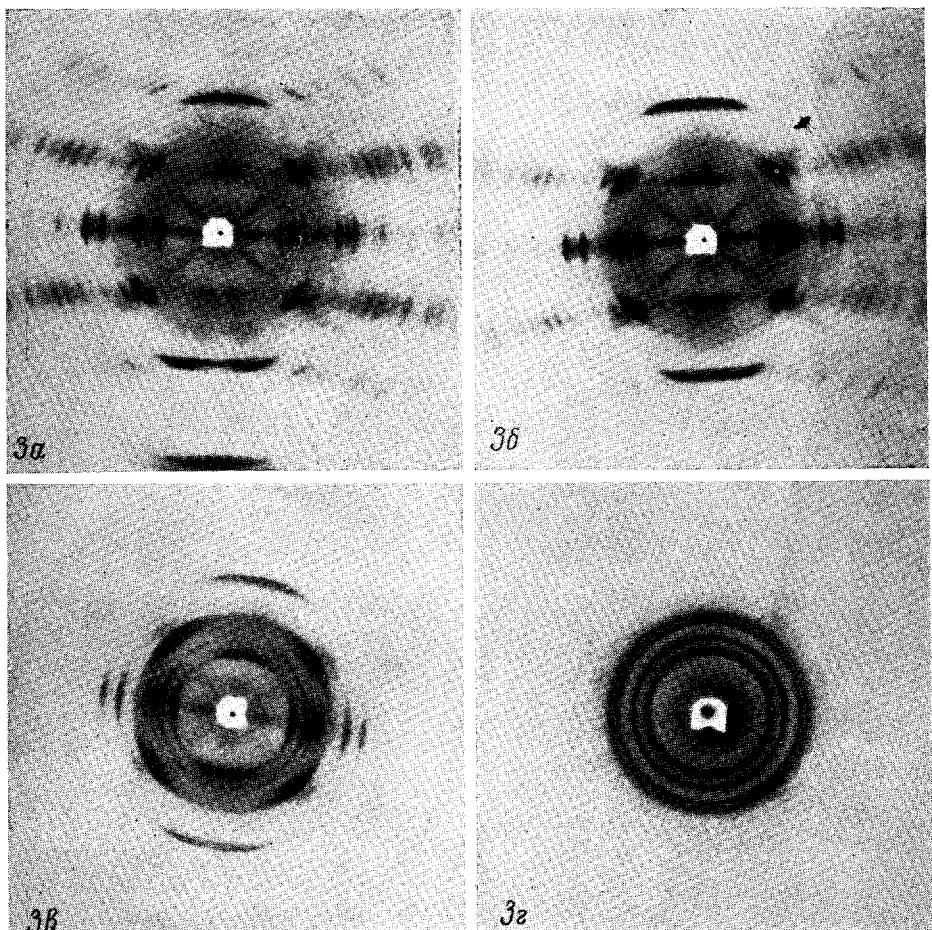


Рис. 3. Фоторентгенограммы образцов полипропилена: 1—3 (а), 4 (б), 5 (в), 6 (г)

ограничивая молекулярные движения в полимере, препятствует протеканию процессов плавления и дезориентации кристаллитов. Это согласуется с результатами работы [8], в которой было показано, что для изотропных полимеров, так же как и для низкомолекулярных веществ, имеет место закон Клаузиуса — Клапейрона

$$\Delta T = T \frac{v_0^{\text{ж}} - v_0^{\text{т}}}{\Delta H} \Delta p,$$

где  $T$  — температура плавления,  $v_0^{\text{ж}}$  и  $v_0^{\text{т}}$  — удельные объемы жидкости и твердого тела,  $\Delta H$  — теплота плавления.

Для полипропилена  $v_0^{\text{ж}} = 1 / \rho_a = 1 / 0,85 \text{ г/см}^3 = 1,18 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $v_0^{\text{т}} = 1 / \rho_{\text{кр}} = 1 / 0,936 \text{ г/см}^3 = 1,07 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $T = 447^\circ$ ,  $\Delta H = 2600 \text{ кал/моль} \sim$

