

УДК 539.3:541.64

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

*Г. П. Андрианова, А. В. Ефимов, Н. М. Стырикович,
П. В. Козлов*

Показано, что введение полиэтилсилоксановой жидкости в полипропилен приводит к изменению как механических свойств, так и механизма деформации сферолитных пленок полимера. При комнатной температуре удается достигнуть удлинений порядка 300% без существенной молекулярной ориентации. Предложен метод обобщения данных по температурной зависимости условий перехода в шейку от концентрации вводимой жидкости.

Одним из наиболее широко используемых в технологии полимерных материалов способов воздействия на их физико-механические свойства является их совмещение с низкомолекулярными компонентами, называемое в самом общем смысле пластификацией. Обычным подходом к объяснению наблюдаемых при этом эффектов являются представления о возрастании свободного объема системы при молекулярном совмещении полимера с пластификатором. Этот механизм, очевидно, может играть роль при достаточно большом содержании пластификатора в системе. Между тем, существование устойчивых надмолекулярных структур в пределах как аморфного, так и кристаллического состояний полимеров, сохраняющих свою целостность при механическом воздействии и способных перемещаться по границам раздела между ними, определяет специфическую роль этих границ в механическом поведении полимера. Это дает возможность, воздействуя только на межструктурные области, регулировать макроскопические свойства материала, вводя в полимер очень малые количества веществ, которые избирательно концентрируются на границах надмолекулярных образований, выступая в роли структурных пластификаторов [1, 2]. Использование структурных пластификаторов оказалось весьма эффективным для аморфных полимеров; оно приводит к таким следствиям, как аномально резкое снижение температуры стеклования [1–3], изменение утомляемости каучуков и резин [4], резкое снижение вязкости расплавов полимеров [3, 5, 6] и т. п.

Развитие надмолекулярной упорядоченности еще более характерно для кристаллизующихся полимеров, причем вследствие широкого различия размеров структурных элементов, их поведения при деформировании и возможности варьирования механизма деформации в зависимости от температуры [7, 8], роль концентрации низкомолекулярных пластифицирующих добавок в различных температурных областях должна быть различной. Исследование вопросов, относящихся к этому кругу явлений, составило содержание данной работы.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования был выбран изотактический полипропилен (ПП) марки «Моплен» с $M=2 \cdot 10^5$ и т. пл. 170°. Низкомолекулярным веществом для исследования его влияния на механические свойства ПП служила полиэтилсилокса-

новая жидкость № 5 (ПЭС-5) (ГОСТ 13004-67), смачивающая, но не растворяющая полимер вплоть до его температуры плавления.

Образцы для структурных и механических исследований получали прессованием в виде пленок толщиной 100–200 мкм. В зависимости от требований к структуре получаемых образцов, их готовили в различных термических режимах, и при этом удавалось получать образцы сферолитной структуры различных размеров и типов. Для целей данной работы наибольшее значение имели образцы «среднесферолитной» структуры (размер сферолитов ~80–150 мкм), которые получали по следующей методике: полимер плавили в пресс-форме в течение 30 мин. при 200° и затем охлаждали со скоростью 1,5 град/мин до комнатной температуры.

Исследование механических свойств образцов пластифицированного ПП проводили на динамометре типа «Поляни» с усовершенствованной схемой измерения усилий. Испытания проводили в большинстве случаев при скорости растяжения, равной 4 мм/мин, на образцах, приготовленных в виде двухсторонних лопаток с длиной рабочей части 10 и шириной 5 мм.

Образцы во время испытаний термостатировали на воздухе или в жидкой среде в интервале температур –196°–155°; температура образца не отклонялась от заданной больше, чем на ±1°.

Рентгеноструктурные исследования проводили на универсальной рентгеновской установке УРС-60 с CuK_α -излучением с использованием никелевого фильтра; оптические – на поляризационном микроскопе МИН-8 в поляризованном свете. Температуры плавления образцов определяли по исчезновению двулучепреломления.

Результаты и их обсуждение

Надмолекулярная структура полимера, оказывающая существенное влияние на механические свойства материала, может определенным образом изменяться при кристаллизации полимера в присутствии уже небольших количеств низкомолекулярных веществ, вводимых в полимер через раствор или расплав [9]. Поэтому при таком способе введения добавки часто не удается разделить пластифицирующее действие остаточного растворителя и влияние модификации надмолекулярной структуры полимера, являющееся следствием введения добавки, на механические свойства полимерных материалов. Поэтому в данной работе была предпринята попытка исключения эффекта модифицирующего действия остаточного растворителя на структуру полимера путем введения добавки в уже сформованные пленки, характеризующиеся определенным надмолекулярным строением – размерами сферолитов ~80–150 мкм. Для этого пленки полимера выдерживали в течение различного времени в ПЭС-5.

