

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. Платонов, Б. Г. Беленький, А. В. Кузнецов, В. В. Нестеров, Е. Р. Чичагова, В. А. Шевелев, И. Э. Шехтмайстер, Высокомолек. соед., A21, 2387, 1979.
2. М. П. Платонов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A20, 522, 1978.
3. М. П. Платонов, И. Н. Андреева, Е. А. Лебедева, Л. А. Чепурко, Пласт. массы, 4, 49, 1976.
4. И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов, Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов, «Машиностроение», 1967.
5. М. П. Платонов, Высокомолек. соед., B19, 821, 1976.
6. М. П. Платонов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A18, 2369, 1976.

УДК 541.64:539(199+3)

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКЕ

Бронников С. В., Веттергенъ В. И., Коржавин Л. Н.

В последнее время в литературе появились отрывочные данные, указывающие на повышенную ориентацию макромолекул полимеров в поверхностном слое толщиной 1–3 $\mu\text{м}$ по сравнению с объемом материала. Так, Флорни методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения установил, что дихроизм некоторых полос в поверхностном слое ориентированной пленки полипропилена несколько выше, чем в объеме [1]. Золотарев с соавт. [2, 3] также при помощи этого метода обнаружил более высокую ориентацию макромолекул на поверхности ориентированного волокна полипиромеллитимида.

В настоящей работе приведены результаты систематического исследования молекулярной ориентации в поверхностных слоях и в объеме полимерных пленок, полученные из данных ИК-спектроскопии поглощения и методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения, при различных степенях ориентационной вытяжки вплоть до предельных (предразрывных). Будет показано, что в поверхностном слое общая молекулярная ориентация, а также ориентация макромолекул в кристаллических и аморфных областях достигают более высоких значений, чем в объеме.

В качестве объектов исследования были выбраны пленки промышленного производства толщиной 20–50 $\mu\text{м}$ следующих полимеров: изотактического ПП ($M=500\,000$, степень кристалличности 60%, степень изотактичности 86%), ПЭ высокой плотности ($M=100\,000$, степень кристалличности — 73%, разветвленность — 3 CH_2 группы на 1000 атомов углерода), поликарбонат (ПКА) ($M=25\,000$, степень кристалличности — 40%), полипиромеллитимид (ПМ) ($M=100\,000$).

Ориентация полимерных пленок обычно осуществляется путем локального разогревания образца при его контакте с нагревательным элементом («утюгом») [4]. Для наших целей такой способ вытяжки неудобен, поскольку при контакте образца с «утюгом» могут происходить различные явления, влияющие на ориентацию (состояние) поверхности полимера. Поэтому вытяжку полимеров мы осуществляли «безконтактным» способом внутри нагреваемого полого цилиндра. Чтобы обеспечить более однородное прогревание материала по толщине, образцы перед вытяжкой выдерживали в цилиндре в течение нескольких минут. Варьированием температуры нагревания, которая была на 10–20° ниже температуры плавления соответствующего полимера, и величины одноосной растягивающей нагрузки, под действием которой ориентировались образцы, получали пленки с различными степенями ориентационной вытяжки $\lambda=l/l_0$, где l и l_0 — длины ориентированного и исходного образцов соответственно.

ИК-спектры записывали на спектрофотометрах DS-403G и «SPECORD IR-75» в свете, поляризованном с помощью соленоидного поляризатора, имеющего степень поляризации 97%. Для получения спектров поверхностного слоя полимеров были использованы приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения ATR-7 с призмой из герmania 12-кратного отражения и «ATR-SPECORD» с призмой из KRS-5 14-кратного отражения. Угол падения на границу призма — полимер

