

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРА ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Турецкий А. А., Баранов А. О., Чвалун С. Н.,
Ерина Н. А., Зубов Ю. А., Прут Э. В., Бакеев Н. Ф.,
Ениколопян Н. С.

Исследована структура высокоориентированного полипропилена рентгенографическим, ИК-спектроскопическим и теплофизическими методами. Показано, что кристаллиты и полимерные цепи в аморфных областях при кратности вытяжки $\lambda > 15$ практически полностью ориентированы вдоль направления растяжения. При этом большой период, продольные и поперечные размеры кристаллитов не зависят от λ . Показано, что с увеличением λ степень кристалличности, определенная рентгенографически, возрастает незначительно, а вычисленная из ДСК-измерений возрастает на 30 %. Проанализировано влияние структуры высокоориентированного полипропилена на модуль упругости. Предложена модель строения высокоориентированного полипропилена.

Получение высокомодульных и высокопрочных материалов в настоящее время является одной из важнейших задач физики и технологии полимеров. Вопросы, связанные с описанием структуры высокоориентированных полимеров и ее влиянием на физико-механические свойства, решены еще не полностью и неоднозначно [1, 2]. Именно этой актуальной проблеме и посвящена данная работа. Ранее [3] была показана возможность ориентации ПП до кратностей вытяжки $\lambda \approx 30$. Модуль упругости, определяемый при этом из начального наклона диаграмм напряжение — деформация при 20° , равен ~ 30 ГПа, а из акустических измерений $\sim 34,8$ ГПа [4]. Было предположено, что такие высокие значения модуля упругости объясняются особенностями строения кристаллических и аморфных областей [4, 5].

Поэтому ставили задачу — исследовать структурным и теплофизическими методами строение высокоориентированного ПП и установить корреляцию с механическими характеристиками.

Характеристики образцов ПП приведены в работе [3].

Исходную пленку ПП толщиной ~ 400 мкм получали методом экструзии с раздувом [6]. Из нее вырезали лопатки по направлению экструзии и вытягивали на испытательной машине «Инстрон-1122» в изотермическом режиме при 145° в две стадии. На первой стадии вытягивали до $\lambda = 8-9$ лопатки с длиной рабочей части 35 и шириной 5 мм, на второй стадии — полоски длиной 25 или 50 мм, вырезаемые из серединной части вытянутых лопаток. Скорость перемещения зажимов была постоянной и составляла 20 мм/мин. Кратность вытяжки λ находили по смещению меток, нанесенных предварительно на образец. После вытяжки образцы охлаждали в свободном состоянии.

Макроскопическую плотность образцов определяли в градиентных трубах вода — этанол при 30° с погрешностью $\pm 0,001$ г/см³.

Степень ориентации измеряли ИК-спектроскопическим методом на приборе «Digilab-FTS-15C» по методике [7]. Для измерения ориентации кристаллитов использовали полосу 998 см⁻¹, а среднюю ориентацию кристаллитов и цепей в аморфных областях находили по полосе 975 см⁻¹.

Теплоту плавления определяли методом ДСК на приборе ДСМ-2М при скорости нагревания 16 град/мин. Навеска составляла 5–6 мг. Измерения проводили для образцов как в свободном, так и в фиксированном состоянии. Темпера тура плавления для обоих случаев была одной и той же и зависела только от λ . При вычислении калориметрической степени кристалличности исследуемых образцов $W_{\text{Дн}}$ теплоту плавления кристаллического ПП принимали равной $\Delta H_k = 146,65$ Дж/г [8].

Малоугловые рентгеновские исследования проводили на установке КРМ-1 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр). Большие периоды определяли по формуле Брэгга из положения максимума на кривой меридионального рассеяния. Интенсивность нормировали на толщину образцов, поглощение и интенсивность первичного пучка.

Для вычисления разности плотностей кристаллической и аморфной фаз $\Delta\rho$ использовали метод абсолютных интенсивностей, описанный в работе [9].