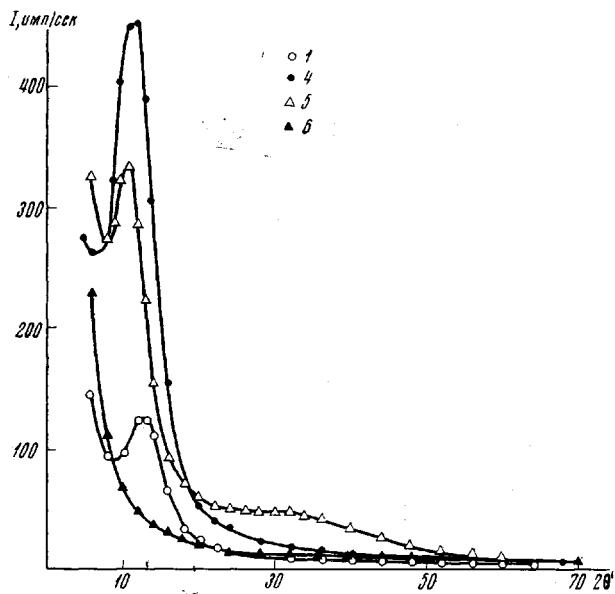


Рис. 4. Графики распределения меридионального рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для ориентированных пленок полипропилена, отожженных под давлением  $8000 \text{ кГ/см}^2$  (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице)

$\sim 62 \text{ кал/г}$ . Коэффициент  $a$  при  $\Delta p$ , когда  $p$  выражено в технических атмосферах, равен приблизительно  $0,02 \text{ град} \cdot \text{см}^2/\text{кГ}$ . Отсюда видно, что для полипропилена возрастание внешнего давления на каждые  $100 \text{ ат}$  повышает температуру плавления примерно на  $2^\circ$ . Таким образом, температура плавления исследуемых образцов ПП после отжига под давлением  $8000 \text{ кГ/см}^2$  должна быть в области  $330^\circ$ . Действительно, можно полагать, что в нашем эксперименте при  $325^\circ$  было достигнуто полное плавление образцов, поскольку лишь в образце 6 наблюдалась изотропная дифракционная картина (рис. 3, г).

Рассмотрим результаты исследования рентгеновской дифракции под малыми углами (рис. 4) тех же образцов ПП. Образец I характеризуется наличием меридионального максимума, которому соответствует большой период  $440 \text{ \AA}$ . После отжига образцов при температурах ниже  $300^\circ$  интенсивность малоуглового максимума практически не меняется по сравнению с образцом 1, т. е. малоугловые кривые для образцов 2 и 3 аналогичны образцу 1. В образце 4 (отжиг при  $300^\circ$ ) наблюдают очень сильное возрастание интенсивности рефлекса. Резкое уменьшение молекулярного веса образца указывает на то, что при  $300^\circ$  в ПП интенсивно протекает процесс

деструкции полимера. Поскольку размеры кристаллитов в образце 4 по сравнению с образцом 1 меняются незначительно, а интенсивность малоуглового максимума резко возрастает, можно заключить, что деструкция происходит в межкристаллитных областях. Процесс деструкции приводит к уменьшению плотности в этих областях, к увеличению разности плотностей кристаллических и дефектных участков, а, следовательно, и к сильному возрастанию интенсивности дифракционного максимума под малыми углами. Очевидно, уменьшение плотности дефектных участков приводит к резкому снижению прочности образца 4.

Особый интерес представляет характер распределения интенсивности малоуглового рассеяния от образца 5. Интенсивность малоуглового рефлекса ( $D_1 = 480 \text{ \AA}$ ) несколько уменьшается по сравнению с образцом 4, но появляется достаточно четкий второй рефлекс, которому соответствует большой период  $D_2 = 165 \text{ \AA}$ . По нашему мнению, этот рефлекс нельзя рассматривать как второй порядок дифракции на периоде  $480 \text{ \AA}$  по двум причинам: во-первых, появление второго порядка максимума должно привлечь увеличение интенсивности первого рефлекса, что не согласуется с экспериментальными данными; во-вторых, величины больших периодов слишком отличаются друг от друга, чтобы указанные рефлексы были двумя порядками дифракции на одном и том же периоде. Следует отметить, что размер кристаллита в направлении молекулярной цепи  $L = 140 \text{ \AA}$  лучше согласуется с большим периодом  $165 \text{ \AA}$ , чем с периодом  $480 \text{ \AA}$ . В самом деле, если бы большой период, соответствующий, как можно предположить по аналогии с полимерными моноцисталлами, величине складки молекулярной цепи, составлял  $480 \text{ \AA}$ , а размер кристаллита  $140 \text{ \AA}$ , то получились бы очень большие размеры дефектных областей ( $340 \text{ \AA}$ ), что должно привести к низкому значению кристалличности полимера. Однако данные по плотности (таблица) показывают, что кристалличность полимера порядка 70 %.