в обоих случаях составлял 45° . Для обеспечения хорошего контакта пленку полимера выдерживали в прижатом состоянии с призмой в течение нескольких часов. Толщина поверхностного слоя, исследуемого методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения, определенная по формулам работы [5], составляла 1—3 мкм. Коэффициенты поглощения рассчитывали по формулам, приведенным в работе [6], с точностью 0,5%. Метод ИК-спектроскопии позволяет оценить ориентацию макромолекул в пленке в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Нами было установлено, что пленки ориентированы одновременно как в объеме, так и в поверхностном слое. Это позволило характеризовать ориентацию макромолекул полимеров параметром $\cos^2 \theta$, где θ — угол между осью ориентации и осью макромолекулы, определяемым по формуле работы [7]

$$\cos^2 \theta = \frac{4R-3}{3(R+2)(3\cos^2 \alpha - 1)},$$

где α — угол между направлением переходного момента колебаний и осью макромолекулы, R — дихроизм соответствующей полосы, определяемый как $R=D_{||}/D_{\perp}$, где $D_{||}$ и D_{\perp} — оптические плотности поглощения при направлении электрического вектора ИК-излучения параллельно и перпендикулярно оси вытяжки соответственно.

Общую ориентацию макромолекул оценивали по дихроизму полос 975 см^{-1} , $\alpha=0^\circ$ (для изотактического ПП) *, 1460 см^{-1} , $\alpha=90^\circ$ (для ПЭ высокой плотности).

Ориентацию макромолекул в кристаллических областях определяли по дихроизму полосы 998 см^{-1} , $\alpha=0^\circ$ (для изотактического ПП) и полосы 930 см^{-1} , $\alpha=0^\circ$ (для ПКА).

Ориентацию макромолекул в аморфных участках рассчитывали по следующей формуле [10]:

$$\overline{\cos^2 \theta_a} = (\overline{\cos^2 \theta_0} - \kappa \overline{\cos^2 \theta_k}) / (1 - \kappa),$$

где κ — степень кристалличности полимера, подстрочные индексы k и a относятся к кристаллическим и аморфным областям полимера соответственно.

Мы оценили также ориентацию в объеме и в поверхностном слое регулярных последовательностей из *транс*-изомеров по дихроизму полосы 1120 см^{-1} , $\alpha=0^\circ$ [7] (для ПКА, изомеры длиной в две мономерные единицы) и по дихроизму R_a , определенному как

$$R_a = (D_{|| 1460} - D_{|| 1470}) / (D_{\perp 1460} - D_{\perp 1470}) \quad [11],$$

где $D_{||}$ и D_{\perp} — оптические плотности полос 1460 и 1470 см^{-1} при соответствующей поляризации ИК-излучения (для ПЭ высокой плотности, изомеры длиной в четыре мономерные единицы).

Полосы 1300 , 1285 , 1090 и 1020 см^{-1} [3], по которым мы оценивали ориентацию макромолекул в ПМ, со структурной точки зрения в литературе не интерпретированы.

Рассмотрим зависимости общей ориентации макромолекул полимеров $\cos^2 \theta_0$ в объеме материала и поверхностном слое от степени ориентационной вытяжки λ на примере изотактического ПП и ПЭ высокой плотности (рис. 1, а). Видно, что на всех этапах вытяжки $\cos^2 \theta_0$ выше на поверхности, чем в объеме, достигая, например, при максимальной вытяжке λ_{\max} для изотактического ПП значения 0,92, что в 1,5 раза выше аналогичной объемной характеристики. Для ПЭ высокой плотности эти значения при λ_{\max} составляют 0,97 и 0,94 соответственно.

Как следует из рис. 1, б, ориентация макромолекул в кристаллических областях полимера возрастает очень быстро с вытяжкой полимера. Отметим, что даже не достигнув λ_{\max} , ориентации макромолекул, лежащих в кристаллических областях поверхностных слоев полимера, близки к идеальной (например, для ПЭ высокой плотности при $\lambda=11$ $\cos^2 \theta_k = 0,99$). Макромолекулы, находящиеся в кристаллических областях по всему объему материала, ориентируются лишь до значений $\cos^2 \theta_k$, равных 0,93 (изотактический ПП) и 0,94 (ПЭ высокой плотности).

