

**ВЛИЯНИЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОЙ ФИБРИЛЛИЗАЦИИ
ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК
НА ИХ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА**

**Зверев М. П., Половихина Л. А., Литовченко Г. Д.,
Иванова И. О.**

Как известно [1, 2], в процессе ориентационного вытягивания пленок из ПП вследствие низкого межмолекулярного взаимодействия и высокой кристалличности полимера наблюдается его фибрillизация, которая сказывается на свойствах изделий.

Цель настоящей работы — исследование влияния самопроизвольной фибрillизации полипропиленовых пленок в процессе ориентационного вытягивания на их структуру и свойства. Изучение указанных закономерностей представляет практический интерес для получения пленок с заданными свойствами.

Для исследования были взяты ПП с $M_v=2,6 \cdot 10^5$, из которого получали пленки из расплава. Свойства невытянутой пленки таковы: толщина 70 мкм, модуль упругости $E=3,00$ МПа, предел прочности $\sigma_{\parallel}=26,4$ МПа, разрывное удлинение $\epsilon=1900\%$.

Вытягивание пленок до различной степени вытяжки осуществляли на динамометре типа Поляни при 140 и 160°. Механические свойства пленок определяли при 25°. Способность пленок к фибрillизации характеризовали прочностью σ_{\perp} , измеренной в направлении, перпендикулярном оси ориентации, ИК-спектры пленок записывали в обычном и поляризованном излучении на спектрофотометре UR-20. Использовали поляризатор, состоящий из стопки селеновых пластин. Степень кристалличности C образцов определяли по отношению оптических плотностей полос поглощения кристаллической (998 см^{-1}) и аморфной фаз (975 см^{-1}) в неполяризованном излучении по методике, описанной в работе [3]. Значения оптических плотностей полос 998 и 975 см^{-1} находили относительно минимального поглощения на частоте 920 см^{-1} .

Молекулярную ориентацию полимерных цепей оценивали по величине дихроизма полосы 1380 см^{-1} , относящейся к симметричному деформационному колебанию CH_3 -групп $\delta_s(\text{CH}_3)$ и нечувствительной к фазовому состоянию полимера [4, 5]. Колебание $\delta_s(\text{CH}_3)$ характеризуется дипольным моментом перехода, составляющим с осью полимерной цепи угол $\alpha=70^\circ$, и величину дихроизма рассчитывали по формуле

$$d = \frac{D_{\perp} - D_{\parallel}}{D_{\perp} + D_{\parallel}}, \text{ где } D_{\perp} \text{ и } D_{\parallel} \text{ — оптические плотности полосы при перпендикулярной и}$$

параллельной поляризациях электрического вектора излучения. В этом случае оптические плотности определяли относительно базисной линии, проведенной между точками 920 и 1540 см^{-1} .

Характеристика ориентированных пленок из ПП

T°	$\lambda, \%$	d	$C, \%$	$\sigma_{\perp}, \text{ МПа}$	$E, \text{ МПа}$	$\sigma_{\parallel}, \text{ МПа}$	$\epsilon, \%$
140	650	0,17	58	11,7	532	248	57,0
	800	0,22	56	9,2	622	261	50,8
	1000	0,28	57	7,9	758	292	49,0
	1350	0,44	66	7,0	1560	545	39,0
	1680	0,37	63	0,0	2400	468	31,5
160	650	0,33	47	9,0	780	330	58,0
	1350	0,34	47	3,5	1000	420	30,1
	1680	0,38	52	0,0	2600	490	23,9

В ИК-спектре ориентированной пленки ПП наблюдаются (рисунок) полосы, характерные для изотактической структуры [4, 5]. В поляризованном излучении в вытянутых пленках наблюдается высокая степень поляризации многих полос. Полосы $840, 975, 998, 1170, 1258, 1305 \text{ см}^{-1}$

имеют π -поляризацию, а полосы 810, 900, 1362, 1380 см^{-1} — σ -поляризацию, что свидетельствует о высокой степени ориентации макромолекул в вытянутых пленках. Из рисунка видно, что при достигнутых степенях вытяжки только полоса 1380 см^{-1} имеет перпендикулярную и параллельную компоненты, а другие полосы поляризуются полностью.

Из данных таблицы следует, что с увеличением степени вытяжки λ пленок при 140° параметр ориентации d и степень кристалличности C возрастают до определенного предела. Максимальные значения величин d и C имеют пленки, вытянутые на 1350 %. Дальнейшее повышение λ пленок при 140° приводит к снижению ориентации и кристалличности.

При увеличении температуры вытяжки до 160° наблюдается возрастание ориентации только пленок, вытянутых на 650 %. Повышение λ пленок при 160° (от 650 до 1680 %) практически не влияет на значение величин C и d , что противоречит экспериментальным данным, представленным в работе [6]. По-видимому, такое изменение ориентации и кристалличности пленок, вытянутых при 140° выше 1350 % и при 160° выше 650 %, связано с появлением в образцах неориентированных областей, расположенных на границах расщепленных участков, образующихся вследствие самопроизвольной фибрillизации пленок. Такие неориентированные области могут включать как кристаллические, так и аморфные участки.