Фоторентгенограммы образцов получали на установке УРС-2 на $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучении. Расстояние образец – пленка (плоская кассета) составляло 32,3 мм. Эффективный поперечный размер кристаллита l_{110} определяли из интегральной полуширины соответствующего рефлекса на установке ДРОН-2, согласно методике [10]. Ошибка определения углового положения максимума составляла $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ град, соответствующего межплоскостного расстояния $d_{110} = \pm 1 \cdot 10^{-2}$ Å, размера кристаллита $l_{110} = \pm 5$ Å. Продольный эффективный размер кристаллита вычисляли по интегральной полуширине рефлекса $11\bar{3}$ после разделения экспериментального профиля линии, соот-

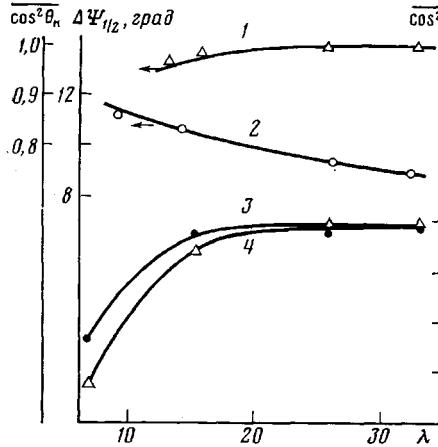


Рис. 1

Рис. 1. Влияние λ на $\cos^2 \theta_k$ (1), $\Delta\Psi_{\eta_2}$ (2) и $\cos^2 \theta_{cp}$ (3, 4). $\alpha_v=18$ (1, 4) и 0° (3)

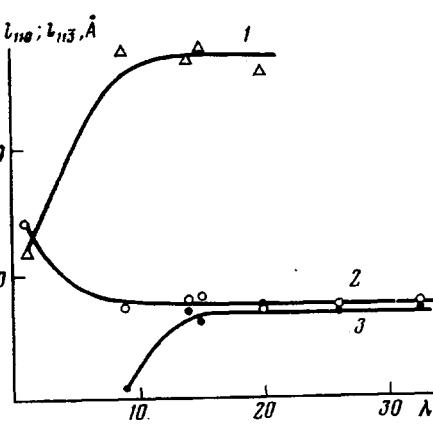


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость L (1), l_{110} (2) и l_{113} (3) от λ

вествующего сдвоенным рефлексам $11\bar{3}$ и $12\bar{3}$. Погрешность измерения l_{113} составляла ± 8 Å. Запись профиля рефлекса проводили на установке ДРОН-1. Истинную интегральную полуширину рефлексов вычисляли по методике эталона [11].

Наряду с калориметрической определяли рентгеновскую степень кристалличности образцов W_p . Для этого измеряли интегральную интенсивность рефлекса 110 [10]. Ошибка измерения W_p составляла $\pm 5\%$. Определение интегральной интенсивности рефлекса 110 для высокоориентированных образцов с $\lambda > 20$ затруднено из-за большого количества пор. Об этом свидетельствовало помутнение образцов и высокая интенсивность малоуглового диффузного рассеяния.

Механические свойства высокоориентированных пленок ПП исследовали на испытательной машине «Инстрон-1122» [3]. Модуль упругости E вычисляли при нескольких значениях деформации ε из диаграммы напряжение – деформация по начальному наклону при $\varepsilon=0,45\%$, а также при $\varepsilon=1$ и 2% .

Известно, что вытяжка аморфно-кристаллических полимеров приводит к образованию фибрillлярного материала, имеющего высокую анизотропию физико-механических свойств [1, 2]. Для ПП уже при кратности вытяжки $\lambda > 10$ кристаллиты оказываются почти полностью ориентированными в направлении деформации (рис. 1, кривая 1). К сожалению, при меньших λ из-за большой толщины образцов методом ИК-спектроскопии не удалось измерить степень ориентации с достаточной точностью.