По нашему мнению, полученным экспериментальным данным отвечает следующая модель ориентированного ПП (рис. 5). Основной структурной единицей в фибрилле ориентированного ПП, как и в неориентированном образце, является кристаллическая пластина со складчатыми цепями. Плотность упаковки проходных цепей в межкристаллитных областях существенно отличается. Блоки из нескольких кристаллитов с более плотными межкристаллитными связками разделены менее плотными дефектными прослойками. В соответствии с этим в образце могут наблюдаться два больших периода:  $D_1$  — отвечает группе, состоящей в среднем из трех кристаллитов и трех межкристаллитных участков, и  $D_2$  равен суммарному размеру кристаллита в направлении цепи  $L_{002}$  (т. е. размеру регулярного сегмента цепной складки) и межкристаллитного промежутка. Мы предполагаем, что группы из нескольких кристаллитов получаются в процессе деформации кристаллических пластин неориентированного материала, причем, в соответствии с экспериментальными данными, при деформации либо каждая пластина раскалывается в среднем на три части, либо происходит раскол трех соседних пластин неориентированного материала, сложенных стопкой. Кристаллиты внутри каждого блока соединены плотно упакованными проходными цепями, образующими «кристаллитоподобные» области так, что в исходном ПП наблюдается только один «межблочный» период  $D_1$ . Однако внутри такого блока из трех частей

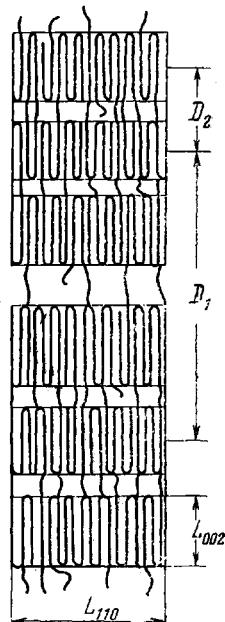


Рис. 5. Схема строения ориентированного образца полипропилена

когерентность рассеяния между каждой частью нарушена. Поэтому размер кристаллита  $L_{002}$  существенно меньше  $D_1$ . В образцах 2 и 3 имеется только период  $D_1$ . Мы полагаем, что в этих образцах произошло некоторое уплотнение или даже дополнительная кристаллизация дефектных участков внутри блока. Вероятно, этим можно объяснить увеличение прочности и плотности этих образцов.

В процессе отжига ПП при  $300^\circ$  под давлением (образец 4), как следует из данных таблицы и рис. 4, деструкция протекает прежде всего в дефектных промежутках между блоками. Вследствие этого интенсивность периода  $D_1$  возрастает. Второй период  $D_2$  проявляется после отжига при более высокой температуре ( $315^\circ$ ), когда разрушаются более плотные дефектные области внутри некоторых блоков и вследствие этого увеличивается разность электронных плотностей между кристаллитами и дефектными прослойками в блоке. Следует отметить, что период  $D_2$  обнаруживается только при отжиге ПП в узкой температурной области вблизи  $315^\circ$  под давлением  $8000 \text{ кГ/см}^2$ . Повышение температуры отжига до  $325^\circ$  (образец 6) приводит к исчезновению больших периодов. Образец обладает

самым низким значением плотности и молекулярного веса. Разрыв проходных цепей в дефектных межкристаллических областях и плавление приводят к полной дезориентации кристаллитов. Наряду с этим в образце 6 процессы деструкции, очевидно, протекают и в кристаллитах. Это, по-видимому, приводит к сильному разбросу размеров кристаллитов в направлении молекулярной цепи и, следовательно, к исчезновению большого периода. Другой причиной исчезновения большого периода может быть образование кристаллов из выпрямленных цепей.

