

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1979

УДК 541.64 : 539 (2+3) : 547.538.141

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА СО СТИРОЛОМ

Стырикович Н. М., Кечекьян А. С., Миронов Н. А.,
Никольский В. Г.

Исследованы прочностные и деформационные свойства сополимеров, полученных путем пострадиационной прививки стирола к пленкам изотактического полипропилена со «смектической» и со сферолитной структурами. Показано, что наблюдаемое в результате прививки увеличение прочности полимерного материала и падение его эластичности существенно зависят от надмолекулярной структуры исходной полимерной пленки. При прививке на пленки «смектической» структуры механические свойства привитой системы изменялись с увеличением весовой доли привитого компонента практически аддитивно. Для привитых сферолитных образцов величины прочности и эластичности оказались значительно ниже соответствующих аддитивных величин.

В работах [1, 2] нами было показано, что исходная надмолекулярная структура изотропных пленок полиолефинов (полиэтилена и полипропилена) оказывает существенное влияние на кинетику образования и гибели радикалов в облученных полиолефинах, а также на выход пострадиационной прививки к ним различных мономеров. Закономерным в этой связи представляется вопрос о соотношении между структурными параметрами исходной полиолефиновой матрицы и свойствами (в том числе, механическими) образующегося на ее основе привитого сополимера. К настоящему времени опубликовано значительное число работ, в которых рассматриваются механические свойства привитых изотропных полиолефиновых материалов [3—7]. К сожалению, в литературе до сих пор отсутствует однозначное мнение о характере изменения механических свойств исходного полимера в результате прививки, а также о факторах, предопределяющих эти изменения. Целью настоящей работы явилось выяснение вопроса о влиянии надмолекулярной структуры полипропилена (ПП) на прочностные и деформационные характеристики его привитых сополимеров со стиролом.

В работе использовали изотактический ПП марок «Moplen» ($M_w=2 \cdot 10^5$, $T_{ff}^{\circ}=170^{\circ}$) (Итальянской фирмы «Montekattini») и «E101D» (Японской фирмы «UBE Industrial») и мономер — стирол, очищенный двойной перегонкой под вакуумом.

Исходные образцы ПП получали из расплава в виде пленок толщиной от 40 до 110 $\mu\text{м}$ либо со сферолитной, либо с несферолитной «смектической» структурой по методикам, описанным в работе [2], где приведены структурные параметры образцов. У образцов ПП «Moplen» размер сферолитов составлял 80—150 $\mu\text{м}$, у образцов ПП «E101D» — 5—10 $\mu\text{м}$. Все пленки перед облучением отжигали в вакууме при температуре $160\pm0,2^{\circ}$ в течение 5 час.

Облучение пленок ПП проводили в вакууме при -196° γ -лучами Co^{60} в интервале доз от 1 до 2 Mrad ; мощность дозы 1,5 $\text{Mrad}/\text{час}$.

Прививку стирола осуществляли при 20° методом постэффекта в атмосфере насыщенных паров мономера. Методика прививки описана в работе [8]. Путем варьирования дозы облучения и времени прививки получали пленки, содержащие от 0 до 90 вес. % ПС от общего веса привитого образца.

Характер распределения привитого компонента по объему полимерной матрицы контролировали по оптической однородности срезов привитых пленок, контрастиро-