Было обнаружено, что длительное (до 1 месяца) выдерживание пленок ПП в ПЭС-5 при низких температурах (от комнатной до 60°) не сопровождалось проникновением жидкости в полимер. Поэтому для введения ПЭС-5 в ПП пленки выдерживали в указанной среде при повышенных температурах (80, 140 и 160°). Обычно время выдерживания в среде составляло 6 час., хотя достижение предельной возможной концентрации при данной температуре имело место уже после значительно менее длительного контакта полимера со средой.

Количество введенной ПЭС-5 при 80° составляло 3,7–3,8 вес.%; 140° – 6–7% и 160° – 22–24%. Извлеченные из среды пленки высушивали с помощью фильтровальной бумаги. Микроскопическое исследование пленок ПП, выдержаных в среде ПЭС-5, показало, что морфология и размеры сферолитных структур остаются неизменными. На рис. 1 представлены рентгенограммы исходного (а) и выдержанного при 160° в среде ПЭС-5, содержащего 22% ПЭС-5, образцов (б). Видно, что картина рассеяния практически не изменяется, хотя в отдельных случаях при введении жидкости при высоких температурах удается наблюдать появление небольшого количества а-текстуры, что не имеет принципиального значения для целей настоящей работы. При этом не изменяется и кристалличность ПП, определенная рентгеновским методом. Температуры плавления образцов ПП, определенные по исчезновению двулучепреломления, во всех случаях составляли 170–172°, что свидетельствует об отсутствии совместимости полимера и вводимой ПЭС-5.

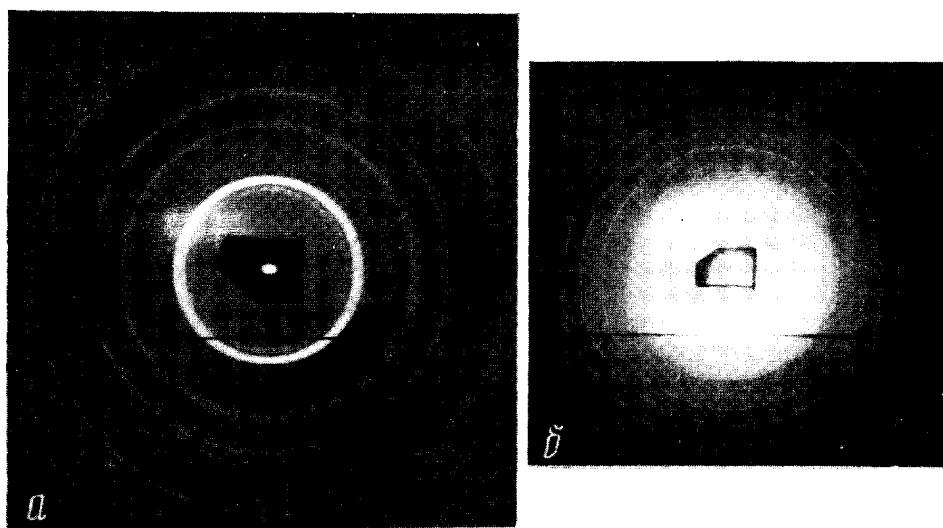


Рис. 6. Рентгенограммы гексагонального ПОМ (а) и ПОМ, полученного в 15%-ном полимеризате ММА (б)

К статье Г. П. Андриановой и др.