Второй дифракционный

Рис. 6. Графики распределения меридионального рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами для ориентированных пленок полипропилена, отожженных при атмосферном давлении:

1 — медленное охлаждение после отжига (образец А), 2 — быстрое охлаждение (образец Б)

максимум под малыми углами  $D_2$  возникает не только в процессе термообработки под давлением, он проявляется также после термообработки при атмосферном давлении. Этот эффект был обнаружен нами при проведении эксперимента по отжигу и закалке той же самой ориентированной пленки ПП. Образцы после растяжения на 500% при  $20^\circ$  помещали в рамки, фиксирующие их длину, отжигали при  $167^\circ$  в течение 2 час. и охлаждали достаточно медленно в выключенной печи (скорость охлаждения  $20 \text{ град/час}$ ). При этом образцы в рамках прогнулись вследствие возрастания длины в среднем на 7%. Два таких образца с одинаковыми структурными параметрами снова нагревали до  $167^\circ$ . Затем один из образцов медленно охлаждали с печью (образец А), а второй подвергали быстрой закалке в жидким азотом (образец Б). При этом образец А вновь дал прогиб, а образец Б оказался в рамке выпрямленным. Образец А показал один большой период  $425 \text{ \AA}$ , а в образце Б наблюдали два периода  $465$  и  $160 \text{ \AA}$ , которые, по сказанному выше, не являются двумя порядками дифракции на одном периоде (рис. 6). По-видимому, при медленном охлаждении дефектные области между кристаллитами в блоках (рис. 5) становятся высокоупорядоченными (возможно, что в них происходит кристаллизация). Это обуславливает появление только одного межблочного большого периода  $D_1$ . При закалке процесс упорядочения в некоторых дефектных участ-

ках внутри блоков не успевает пройти, что вызывает появление второго максимума  $D_2 = 160 \text{ \AA}$ . Наличие блоков, состоящих из кристаллитов, согласуется также с тем фактом, что при появлении второго максимума ( $D_2 = 160 \text{ \AA}$ ) интенсивность первого максимума ( $D_1 = 465 \text{ \AA}$ ) несколько падает. Так как размеры кристаллитов в направлении цепи  $L_{002}$  в образцах А и Б равны 180 и 150  $\text{\AA}$  соответственно, то можно считать, что в этом эксперименте, так же как и в опытах по отжигу с давлением, большой период 160  $\text{\AA}$  соответствует величине складки, а период 465  $\text{\AA}$  является межблочным. Как мы уже отмечали, длина ориентированной пленки ПП увеличивается при охлаждении после отжига. В последующих циклах термообработки длина образца изменяется обратимо: при нагреве пленки длина образца сокращается до исходной (образец натянут в рамке), при охлаждении — увеличивается (прогиб образца). Очевидно, что при нагреве образца до 167° происходит разупорядочение (или плавление) в дефектных областях, что сопровождается увеличением конформационного набора цепей в этих областях. Последнее обстоятельство обусловливает сокращение образца вдоль направления ориентации. При охлаждении, наоборот, порядок в расположении молекул в дефектных областях возрастает (возможно, что в этих областях имеет место направленная кристаллизация), цепи приобретают выпрямленную в направлении оси ориентации форму, что вызывает увеличение длины образца. Процессы разупорядочения при нагревании и упорядочения при охлаждении имеют место и в кристаллитах, однако, здесь они выражены менее резко, чем в дефектных областях.

Таким образом, из рассмотренного экспериментального материала следует, что при анализе большого периода в ориентированных полимерах необходимо учитывать статистический характер этого структурного параметра. Иначе говоря, величина большого периода определяется не каким-то одним параметром структуры, например размером складки цепи (как в полимерных монокристаллах), а в общем случае флюктуациями электронной плотности. Если плотность дефектных межкристаллитных участков близка к плотности кристаллитов, большой период может включать несколько кристаллитов (или несколько сегментов складчатых цепей), расположенных вдоль оси ориентации, и, следовательно, несколько дефектных кристаллитоподобных областей. К аналогичному заключению пришли авторы работы [26] при изучении влияния кратности вытягивания линейного полиэтилена на структуру ориентированных образцов.

Мы предполагали, что при деформации пластина раскалывается в среднем на три части. Однако ясно, что раскол пластины может произойти на большее число частей. В этом случае при высокой плотности межкристаллитных участков появляется набор больших периодов, превышающих по величине наблюдаемые нами периоды 440—480  $\text{\AA}$ . Вероятно, по этой причине возникает диффузный фон со стороны меньших углов по отношению к дифракционному максимуму (рис. 4).

Выражаем искреннюю благодарность Р. А. Сазоновой за определение плотности образцов и Н. А. Правиковой за помощь в измерении молекулярных весов ПП эбуллиоскопическим методом.