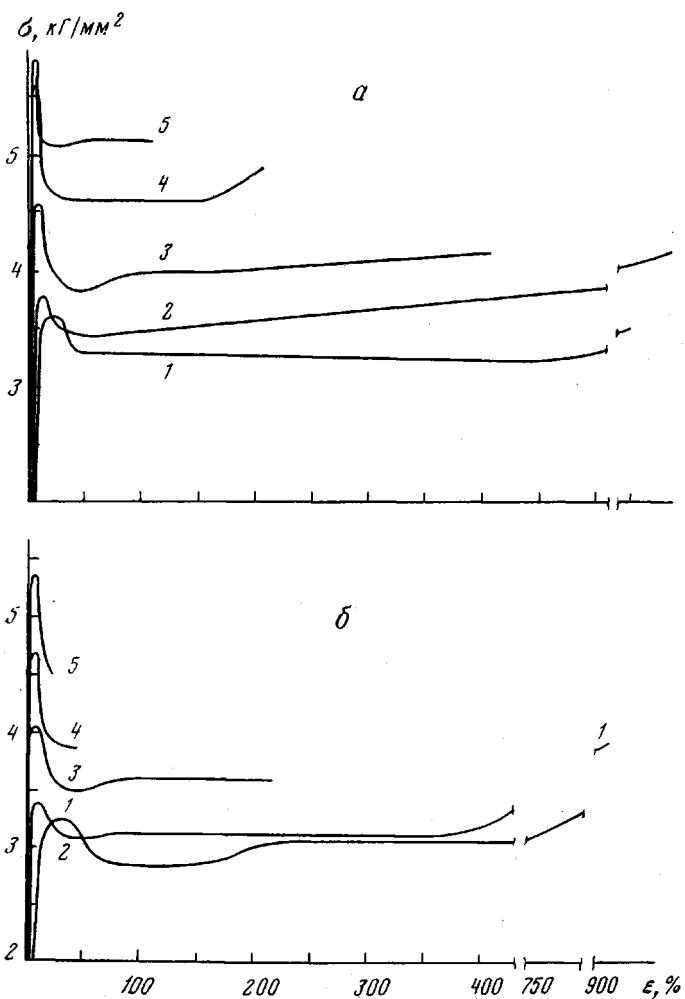


Рис. 1. Зависимости удельного напряжения σ от относительной деформации ϵ для привитых «смектических» (а) и сферолитных (б) образцов ПП «Е101Д»

Количество привитого стирола, отнесенное к исходной массе образца в процентах, составляло: а — 0 (1); 12,4 (2); 70 (3); 268 (4); 636 (5); б — 0 (1); 6,3 (2); 63 (3); 268 (4); 533 (5)

ванных красителем, окрашивающим только привитой полимер [9]. Наблюдения проводили на микроскопе МИМ-7 в проходящем свете. Микроскопические исследования показали, что привитые образцы были оптически однородны по толщине, т. е. привитой полимер достаточно равномерно распределен по объему матрицы.

Механические испытания проводили на динамометре типа «Поляния» в режиме одноосного растяжения при комнатной температуре. Образцы для испытаний выбрали в виде прямоугольных полосок шириной 3 мм и длиной 12–15 мм. Во всех случаях приведенные значения прочности и деформируемости усредняли не менее чем по пяти образцам. Скорость растяжения составляла 5,50 мм/мин.

На рис. 1 приведены наиболее типичные кривые растяжения привитых «смектических» и сферолитных образцов ПП «Е101Д» с различным содержанием привитого ПС. По оси абсцисс отложена относительная деформация ϵ , по оси ординат — напряжение σ , рассчитанное на начальное попечерное сечение образца. Сопоставление деформационных кривых показывает, что для обоих типов привитых образцов наблюдается общая закономерность: с увеличением количества ПС прочность привитой системы растет, а ее эластичность падает. При этом происходит постепенное возрастание жесткости материала, о чем свидетельствует увеличение угла

наклона кривой к оси абсцисс на первом «гуковском» участке деформационной кривой. Возрастание модуля упругости сопровождается также изменением характера деформационной кривой: максимум напряжения текучести становится все более резко выраженным и заметно сужается; одновременно происходит постепенное сужение второго участка кривой, отвечающего развитию шейки в образце (рис. 1, а). Последнее выражено тем сильнее, чем выше количество привитого полимера.

Несмотря на значительное снижение величин разрывных удлинений у привитых образцов по сравнению с исходными, они тем не менее сохраняют способность к заметной эластической деформации даже при сравнительно больших количествах привитого ПС. Так, например, при растяжении привитого образца «смектического» ПП, содержащего 268% ПС от веса исходной пленки (рис. 1, а, кривая 3), реализуются все три участка деформационной кривой, и разрывное удлинение при этом превышает 400%. Значительное падение деформируемости наблюдается только у тех образцов, содержание ПС в которых составляет 500% и более.