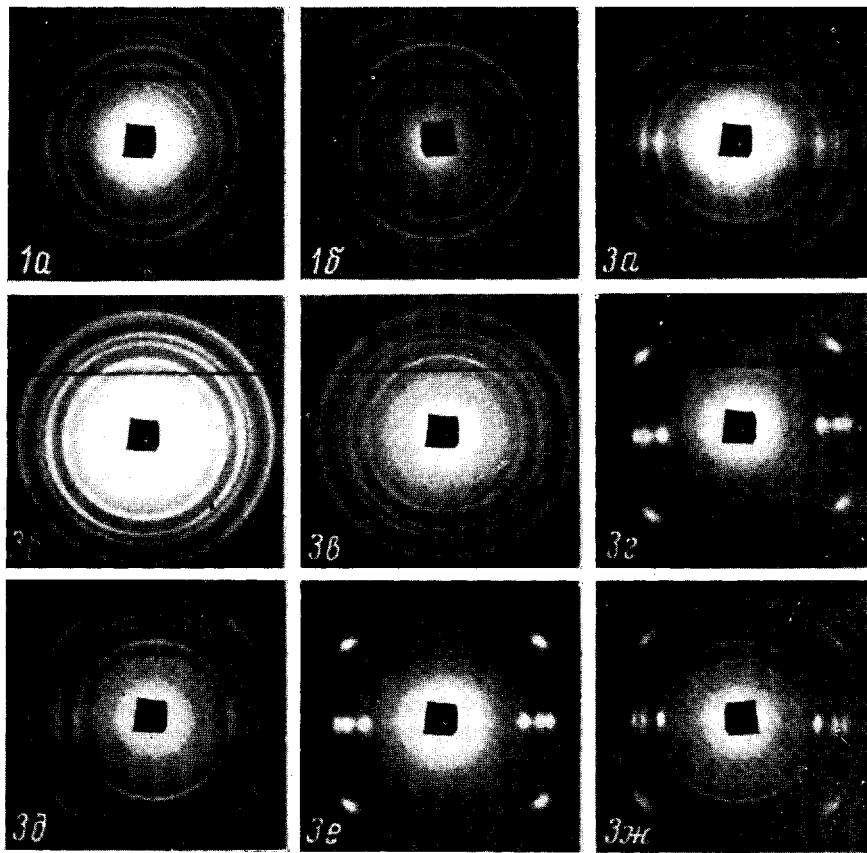


Рис. 1. Рентгенограммы исходных образцов ПП без добавки (а) и с добавкой 22% ПЭС (б)

Рис. 3. Рентгенограммы образцов ПП, растянутых при 20 (а-в); 90 (г, д) и 140° (е, ж) на 100 (а, б) и 300% (в-ж). Содержание ПЭС-5 в пленках 0 (а, г, е) и 22% (б, в, д, ж)

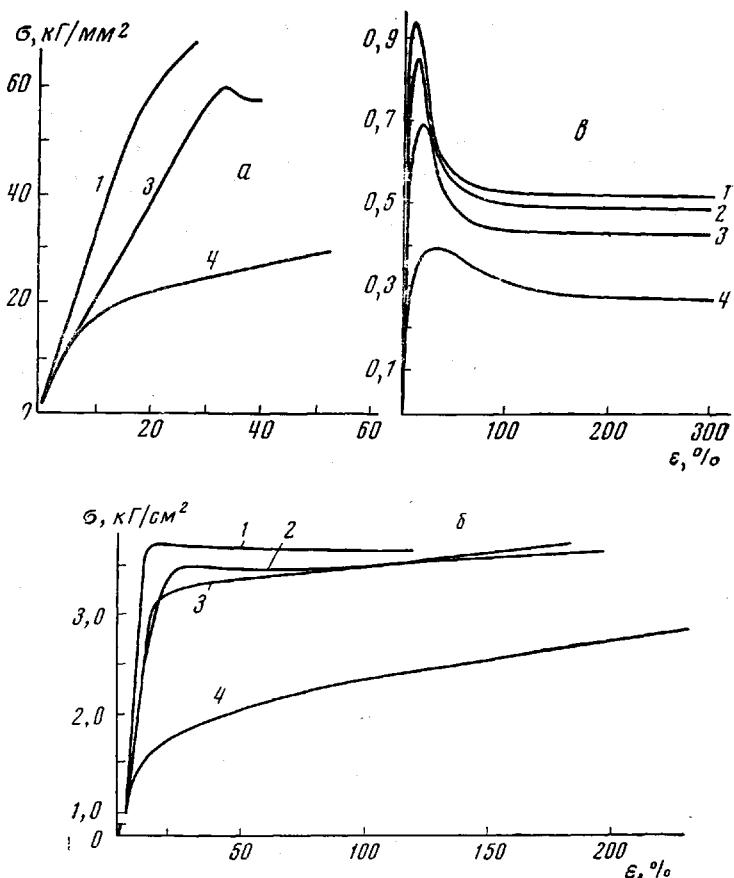


Рис. 2. Зависимость σ от ε для образцов ПП с содержанием ПЭС-5 при растяжении при -50° (а, б) и 140° (в) на воздухе (а, в), в среде ацетона с сухим льдом (б)