При дальнейшей вытяжке степень ориентации кристаллитов $\cos^2 \theta_k$ изменяется незначительно, в то время как степень ориентации аморфных областей возрастает. На рис. 1 (кривые 3 и 4) приведено изменение средней степени ориентации образца $\cos^2 \theta_{cp}$ (θ – угол между направлением вытяжки и c -осью цепи) в зависимости от λ . В этом случае были вычислены два значения угла $\cos^2 \theta_{cp}$ для каждой величины λ , так как в литературе [7] для данной ИК-полосы приведено два значения угла между направлениями переходного момента и осью молекулы: $\alpha_v=0$ и 18° . Видно, что при $\lambda \geq 15$ $\cos^2 \theta_{cp} \rightarrow 1$ независимо от α_v . При меньших значениях λ средняя степень ориентации выше в первом случае, чем во втором. Таким

образом, можно утверждать, что при $\lambda \geq 15$ кристаллиты и полимерные цепи в аморфных областях почти полностью ориентированы вдоль направления вытяжки.

Результаты анализа фоторентгенограмм ориентированных образцов с различными λ показали, что изучаемый в настоящей работе ПП характеризуется структурой α -модификации [12].

На фоторентгенограммах исходных пленок видно сгущение дифракционных колец, характерное для текстуры ПП с осью, параллельной кристаллическому направлению 201 [13], что можно объяснить частичной ориентацией полимера в процессе получения (экструзии с раздувом).

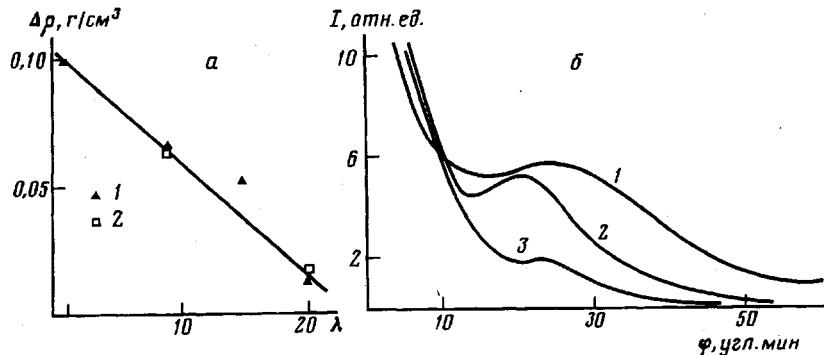


Рис. 3. Влияние λ на $\Delta\rho$, определенную методами абсолютной (1) и относительной интенсивностей (2) (а) и кривые малоуглового меридионального рассеяния образцов ПП с $\lambda=1$ (1), 15 (2) и 20 (3) (б)

На фоторентгенограммах ориентированных образцов наблюдали хорошо выраженную c -осевую текстуру, причем направление ориентации совпадало с осью текстуры. Увеличение кратности вытяжки λ сопровождается улучшением ориентации кристаллитов, о чем свидетельствует уменьшение азимутальной полуширины рефлекса $110 \Delta\Psi_c$ (рис. 1, кривая 2), хотя ее изменение с ростом λ от 9 до 32,5 незначительно. Эти результаты согласуются со спектроскопическими данными.