Изменения прочностных и деформационных свойств привитых систем в широком интервале концентраций представлены в обобщенном виде на рис. 2 и 3 как функции состава сополимера. Из сопоставления кривых рис. 2 следует, что при одном и том же процентном содержании ПС привитая система обладает различными прочностными характеристиками в зависимости от надмолекулярной структуры исходного ПП, причем эти различия сохраняются вплоть до содержания ПС 80—90 вес. % от общего веса привитого образца. Так, если для привитых сферолитных пленок ПП значения $\sigma_{\text{тек}}$ лежат ниже соответствующих аддитивных величин, то в случае привитого «смектического» ПП они в пределах разброса совпадают с аддитивными. Еще более заметное влияние оказывает исходная надмолекулярная

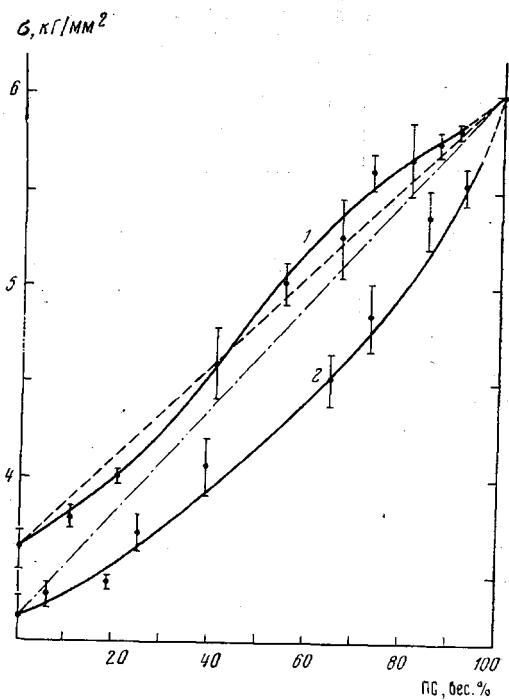


Рис. 2. Зависимость напряжения текучести от весовой доли ПС в образце для привитых образцов «смектического» (1) и сферолитного (2); ПП «E101D»; пунктир — линии аддитивности

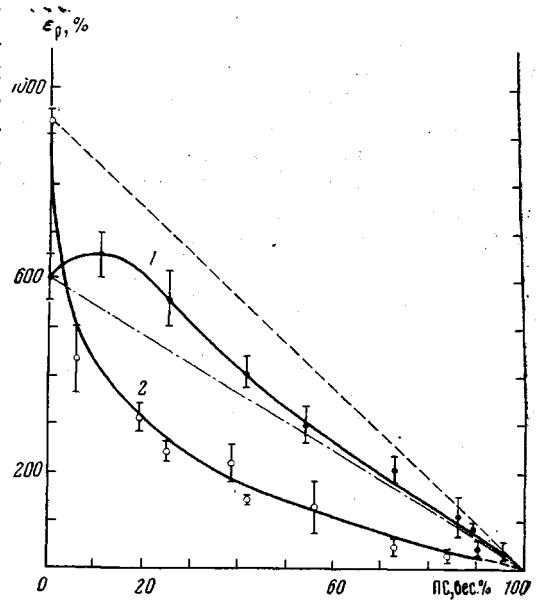


Рис. 3. Зависимость разрывного удлинения ε_0 от весовой доли ПС для привитых образцов «смектического» (1) и сферолитного (2) «E101D»; пунктир — линии аддитивности

Прочностные и деформационные свойства сферолитных образцов ПП «Moplen» с привитым стиролом в зависимости от количества ПС

Количество привитого ПС *, ΔP , %	Предел прочности σ , кГ/мм ²	Относительное удлинение при разрыве ε , %	Количество привитого ПС *, ΔP , %	Предел прочности σ , кГ/мм ²	Относительное удлинение при разрыве ε , %
Исходный ПП	3,5	400	270	4,2	4
6,8	3,2	5	328	2,5	3
20	3,9	25	380	5,3	10
44	3,8	5	410	4,5	5
92	3,9	5			

* Количество привитого ПС рассчитывали по формуле: $\Delta P = \frac{P - P_0}{P_0} \cdot 100\%$, где P — масса привитого образца, а P_0 — исходная масса образца ПП.