Содержание ПЭС-5 в пленке, %: 1 — 0; 2 — 3,8; 3 — 6,4; 4 — 24 (а, в) и 22,5 (в)

Механические испытания образцов ПП проводили в интервале температур -60 — 140° . Для образцов с различным содержанием ПЭС-5 сравнивали зависимости напряжения от относительной деформации. На рис. 2, а приведены такие зависимости для -50° . Деформировали в парах азота. Видно, что образцы, не содержащие добавки, разрушаются при относительно небольших деформациях без образования шейки. У образца, содержащего 6,4% ПЭС-5, уже можно обнаружить начало возникновения шейки. Для образцов, содержащих 24% ПЭС-5, наблюдается весьма своеобразная зависимость напряжения σ от относительной деформации ε . В этом случае образуется шейка, и на зависимости $\sigma(\varepsilon)$ появляется резкий перегиб.

Характер деформации в области низких температур небезразличен к природе окружающей среды. Так, если деформирование осуществляется в интервале температур 0 — 50° в парах азота, то разрывные удлинения составляют 30—40%, и возникновение шейки имеет место при -10° ; образцы, деформированные в среде жидкого ацетона, дают значительно большие разрывные удлинения и деформируются с образованием шейки во всей области температур (ср. рис. 2, а и б).

При деформировании пленок ПП в среде ацетона с сухим льдом при -50° введение 3,8 и 6,4% ПЭС-5 лишь незначительно снижает напряжение образования шейки, хотя разрывные удлинения при этом возрастают

довольно значительно (рис. 2, б). Введение 24% ПЭС-5 оказывается на всей деформационной кривой и существенно снижает напряжение образования шейки данного образца. Разрывные удлинения в этом случае возрастают до 300%.

Следует отметить, что деформация как исходных, так и пластифицированных образцов ПП в области низких температур вплоть до 300% является обратимой: размеры образцов полностью восстанавливаются при комнатной температуре в течение 1—2 мин. При этом восстанавливается и исходная сферолитная структура образцов.

Деформирование образцов ПП со среднесферолитной структурой (классификация по [8]), не содержащих ПЭС-5, в области комнатных температур характеризуется скачкообразным переходом материала в шейку.

При этом разрыв образца происходит, как правило, на втором участке кривой напряжение — деформация, что вообще характерно для образцов ПП со среднесферолитной структурой, но введение уже 3,7% ПЭС-5 позволяет достигнуть и третьего участка деформационной кривой, при этом разрывные удлинения образцов достигают 500%, в то время как исходный образец разрушается при 200%, образец с 6,4% ПЭС-5 при 350% и с 24% — при ~300%. Как видно в области комнатных температур, наиболее эффективным в отношении влияния на деформационные свойства образцов оказывается введение небольших количеств ПЭС-5. Аналогичная картина наблюдается и при 50°.

При дальнейшем повышении температуры меняется форма деформационной кривой, а именно: появляется максимум напряжений, который выражен тем резче, чем выше температура, причем влияние концентрации ПЭС-5 на величину напряжения перехода в шейку σ_m монотонно (см., например, рис. 2, в, относящийся к деформированию пленки при 140°). Напряжение σ_m определяли либо как максимум деформационной кривой, либо как точку перегиба последней, если четко выраженный максимум отсутствовал. Ошибка определения не превышала $\pm 5\%$.

Пластификация приводит к изменению картины структурных превращений кристаллитов, обнаруживаемых рентгеноструктурными методами. Дифрактограммы получали с образцов, находящихся в растянутом состоянии. На рис. 3 сопоставлены рентгенограммы образцов, растянутых на 100% при 20°. Видно, что образцы ПП, не содержащие ПЭС-5, дают текстуру (а), в то время как растянутые образцы с высоким содержанием ПЭС-5 (22%) — рентгенограмму практически изотропного ПП (б). Образцы с содержанием ПЭС-5 3,8 и 6,4% проявляют слабую ориентацию молекулярных цепей. Еще более развитой является дифрактограмма, полученная с образца с 22% ПЭС-5, деформированного при комнатной температуре на 300% (рис. 3, в), которая обнаруживает лишь очень слабую молекулярную ориентацию при столь высоких деформациях.