Было установлено, что период идентичности, определяемый по межплоскостному расстоянию $d_{11\bar{3}}$, не изменяется от кратности вытяжки и равен $2,160 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Из сравнения малоугловых фоторентгенограмм образцов с $\lambda=1$ и 9, следует, что форма рефлекса меняется от кольцевого со сгущением на меридиане до штрихового вследствие перехода от исходной сферолитной структуры с некоторой ориентацией ламелей к фибриллярной структуре, которая характеризуется величиной большого периода L . Зависимость L , а также поперечного l_{110} и продольного $l_{11\bar{3}}$ размеров кристаллитов от λ показана на рис. 2. Видно, что большой период L возрастает при переходе от ламелярной структуры к фибриллярной, а затем при последующей вытяжке уже не меняется. При $\lambda > 20$ L вычислить невозможно, так как на кривой меридионального рассеяния исчезает малоугловой рефлекс. Величина поперечного размера кристаллитов l_{110} уменьшается при переходе от $\lambda=1$ к $\lambda=9$, а затем в высокоориентированных образцах не зависит от λ (рис. 2, кривая 2). Величина продольного размера кристаллитов $l_{11\bar{3}}$ вначале возрастает, а при $\lambda > 12$ практически не изменяется. Следует отметить, что для ПП при всех кратностях вытяжки $l_{11\bar{3}}$ не превышает L , в отличие от высокоориентированного ПЭВП [10].

Одной из важных характеристик для высокоориентированных аморфно-кристаллических полимеров является разность плотностей кристаллической и аморфной фаз $\Delta\rho$. В работе была определена зависимость $\Delta\rho$ от λ двумя методами: абсолютной и относительной интенсивностей (рис. 3, а). Метод абсолютных интенсивностей (АИ) основан на том, что среднеквадратичная флуктуация электронной плотности по фибрillле $\langle \Delta\eta \rangle^2$, связанная с интенсивностью рассеяния, регистрируемой под углом дифрак-

ции 2θ щелью, параллельной оси фибриллы, позволяет вычислить разность плотностей кристаллической и аморфной фаз $\Delta\rho$ [14]. Полученная зависимость приведена на рис. 3, а.

На рис. 3, б представлено распределение интенсивности малоуглового меридионального рассеяния образцов с различной кратностью вытяжки. Видно, что интенсивность малоуглового рефлекса, зависящая в первую очередь от $\Delta\rho$ [15], падает с ростом λ . Интересно сопоставить значение $\Delta\rho$, даваемое методом АИ и методом измерения относительной величины

интенсивности малоуглового рефлекса. Как видно из рис. 3, а, эти значения $\Delta\rho$ для $\lambda=9$ и 20 хорошо совпадают.

На рис. 4 приведены зависимости степени кристалличности, определенной рентгеновским W_p и калориметрическим $W_{\Delta H}$ методами от λ . Там же показаны значения степени кристалличности, полученные для исходных пленок из ИК-спектров и значения макроскопической плотности. Плотность образцов $\rho=0,907 \text{ г}/\text{см}^3$ оставалась неизменной с ростом кратности вытяжки λ . По-видимому, такая зависимость $\rho(\lambda)$ связана с образованием внутренних пор при вытяжке.

Калориметрическая степень кристалличности $W_{\Delta H}$ монотонно возрастает от 60 до 90% по мере роста λ , в то время как W_p увеличивается незначительно (рис. 4). Различный ход зависимостей W_p и $W_{\Delta H}$ от λ может быть связан с особенностями строения аморфных областей полимера при высоких λ . Так, с ростом λ в аморфных областях возникает большое количество выпрямленных макромолекул, соединяющих соседние кристаллиты. Пучки таких цепей будут вносить заметный вклад в $W_{\Delta H}$, не влияя на величину W_p . В отличие от плоских транс-зигзагов цепей ПЭВП, спиральные молекулы ПП будут с меньшей вероятностью образовывать протяженные когерентные линейные системы, включающие в себя цепи в кристаллитах и проходные сегменты в аморфных областях, с размером, превышающим L . Малая вероятность образования таких систем определяется, во-первых [16], возможным изменением направления вращения на границе фаз в фибрилле; во-вторых, растяжением спиральной молекулы ПП в аморфных областях с изменением периода идентичности вследствие относительно низкого модуля упругости цепи ПП по сравнению с ПЭВП. В процессе ориентационной вытяжки некоторые цепи могут вытягиваться из кристаллита, обусловливая образование дефектов в кристаллической решетке и нарушая плотную упаковку мономерных единиц цепи. Действительно, при увеличении кратности вытяжки λ наблюдали смещение рефлекса 110 в меньшие углы, что соответствует увеличению межплоскостного расстояния d_{110} .