структурой ПП на деформационные характеристики привитых образцов. На рис. 3 приведены зависимости разрывных удлинений привитых образцов от весовой доли ПС. Из рисунка видно, что равные количества привитого компонента по-разному снижают деформируемость привитых образцов с различной исходной надмолекулярной структурой. В случае сферолитных привитых образцов (кривая 1) это снижение настолько велико, что вся кривая расположена значительно ниже линии аддитивности. Для «смектических» привитых образцов (кривая 2) того же весового состава снижение деформируемости выражено гораздо слабее, и значения разрывных удлинений практически во всем интервале составов лежат выше соответствующих аддитивных величин.

Рассмотрим теперь привитые сополимеры на основе ПП «Moplen». Деформационные кривые «смектических» привитых образцов этого полимера имеют качественно тот же характер, что и привитых образцов на основе ПП «E101D». В то же время прочностные и деформационные свойства сферолитных привитых образцов ПП «Moplen» (размер сферолитов 80–150 мкм) существенно отличаются от свойств рассмотренных выше привитых образцов мелкосферолитного ПП «E101D». Так, у привитых пленок ПП «Moplen» разрывные удлинения очень резко снижаются даже при сравнительно небольших количествах привитого ПС (таблица). Разрыв образца происходит уже на первом «гуковском» участке деформационной кривой. Для привитых пленок этого типа характерен сильный разброс величин разрывных напряжений, что затрудняет установление четкой зависимости между пределом прочности привитого материала и его составом. Из приведенных в таблице данных следует, что прочность привитого сополимера тем не менее возрастает по сравнению с исходным сферолитным ПП. Полученные результаты свидетельствуют о том, что размер сферолита оказывает значительное влияние на механические свойства привитого сополимера.

Изложенные экспериментальные факты, по нашему мнению, могут быть объяснены тем, что в процессе достаточно равномерной по объему прививки образуется объемно-напряженная система, состоящая из кристаллитов ПП, напряженных межкристаллитных связей и химически связанных с ПП жестких цепей привитого ПС, заполняющих межкристаллитное пространство. Можно полагать, что именно эта специфика строения привитого сополимера обусловливает отмеченные выше особенности процесса деформации, в том числе более высокие прочностные и деформационные характеристики системы по сравнению со смесями аналогичного состава [10]. Очевидно, что объемное растяжение образца по мере увеличения количества ПС в системе влечет за собой натяжение и разрыв некоторых, наиболее коротких межкристаллитных связей в ПП-матрице. Сужение максимума напряжения текучести с увеличением степени прививки связано,

по-видимому, с сужением конформационного набора межкристаллитных связей в результате этого процесса. Следует также учитывать, что жесткие цепи привитого ПС не только создают механические затруднения конформационным превращениям при перестройке матрицы из изотропного состояния в ориентированное при деформировании, но и сами активно участвуют в этом процессе. Это ведет к значительному увеличению жесткости системы и возрастанию уровня напряжений, отвечающих переходу в шейку. Кроме того, при рассмотрении причин изменения характера деформирования привитых систем по сравнению с исходным ПП необходимо также учитывать возможный вклад процессов структурирования в облученном ПП. Что же касается падения деформируемости привитой системы, то последнее, по-видимому, связано в основном с разрушением в процессе прививки наиболее напряженных межкристаллитных связей. В случае

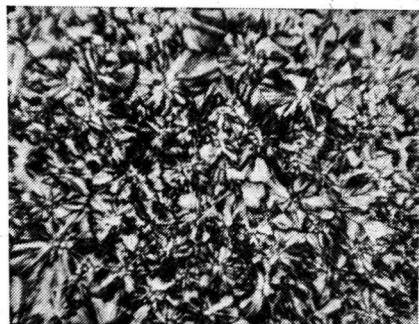


Рис. 4. Оптические микрофотографии привитых сферолитных образцов ПП «Moplen» с различным количеством ПС, отнесенными к массе исходной пленки: 0 (а), 300 (б) и 700% (в)

привитых образцов на основе сферолитного ПП, как показало микроскопическое исследование, разрушения сферолитов не происходит даже при очень высоких степенях прививки: с увеличением количества привитого ПС сферолиты лишь заметно увеличиваются в размерах, сохраняя, однако, свою целостность и морфологию (рис. 4).