Повышение температуры растяжения образцов с различным содержанием ПЭС-5 приводит к возрастающей ориентации молекулярных цепей вдоль оси растяжения, хотя и всегда меньшей, чем для образцов без низкомолекулярной добавки. Это наглядно видно из рис. 3, г—ж, где сопоставлены рентгенограммы образцов, растянутых до 300% при 90° (г, д) и 140° (е, ж), причем пара рентгенограмм (г, е) относится к исходным образцам, а пара (д, ж) — к образцам, содержащим 22% ПЭС-5.

Таким образом, деформирование полимера с высоким содержанием ПЭС-5 (до 24%) происходит без заметной молекулярной ориентации вплоть до очень значительных удлинений, аналогично тому, как это имеет место при низкотемпературной деформации ПП [8], осуществляющейся на надмолекулярном уровне путем перемещения относительно крупных структурных блоков. Введение низкомолекулярной жидкости способствует сохранению этого механизма деформации и при более высоких температурах, что выражается в заметном снижении степени молекулярной ориентации.

Интересно отметить также, что эффективность действия ПЭС-5 в ука-

занном смысле усиливается при понижении скорости деформирования (сравнивалось поведение образцов при скорости растяжения 0,4, 4 и 40 мм/мин).

Введение пластификаторов в полимеры является обычным способом изменения их релаксационных свойств при данной температуре, что эквивалентно изменению физического состояния полимера и может рассматриваться как аналог изменения температуры. Эффективность действия неполярного пластификатора определяется в первую очередь его объемной долей, что было установлено Каргиним и Малинским [10]. Однако в последнее время [1, 2] установлено, что эффективность влияния пластификатора на механические свойства полимера может быть существенно большей, если при данном выборе пары полимер — низкомолекулярный компонент (пластификатор) последний играет роль межструктурной смазки, облегчая движение по границам структурных образований.

Полученные в данной работе экспериментальные факты следует рассмотреть прежде всего по аналогии влияния вводимой добавки и изменения температуры на механические свойства и характер деформирования полимера. Из работ [7, 8] известно, что в зависимости от температурно-скоростного режима деформирования могут осуществляться различные механизмы структурных превращений в ПП. Для низких температур характерен надмолекулярный механизм, осуществляемый путем перемещения достаточно крупных структур блоков без ориентации на молекулярном уровне. Напротив, в области высоких температур, близких к температуре плавления полимера, доминирующую роль играют молекулярные процессы превращения от изотропной к ориентированной структуре материала, сопровождающиеся ярко выраженной ориентацией молекулярных цепей в направлении растяжения. В области промежуточных температур накладываются оба крайних процесса с доминирующим влиянием одного из них в зависимости от надмолекулярной структуры образца и удаления от крайних температурных режимов.

Сопоставим теперь с этой схематической картиной наблюдаемые явления при растяжении ПП с различным содержанием ПЭС-5. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что при растяжении в области комнатных температур образцов ПП, содержащих 22–24 % ПЭС-5, до удлинений порядка 300 % практически полностью отсутствует рентгеновская ориентация. Это явление совершенно аналогично наблюдаемому для низкотемпературной деформации кристаллического ПП, что позволяет распространить механизм низкотемпературной деформации, осуществляющийся на надмолекулярном уровне, и в область комнатных температур. Обычная пластификация по механизму действия должна была бы привести к эффектам, аналогичным не понижению, а возрастанию температуры. Тогда следует предположить, что используемая нами ПЭС-5 является по своему механизму действия межструктурной добавкой, причем здесь явление структурной пластификации сближается с известным эффектом антипластификации в твердых полимерах. Этот качественный вывод согласуется и с количественными наблюдениями, поскольку изменение деформационной кривой, отвечающее снижению температуры на 30–40° (что отвечает переходу к механизму низкотемпературной деформации), достигается при комнатной температуре с использованием всего ~3 % ПЭС-5. Такие сильные эффекты при малом содержании низкомолекулярных добавок характерны для механизма структурной пластификации.

Сопоставление влияния пластификации и температуры на свойства ПП может быть распространено и в область более высоких температур, или более высоких степеней удлинений (до 300 %), когда ориентация оказывается существенно меньше (или вообще отсутствует), чем это имеет место при деформации исходного полимера.