λ	1	8,9	14,0	26,0	32,5
$2\theta_{110}$, град	14,053	14,042	14,040	14,015	13,997
d_{110} , Å	6,300	6,310	6,310	6,320	6,330

Существование в высокоориентированных образцах ПП значительного числа выпрямленных цепей в аморфных областях подтверждается появлением на фоторентгенограммах одномерной дифракции — относительно равномерного распределения интенсивности вдоль слоевой линии.

Увеличение числа выпрямленных проходных макромолекул в аморфных областях и их высокая ориентация приводят к росту модуля упругости E и предела прочности σ_p с увеличением кратности вытяжки λ (рис. 5). Видно, что до кратностей вытяжки $\lambda \sim 25$ величины E , σ_p и раз-

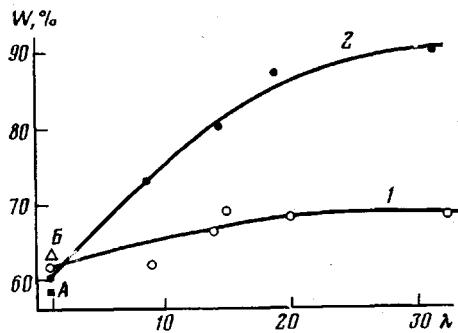


Рис. 4. Зависимость степени кристалличности W , определенной рентгеновским (1) и калориметрическим методами (2) от λ . А — метод ИК-спектроскопии, Б — определение W по плотности полимера

тает от 60 до 90% по мере роста λ , в то время как W_p увеличивается незначительно (рис. 4). Различный ход зависимостей W_p и $W_{\Delta H}$ от λ может быть связан с особенностями строения аморфных областей полимера при высоких λ . Так, с ростом λ в аморфных областях возникает большое количество выпрямленных макромолекул, соединяющих соседние кристаллиты. Пучки таких цепей будут вносить заметный вклад в $W_{\Delta H}$, не влияя на величину W_p . В отличие от плоских транс-зигзагов цепей ПЭВП, спиральные молекулы ПП будут с меньшей вероятностью образовывать протяженные когерентные линейные системы, включающие в себя цепи в кристаллитах и проходные сегменты в аморфных областях, с размером, превышающим L . Малая вероятность образования таких систем определяется, во-первых [16], возможным изменением направления вращения на границе фаз в фибрилле; во-вторых, растяжением спиральной молекулы ПП в аморфных областях с изменением периода идентичности вследствие относительно низкого модуля упругости цепи ПП по сравнению с ПЭВП. В процессе ориентационной вытяжки некоторые цепи могут вытягиваться из кристаллита, обусловливая образование дефектов в кристаллической решетке и нарушая плотную упаковку мономерных единиц цепи. Действительно, при увеличении кратности вытяжки λ наблюдали смещение рефлекса 110 в меньшие углы, что соответствует увеличению межплоскостного расстояния d_{110} .

λ	1	8,9	14,0	26,0	32,5
$2\theta_{110}$, град	14,053	14,042	14,040	14,015	13,997
d_{110} , Å	6,300	6,310	6,310	6,320	6,330

Существование в высокоориентированных образцах ПП значительного числа выпрямленных цепей в аморфных областях подтверждается появлением на фоторентгенограммах одномерной дифракции — относительно равномерного распределения интенсивности вдоль слоевой линии.