Растяжение образца во время прививки ведет, видимо, помимо разрушения какого-то количества межкристаллитных проходных цепей к разрыву наиболее напряженных межсферолитных и межфибриллярных связей. Можно полагать, что этот процесс в основном и определяет более низкие деформационные характеристики сферолитных привитых образцов по сравнению со «смектическими», где отсутствуют хорошо организованные надмолекулярные образования. В крупносферолитных образцах, где концентрация межструктурных связей довольно низка уже в исходных, непривитых ПП-образцах, процесс их разрушения обусловливает значительное падение деформируемости при крайне малых количествах привитого полимера. Для образцов мелкосферолитной структуры, где концентрация таких связей значительно выше (и гораздо менее дефектны межсферолитные границы раздела) характерно более слабое падение деформируемости. Лишь в тех случаях, когда за счет очень больших количеств

(400–500%) привитого ПС разрушение основного количества межструктурных связей произошло уже во время прививки, привитой образец хрупко разрушается при низких значениях разрывных удлинений, подобно тому, как это имеет место для образцов крупносферолитной структуры.

В заключение заметим, что из представленных результатов следует также важный в практическом отношении вывод о возможных путях подбора структуры исходного ПП и соотношения компонентов в привитой системе с целью создания привитого материала с хорошими механическими свойствами. Очевидно, что наиболее предпочтительной с этой точки зрения является «смектическая» структура, не имеющая хорошо сформированных надмолекулярных образований и наименее разрушающаяся в процессе прививки.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Миронов, В. Г. Никольский, Н. В. Скуратова, Химия высоких энергий, 10, 365, 1976.
2. Н. М. Стырикович, Н. А. Миронов, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., A19, 872, 1977.
3. L. C. Anderson, D. A. Roper, J. R. Rieke, J. Polymer Sci., 43, 423, 1960.
4. W. M. Barentsen, D. Heikens, Polymer, 14, 579, 1973.
5. D. S. Ballantine, A. Clines, D. J. Metz, J. Behr, R. B. Mesrobian, A. J. Restaino, J. Polymer Sci., 19, 219, 1956.
6. S. Machi, J. Silverman, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3529, 1970.
7. Р. С. Климанова, В. И. Серенков, И. С. Тихомирова, Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии, Москва, 1962, стр. 501.
8. Н. А. Миронов, Л. Л. Кочергинская, В. Г. Никольский, М. Д. Розенблум, Пласт. массы, 1975, № 1, 19.
9. Е. М. Белавцева, А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 151, 1356, 1963.
10. C. D. Han, C. A. Villamizar, Y. W. Kim, S. J. Chen., J. Appl. Polymer Sci., 21, 353, 1977.

THE EFFECT OF SUPERMOLECULAR STRUCTURE ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF GRAFT COPOLYMERS OF POLYPROPYLENE WITH STYRENE

*Styrikovich N. M., Kechekian A. S., Mironov N. A.,
Nikolsky V. G.*

Summary

The strength and deformation properties of copolymers obtained by means of post-radiative grafting of styrene to the films of isotactic polypropylene with «smectic» and spherulite structure are studied. It is shown that the increase of polymeric material strength and the decrease of its elasticity observed as a result of grafting, essentially depend on the supermolecular structure of the initial polymeric film. When grafting at the films of «smectic» structure, the mechanical properties of graft system vary practically additively by increasing the weight part of graft component. For graft spherulite specimens, the strength and elasticity values turn out to be considerably lower than the corresponding additive values.