Другим обнаруженным фактом является влияние температуры на характер изменения напряжения, отвечающего переходу в шейку. Наиболее

интересным здесь является факт резкого изменения σ_m в зависимости от концентрации ПЭС-5. Соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 4, б, где показана зависимость относительного снижения σ_m от содержания ПЭС-5 при различных температурах и аналогичные по смыслу данные, но когда снижение σ_m является следствием повышения температуры (рис. 4, а). По оси ординат на этом рисунке отложена величина $(\sigma_{m,0} - \sigma_m)/\sigma_{m,0}$, где $\sigma_{m,0}$ — напряжение перехода в шейку для полимера, не содержащего ПЭС-5. Достоверность построения кривых, очевидно, мала в области низких значений аргумента, где величины $\sigma_{m,0}$ и σ_m сравнимы между собой, но становится вполне приемлемой для значений аргумента,

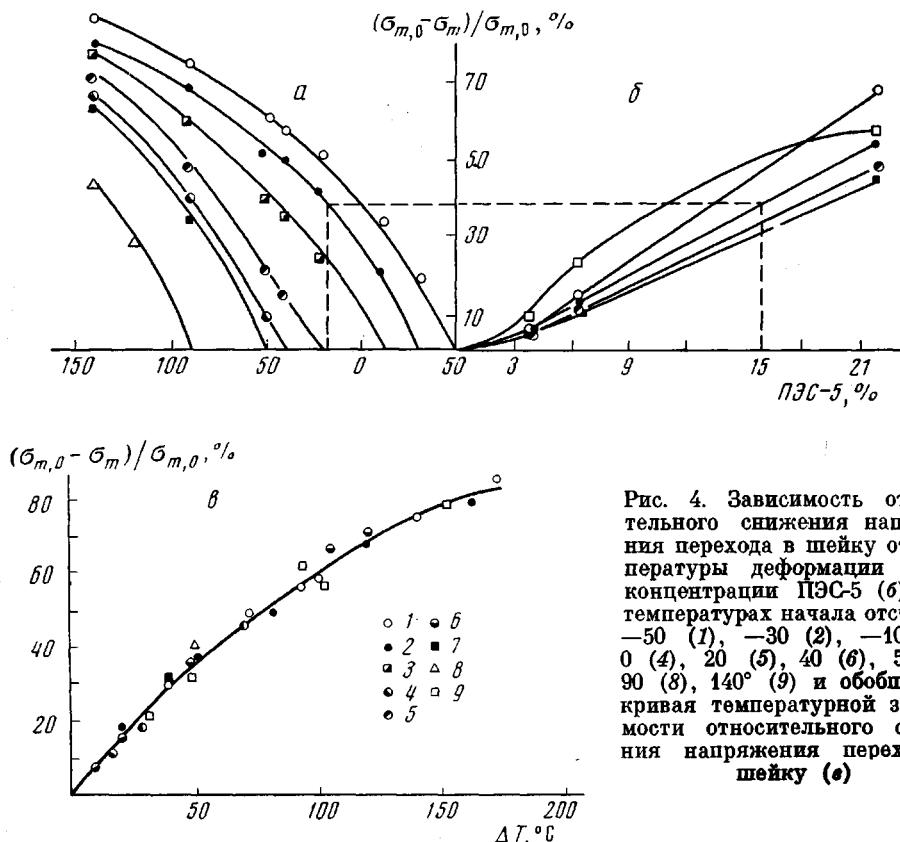


Рис. 4. Зависимость относительного снижения напряжения перехода в шейку от температуры деформации (α) и концентрации ПЭС-5 (β) при температурах начала отсчета — 50 (1), -30 (2), -10 (3), 0 (4), 20 (5), 40 (6), 50 (7), 90 (8), 140° (9) и обобщенная кривая температурной зависимости относительного снижения напряжения перехода в шейку (γ)

больших ~10–15 %. Интересно отметить, что эффект изменения σ_m в системах ПП — ПЭС-5 с температурой носит экстремальный характер, поскольку при приближении к температуре плавления эффективность пластификации вновь повышается.

При построении кривых, приведенных на рис. 4, а, значения $\sigma_{m,0}$ выбирались при серии различных температур начала отсчета, которые представляют собой на этом рисунке точки начала кривых на оси абсцисс.