* Здесь и далее, кроме специально оговоренных случаев, отнесение полос дано по работе [8], значения α — по работе [9].

Ориентация в аморфных областях, как показано на рис. 1, в, происходит медленнее, чем в двух предыдущих случаях, однако и здесь обнаруживается более высокая ориентация макромолекул изотактического ПП в поверхностных слоях, чем в объемных: $\cos^2 \theta_a$ при λ_{\max} равняется 0,89 (для поверхностных слоев) и 0,64 (для объема).

Аналогичные результаты по ориентации транс-изомеров ПКА и ПЭ высокой плотности в поверхностных слоях и в объеме пленок представле-

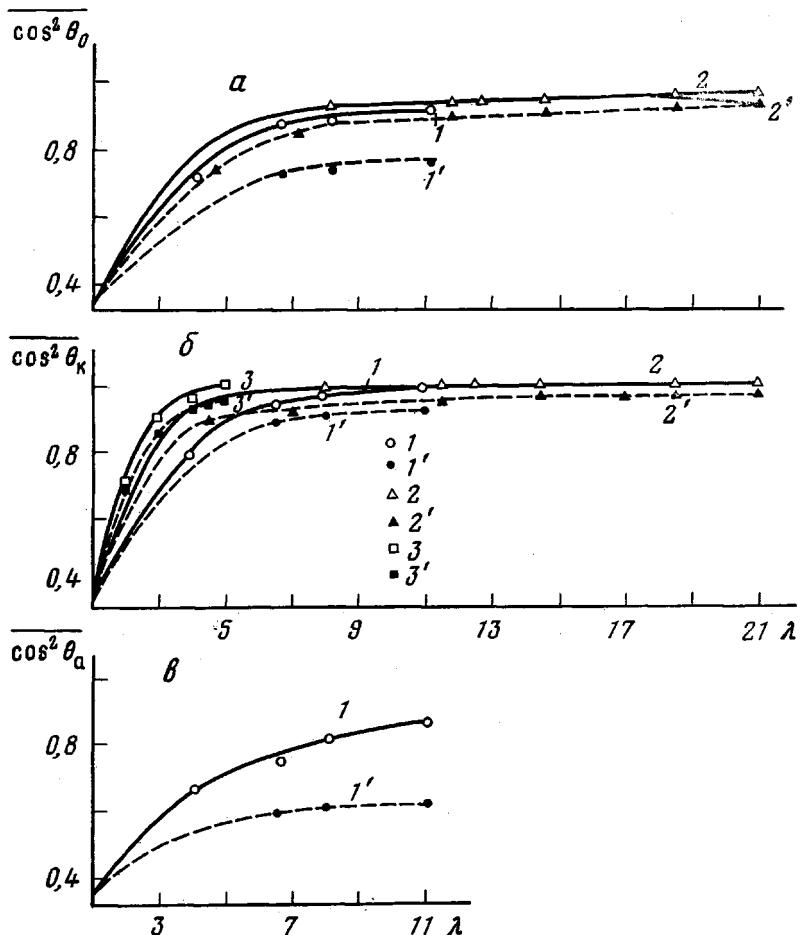


Рис. 1. Зависимость общей ориентации макромолекул (α), ориентации их в кристаллических (β) и аморфных областях (γ) от степени вытяжки для изотактического ПП (1, 1'), ПЭ высокой плотности (2, 2') и ПКА (3, 3') в поверхностном слое (1—3) и в объеме (1'—3')

ны на рис. 2. При максимальной вытяжке параметр $\cos^2 \theta_r$ составляет для поверхности 0,85 (ПКА) и 0,90 (ПЭ высокой плотности), а для объема 0,65 (ПКА) и 0,80 (ПЭ высокой плотности).

Таким образом, из рис. 1 и 2 можно заключить, что в гибкоцепных полимерах общая ориентация, а также ориентация макромолекул в различных областях полимеров в поверхностных слоях пленок более высокая, чем в объеме.

