

димо учитывать при построении моделей надмолекулярного строения полимеров, а также при изучении процесса деформирования полимерных материалов на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. Flournoy, Spectrochim. acta, 22, 15, 1966.
2. Н. В. Михайлова, Л. Н. Кураева, В. Н. Никитин, В. М. Золотарев, Высокомолек. соед., Б18, 631, 1976.
3. Л. Н. Кураева, Н. В. Михайлова, В. М. Золотарев, Высокомолек. соед., Б19, 918, 1977.
4. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН СССР, 186, 132, 1969.
5. P. A. Flournoy, W. J. Schaffers, Spectrochim. acta, 22, 5, 1966.
6. N. J. Harrick, F. K. Du Pré, Appl. Optics, 5, 1739, 1966.
7. И. И. Новак, В. И. Веттегрень, Высокомолек. соед., 6, 706, 1964.
8. Инфракрасная спектроскопия полимеров, под ред. И. Деханта, «Химия», 1976, гл. 6.
9. Р. Зинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966, гл. 5.
10. В. А. Сучков, И. И. Новак, Высокомолек. соед., А11, 2753, 1969.
11. B. E. Read, R. S. Stein, Macromolecules, 1, 116, 1968.

УДК 541.(64+24)

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА НА СПОСОБНОСТЬ ПЛЕНОК К ФИБРИЛЛИЗАЦИИ

Половихина Л. А., Чернова И. Д., Зверев М. П.

Способность полиолефиновых пленок к фибрillизации определяется неравномерным распределением напряжений между отдельными макромолекулами и, по мнению некоторых исследователей, должна зависеть от ММР полимера [1, 2].

В данной работе была поставлена задача изучить влияние ММР ПП на способность пленок к фибрillизации. Постановка подобной задачи определена практической значимостью получения фибрillированных пленок с заданными свойствами.

ММР полипропилена определяли методом фракционирования на колонке [3] при 156°. Растворителем служил тетралин, осадителем — диметилфталат. Для предотвращения деструкции ПП в процессе фракционирования в полимер, растворитель и осадитель вводили стабилизатор (1-ди- β -н-фенилендиамин). Фракционирование проводили в токе азота. Характеристическую вязкость $[\eta]$ полимеров и их фракций измеряли в декалине при 135°. Молекулярную массу M_w фракций ПП рассчитывали по формуле: $[\eta] = 1,04 \cdot 10^{-4} M_w^{0.8}$. Сравнительные интегральные кривые ММР исследуемых полимеров представлены на рис. 1. Значения M_w/M_n оценивали по методике работы [4], исходя из интегральных кривых ММР.

Плотность ρ образцов изучали флотационным методом. Содержание атактической фракции в полипропилене определяли экстракцией этиловым эфиром. Механические свойства пленок исследовали на динамометре типа Поляни. Способность пленок к фибрillизации характеризовали прочностью, измеренной в направлении перпендикулярном σ_{\perp} ориентации. Исследования проводили на пленках толщиной 70 мкм, сформованных из расплава. В табл. 1 представлены характеристики исходных пленок.

Исходные пленки имеют близкие значения $[\eta]$ и содержания атактических структур, что дает возможность оценить влияние ММР полимера на механические свойства пленок.

Из приведенных данных по свойствам пленок различного ММР видно, что изменение \bar{M}_w/\bar{M}_n полимера в изученных пределах практически не сказывается на механических показателях неориентированных пленок. Действительно, пленки, полученные из полимера узкого ММР (образец 1),

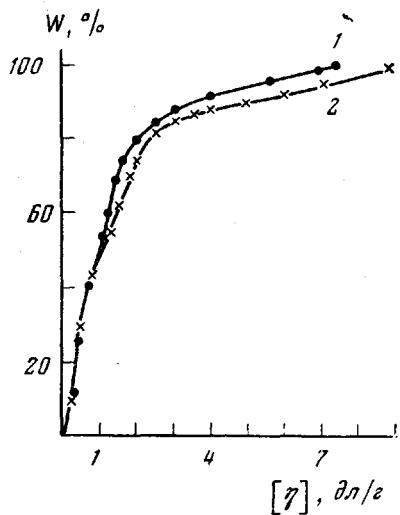


Рис. 1

Рис. 1. Интегральные кривые ММР для образцов 1 и 2

Рис. 2. Зависимость σ_{\perp} от степени вытяжки пленок λ при 120° для образцов 1 и 2

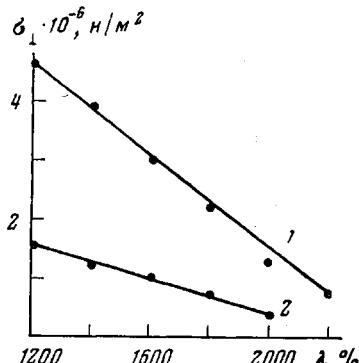


Рис. 2

имеют значения модуля E и прочности (σ_{\parallel}) на $\sim 10\%$ выше по сравнению с пленками, имеющими более широкое ММР полимера (образец 2).