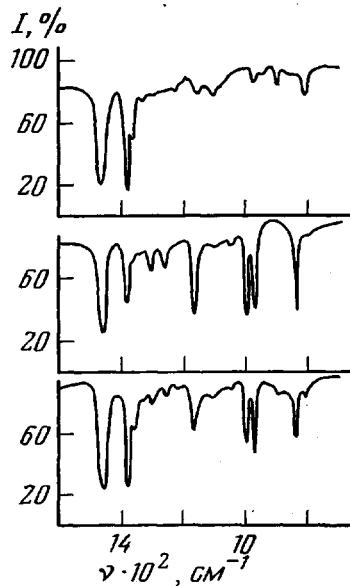
Действительно, способность пленок к фибрillизации, которая характеризуется прочностью в направлении, перпендикулярном ориентации σ_\perp , увеличивается (снижение σ_\perp) с повышением температуры и степени вытяжки. При достижении $\lambda=1680\%$ наблюдается (таблица) расщепление пленок в процессе их упрочнения ($\sigma_\perp=0$). При $\lambda<650\%$ фибрillизация пленок практически отсутствует и прочность линейно растет с вытяжкой.

Самопроизвольная фибрillизация пленок в процессе ориентационной вытяжки должна оказывать влияние и на их механические свойства. Максимальную прочность в направлении ориентации, как следует из таблицы, имеют пленки, вытянутые при 140° на 1350 %. Дальнейшее возрастание температуры и степени вытяжки не приводит к повышению прочности $\sigma_{||}$.

Появление трещин на границах расщепленных участков полимера в процессе вытяжки пленок, склонных к самопроизвольной фибрillизации, способствует снижению их общей ориентации и прочности $\sigma_{||}$, в то время как значения модуля E повышаются с ростом λ .

Из анализа данных по изменению модуля упругости можно предположить, что внутри отдельных участков пленки сохраняется высокая ориентация, которая увеличивается с возрастанием λ . Для подтверждения этого предположения были выделены нерасщепленные участки из исходных ориентированных пленок, вытянутых при 140° на 1350 и 1680 %, и определены их механические свойства, которые представлены ниже.

$\lambda, \%$	1350	1680
$E, \text{МПа}$	3940	4540
$\sigma_{ }, \text{МПа}$	650	750
$\varepsilon, \%$	27,4	25,0



ИК-спектры пленки из ПП, вытянутой при 140° на 1350 %: 1 — неизлучающее излучение, 2 — электрический вектор излучения перпендикулярен направлению вытяжки, 3 — электрический вектор излучения параллелен направлению вытяжки

Из приведенных данных следует, что прочность нерасщепленных участков при увеличении λ пленок повышается в отличие от прочности исходных ориентированных пленок, способных к самопроизвольной фибрillизации.

Таким образом, в процессе ориентационного вытягивания ПП пленок снижение ориентации и прочности происходит вследствие самопроизвольной фибрillизации, которая приводит к образованию неориентированных областей, расположенных на границах расщепленных участков, в то время как прочность нерасщепленных участков пленки возрастает с увеличением степени вытяжки. Полученные данные могут быть использованы при получении полипропиленовых пленок с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зверев М. П., Половихина Л. А., Чернова И. Д. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 719.
2. Мартынова Л. А., Селихова В. И., Зубов Ю. А., Зверев М. П. Химич. волокна, 1980, № 1, с. 8.
3. Quynn R. G., Riley J. L., Yonng D. A., Noether H. D. J. Appl. Polymer Sci., 1959, v. 2, № 5, p. 166.
4. Samuels R. J. Makromolek. Chem., 1981, B. 182, № 4, S. 241.
5. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 212.
6. Зверев М. П., Костина Т. Ф., Половихина Л. А. Химич. волокна, 1965, № 4, с. 2.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
22.IV.1982

УДК 541.64:547.243.2

СИНТЕЗ СУРЬЯНОСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ

Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Глотова Ю. К.

В настоящее время описаны препаративные методы синтеза полиариленов путем разложения бисдиазониевых солей ароматических диазосоединений [1–6]. Известно также несколько работ, посвященных синтезу полиариленов, содержащих в составе макромолекул атомы переходных металлов [7–9].

Интерес к металлсодержащим полиариленам обусловлен прежде всего попытками получения материалов с интересными каталитическими и электрофизическими свойствами; в некоторых случаях удается также получить полимеры с высокой термической устойчивостью [9].

Известно, что ароматические производные сурьмы находят применение в качестве добавок для замедления горения полимеров [10].

В этой связи нам казалось целесообразным применить для синтеза металлосодержащих высокомолекулярных соединений диазометод Несмейянова [11, 12], используя разложение бисдиазониевых солей ароматических аминов и хлоридов металлов. Очевидно, что для получения таких полимеров весьма важен выбор модельных реакций, в которых образование соответствующих металлорганических соединений наблюдается с большой избирательностью и высокими выходами.

Поэтому в качестве модельной реакции мы считали возможным использовать диазотирование солянокислого анилина в присутствии треххлористой сурьмы и нитрита натрия в среде этилацетата с дальнейшим разложением реакционной массы цинком; в этой реакции образование три-