Обратимся к результатам определения ориентации макромолекул в ориентированном жесткоцепном полимере ПМ (рис. 3). Ориентация макромолекул возрастает при увеличении степени вытяжки полимера, причем для всех λ поверхностные области характеризуются более высокими

значениями параметра $\cos^2 \theta$, чем в объеме. Особенno отчетливо эта разница наблюдается для ориентации, оцененной по дихроизму полос 1090 и 1020 см^{-1} .

Для проверки влияния способа вытяжки полимеров на молекулярную ориентацию в поверхностном слое и в объеме мы ориентировали пленки также и традиционным методом при помощи локального разогревания,

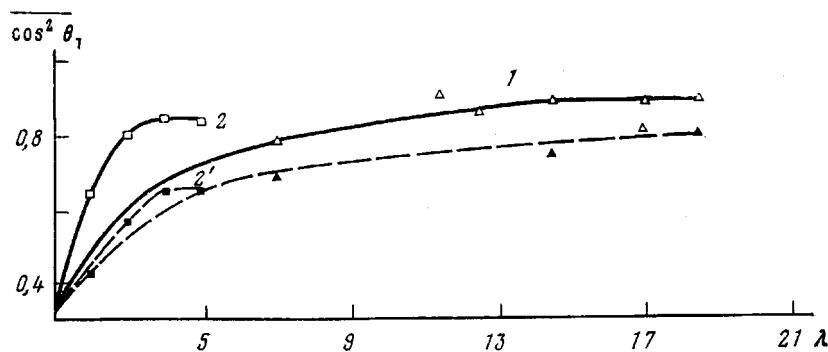


Рис. 2. Зависимость ориентации последовательностей из транс-изомеров от степени вытяжки для ПЭНД (1, 1'), ПКА (2, 2') в поверхностном слое (1, 2) и в объеме (1', 2')

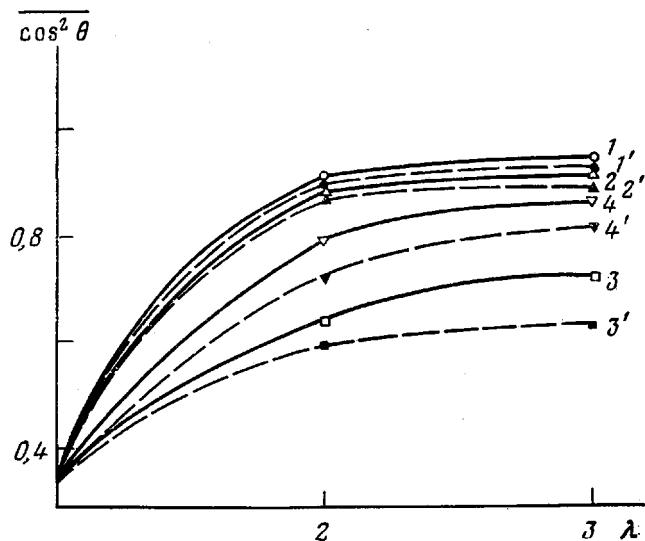


Рис. 3. Зависимость ориентации макромолекул ПМ от степени вытяжки, определенной по полосам 1300 см^{-1} (1, 1'), 1285 см^{-1} (2, 2'), 1090 см^{-1} (3, 3') и 1020 см^{-1} (4, 4') в поверхностном слое (1-4) и в объеме (1'-4')

осуществляемого контактом нагревательного элемента с пленкой [4]. Данные по молекулярной ориентации, полученные двумя изложенными выше способами, совпали, что позволило сделать вывод о независимости ориентации макромолекул в объеме и в поверхностном слое от способа вытяжки.

Следовательно, как для гибко- так и для жесткоцепных полимеров ориентация, определенная по дихроизму ИК-полос поглощения, выше для макромолекул, лежащих в поверхностной зоне полимерной пленки, чем для макромолекул, расположенных в объеме. Это обстоятельство необходимо

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.