## Выводы

1. Изучено влияние давления 8000  $\text{kG/cm}^2$  на структуру ориентированной пленки полипропилена (ПП) в широком диапазоне температур.
2. Предполагается, что в области температур 250—285° имеет место кристаллизация дефектных межкристаллитных участков.
3. Деструкция ориентированных пленок ПП при отжиге под давлением проходит в узком интервале температур 300—325° прежде всего по дефектным межкристаллитным участкам полимера.
4. При 315° получены образцы ПП, дающие два малоугловых меридиональных максимума, не являющихся двумя порядками дифракции на одном и том же периоде.

5. Аналогичный характер изменения рентгеновской дифракционной картины обнаружен также после термообработки ориентированных пленок ПП при атмосферном давлении.

6. Предложена схема строения ориентированного ПП, объясняющая образование двух больших периодов.

7. После термообработки при  $325^\circ$  под давлением возникает в основном триклиническая модификация ПП.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
25 XII 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., A2, 3697, 1964.
2. P. H. Geil, F. R. Anderson, B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., A2, 3707, 1964.
3. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 128, 127, 1959.
4. Ю. В. Овчинников, К. С. Минскер, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., 2, 306, 1960.
5. Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, Высокомолек. соед., 3, 1396, 1961.
6. Р. А. Балтенас, Л. А. Игонин, Докл. АН СССР, 156, 634, 1964.
7. Р. А. Балтенас, Л. А. Игонин, Докл. АН СССР, 163, 917, 634, 1965.
8. Р. А. Балтенас, Е. Сакаусканс, Л. А. Игонин, Докл. АН СССР, 167, 121, 1966.
9. А. В. Ермолина, Л. А. Зезина, Л. А. Игонин, Механика полимеров, 1968, 200.
10. Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., A10, 2713, 1968.
11. В. И. Просвирин, Ю. М. Молчанов, Механика полимеров, 1968, 579.
12. J. A. Sauert, K. D. Rae, J. Appl. Phys., 39, 4959, 1968.
13. G. Natta, M. Peraldo, P. Corradini, Rend Accad. Naz. Lincei, 26, 14, 1959.
14. M. Compostella, A. Coen, F. Bertinotti, Angew. Chemie, 74, 618, 1962.
15. G. Natta, P. Corradini, M. Cesari, Rend. Accad. Naz. Lincei, 21, 24, 1956.
16. И. Н. Поландов, Б. А. Струков, В. П. Мылов, Физика твердого тела, 9, 1477, 1967.
17. Д. М. Хейкер, Л. А. Фейгин, Н. И. Яковлев, Кристаллография, 10, 447, 1965.
18. Amano, Toschihiko, Kolloid-Z. und Z. für Polymer, 206, 97, 1965.
19. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 353, 1967.
20. E. J. Addink, J. Beintema, Polymer, 2, 185, 1961.
21. З. Менчик, Химия и технол. полимеров, 1961, № 6, 3.
22. A. Turner-Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, Makromolek. Chem., 75, 134, 1964.
23. M. Kojima, J. Polymer Sci., A2, 1255, 1968.
24. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 406, 1964.
25. H. D. Keith, F. J. Padden, N. M. Walter, H. W. Wyckoff, J. Appl. Phys., 30, 1485, 1959.
26. A. Peterlin, R. Corneliusen, J. Polymer, Sci., A2, 1273, 1968.

#### THE INFLUENCE OF HEAT TREATMENT UNDER PRESSURE ON THE STRUCTURE OF ORIENTED POLYPROPYLENE

Yu. A. Zubov, M. B. Konstantinopolskaya, V. I. Selikhova,  
A. P. Korobko, V. A. Sokolsky, A. S. Trifonov, A. V. Kryukov,

V. A. Kargin

#### Summary

The influence of pressure ( $8000 \text{ kG/cm}^2$ ) on the structure of oriented polypropylene (PP) films in a wide temperature range was studied. It was shown that external pressure on orientated PP films hinders melting (as in the case of unoriented films). It was suggested that the crystallization of intercrystallite regions containing defects takes place in the temperature range  $250$ – $285^\circ$ . Degradation of orientated PP films takes place mainly along the defects in intercrystallite regions of the polymer during annealing under pressure in the narrow temperature range ( $300$ – $325^\circ$ ). Samples of PP due to heat treatment under pressure have given two small angle diffraction maxima, which are not diffraction maxima of different order from one and the same period. A model of oriented PP structure was suggested, explaining both these maxima. Heat treatment of the same PP films at atmospheric pressure brings about similar changes in the diffraction pattern. A triclinic PP modification is formed after melting PP under pressure.