Тот факт, что на рис. 4, а, б рассматривается влияние двух различных факторов на одну и ту же величину, позволяет обобщить полученные экспериментальные данные, представив их в форме своеобразной температурно-концентрационной суперпозиции. Методика такого обобщения основана на установлении количественной аналогии между влиянием введения низкомолекулярной добавки и изменением температуры, как это показано на рис. 4, а, б пунктиром. Исходная точка на правой части графика рис. 4, б относится к определенной температуре и заданному содержанию добавки. Горизонтальная пунктирная линия сносит эту точку на зависимость

$(\sigma_{m,0} - \sigma_m)/\sigma_{m,0}$ от температуры, отвечающую выбранной температуре эксперимента. Пунктирная линия в левой части рис. 4, а показывает, какой более высокой температуре, чем температура эксперимента, эквивалентно по механическим свойствам состояние композиции выбранного состава.

При рассмотрении данных рис. 4, а обращает на себя внимание параллельность (с учетом указанных оценок достоверности определения ординат) зависимостей $(\sigma_{m,0} - \sigma_m)/\sigma_{m,0}$ от температуры, что позволяет обобщить эти результаты параллельным сдвигом вдоль оси абсцисс на величину температуры начала отсчета. Результаты соответствующей обработки экспериментальных данных представлены на рис. 4, в, где по оси абсцисс отложена разность температур ΔT — данная температура за вычетом минимальной исследуемой температуры (-50°). Очевидно, что все точки могут быть описаны единой зависимостью (рис. 4, в). Тогда определение температуры, при которой достигается физическое состояние полимера, эквивалентное пластифицированной системе с выбранным содержанием низкомолекулярной добавки, должно проводиться способом, аналогичным описанному для рис. 4, а, б, но последняя вертикальная линия даст не абсолютное значение температуры, а лишь «прибавку» температуры — ΔT .

Таким образом, введение ПЭС-5 в ПП приводит к облегчению перемещения структурных элементов при растяжении полимера — к снижению напряжения σ_m . В этом смысле эффект действия добавки аналогичен повышению температуры и типичен как «нормальное» проявление пластификации. Однако существенная и другая сторона влияния низкомолекулярной добавки, введенной в полимер. Облегчение перемещения структурных элементов приводит к тому, что большие деформации становятся возможными без ориентации молекулярных цепей при температурах, когда в отсутствие смазок в деформацию вовлекались все уровни структурной организации, при этом действие добавок оказывается эквивалентным переходу к механизму низкотемпературных деформаций ПП, осуществляемому на надмолекулярном уровне, т. е. здесь имеет место эффект типа «антипластификации».

Таким образом, низкомолекулярные добавки в полимерах могут играть двойную роль — снижать уровень напряжений, необходимых для осуществления больших деформаций, и изменять структурный механизм таких деформаций.

В заключение работы дадим некоторые оценки характерных размеров структурных элементов, вовлекаемых в процесс деформации. Согласно [8], природа обратимости низкотемпературной деформации может быть связана с эффектом образования новой поверхности, что требует осуществления структурных процессов на уровне размеров порядка 100 Å. Тогда малые количества пластификатора (порядка долей или нескольких процентов) не могут повлиять на деформационные свойства материала, поскольку их не хватит, чтобы сколько-нибудь эффективно покрыть всю поверхность структурных элементов. На это требуется [11] порядка 20% пластификатора. Из рис. 2 следует, что это в точности соответствует наблюдаемым фактам. При повышенных температурах, напротив, эффективными становятся малые концентрации, что отвечает изменению механизма деформации. В предельном случае расплава, когда эффективны содержания добавок порядка долей процента [2, 6], характерный размер структурных элементов, согласно [11], должен составлять несколько микрон. Последняя оценка хорошо согласуется с размером «единиц течения» [12], или «клластеров», которые в силу тех или иных причин ведут себя как единое целое в процессах течения расплавов полимеров.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт нефтехимического синтеза
АН СССР им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
10 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
2. Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., А13, 266, 1971.
3. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. А娴ьева, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
4. Е. В. Резцова, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, П. Ф. Баденков, Докл. АН СССР, 187, 1343, 1969.
5. М. А. Натов, Е. Джагарова, Высокомолек. соед., 8, 1846, 1966; Пласт. массы, 1967, № 4, 15.
6. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 183, 587, 1968; Высокомолек. соед., А13, 1564, 1971.
7. Г. Г. Кардаш, Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 166, 1155, 1966.
8. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., А9, 267, 1967.
9. Т. И. Соголова, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 232.
10. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 73, 967, 1950.
11. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971, стр. 354.
12. W. E. Wolstenholm, M. Mooney, J. Appl. Phys., 25, 1098, 1954; M. Mooney, Rubber Chem. Technol., 37, 503, 1964.