Как было указано выше, в задачу настоящего исследования входило изучение ММР полимера и его влияния на способность ориентированных пленок к фибрillизации. Пленки, сформованные из ПП с различным

Таблица 1

Исходные пленки

Образец	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$[\eta]$, дл/г	Содержание атактических структур, %	$\rho, \text{кг/м}^3$	Механические свойства пленок		
					$E \cdot 10^{-6}, \text{Н/м}^2$	$\sigma_{\parallel} \cdot 10^{-6}, \text{Н/м}^2$	$\varepsilon, \%$
1	1,80	1,80	1,90	902	114	68	37,80
2	2,70	1,86	1,84	900	100	61	40,00

* При -160° .

ММР, ориентировали при 30 и 120° , а затем определяли механические свойства при комнатной температуре. Пленки, вытянутые при 30° , так же, как неориентированные образцы, практически не отличаются по механическим свойствам (E , σ_{\parallel} , ε) в зависимости от ММР ПП и имеют одинаковые значения прочности σ_{\perp} .

Однако способность пленок к фибрillизации значительно изменяется, если их ориентировать при 120° (табл. 2). При этом мы сталкиваемся с любопытным экспериментальным фактом: прочность σ_{\parallel} пленок, имеющих узкое ММР (образец 1), в 1,5 раза выше по сравнению с пленками, сформованными из полимера более широкого ММР (образец 2) (табл. 2).

Как было показано [1], в процессе ориентационного вытягивания пленок при высокой температуре вследствие роста надмолекулярных образований в структуре полимера возникают неравномерные напряжения, способствующие фибрillизации материала. Ввиду того что полимер с узким ММР содержит меньшее количество высокомолекулярных фракций (рис. 1), образец 1 должен иметь выше кристалличность и меньшие значения σ_{\perp} . Действительно, из характеристики пленок видно, что ρ образцов с $M_w/M_n=1,8$ больше, чем ρ образцов с $M_w/M_n=2,7$. Однако, как это следует из экспериментальных данных, способность к фибрillизации выше

Таблица 2

Свойства пленок из полипропилена

образец, №	температура вытягивания, °C	степень вытягивания, %	ρ , кг/м ³	$\sigma_{\perp} \cdot 10^{-6}$, Н/м ²	$E \cdot 10^{-6}$, Н/м ²	$\sigma_{\parallel} \cdot 10^{-6}$, Н/м ²	ϵ , %
1	30	950	901	9,6	760	237	49,0
	120	2000	904	4,3	1510	374	37,0
	120	2200	907	0,8	1580	344	31,0
2	30	950	901	9,1	725	225	55,6
	120	1800	—	0,8	1250	270	25,9
	120	2000	903	0,4	1495	277	23,2

у пленок, полученных из полимера с широким ММР, (табл. 2). Можно предположить, что в результате кристаллизации пленок с широким ММР (образец 2) вследствие неоднородности макромолекул по молекулярной массе в полимере образуются более перенапряженные участки, способствующие их фибрillизации. При этом наблюдается падение σ_{\parallel} и ϵ , поскольку разрушение материала происходит вдоль оси ориентации пленки.

Были исследованы механические свойства пленок, полученных из полипропилена разного ММР, но имеющих одинаковое значение прочности в направлении, перпендикулярном ориентации σ_{\perp} . Для сравнения были взяты пленки из полимера с $M_w/M_n=1,8$, вытянутые на 2200%, и пленки из полимера с $M_w/M_n=2,7$, вытянутые на 1800% (табл. 2). Более подробные данные по изменению σ_{\perp} приведены на рис. 2.

Из данных следует, что указанные пленки имеют разные значения прочности σ_{\parallel} и модуля E , т. е. свойства материалов при одинаковой способности к фибрillизации выше у пленок, полученных из полимера с узким ММР (образец 1).

Таким образом, ММР полипропилена влияет на фибрillизацию пленок, вытянутых при высокой температуре. Способность пленок к фибрillизации тем выше, чем шире ММР полимера, что связано с неравномерным распределением напряжений в межфибрillлярных областях вследствие большей неоднородности макромолекул по молекулярной массе.

Ввиду того что процесс ориентационного вытягивания осуществляется при высоких температурах, приведенные нами данные следует учитывать при производстве пленок с различной степенью фибрillизации.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
3 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Зверев, Л. А. Половихина, И. Д. Чернова, Высокомолек. соед., Б18, 719, 1976.
2. В. И. Веттеренъ, В. М. Воробьев, К. Фриндлянд, Высокомолек. соед., Б19, 266, 1977.
3. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантова, «Мир», 1971, стр. 73.
4. А. И. Шагенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964, стр. 170.