Увеличение числа выпрямленных проходных макромолекул в аморфных областях и их высокая ориентация приводят к росту модуля упругости E и предела прочности σ_p с увеличением кратности вытяжки λ (рис. 5). Видно, что до кратностей вытяжки $\lambda \sim 25$ величины E , σ_p и раз-

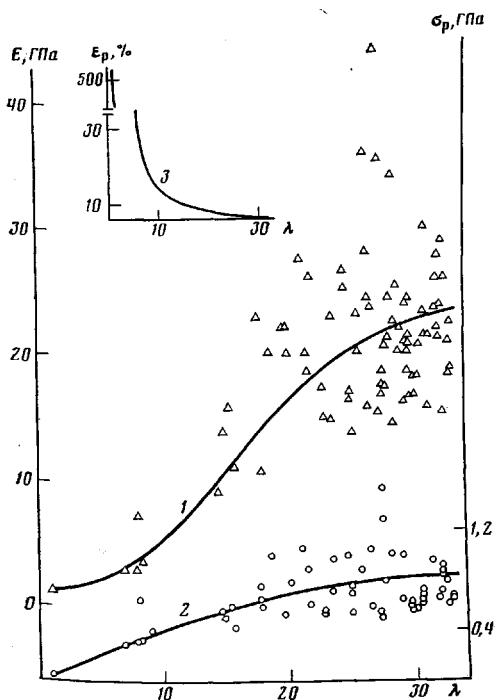


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость E (1), σ_p (2) и ε_p (3) от λ

Рис. 6. Зависимость E , вычисленного при различной деформации ε от λ при $\varepsilon=0,45$ (1), 1,00 (2) и 2,00% (3). Точки – значения E , приведенные в работе [17]

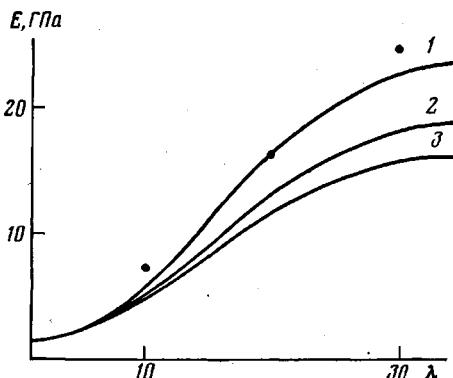


Рис. 6

рывного удлинения ε_p претерпевают значительные изменения, а при $\lambda>25$ они практически постоянны. Следует отметить, что в работе [3] зависимость $E(\lambda)$ носит несколько иной вид из-за того, что образцы при больших кратностях вытяжки охлаждали в фиксированном состоянии. При высоких значениях λ образцы мутнеют, становятся непрозрачными, вследствие появления пор, обусловленных «холодным течением» полимера. С «холодным течением», по-видимому, связан и существенный разброс значений E (рис. 5, кривая 1).

На рис. 6 представлены зависимости $E=f(\lambda)$, вычисленные при различных ε из диаграммы $\sigma-\varepsilon$. Видно, что E существенно уменьшается с ростом ε . Сравнение результатов, приведенных на рис. 6 (кривая 1), с литературными данными показывает достаточно хорошее совпадение до $\lambda\sim 26-30$. Значение ε_p при больших λ также хорошо согласуется с результатами работы [17].

Таким образом, данные настоящей работы показывают, что по мере увеличения кратности вытяжки растет количество выпрямленных проходных цепей в аморфных областях ориентированного ПП, что приводит к увеличению модуля упругости E , предела прочности σ_p и уменьшению разрывного удлинения ε_p .

ЛИТЕРАТУРА

- Сверхвысокомодульные полимеры/Под ред. Чиффери А., Уорда И. Л.: Химия, 1983. 272 с.
- Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Пашкова С. П. М.: Химия, 1980. 280 с.
- Баранов А. О., Ерина Н. А., Крючков А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 270, № 4, с. 900.
- Баранов А. О., Левин В. П., Перепечко И. И., Прут Э. В., Ерина Н. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, № 5, с. 1151.
- Фридман М. Л., Прут Э. В. Успехи химии, 1984, т. 53, № 2, с. 309.
- Фридман М. Л. Технология переработки кристаллических полиолефинов. М.: Химия, 1977.
- Samuels R. J. Makromolek. Chem. Suppl., 1981, B. 4, S. 241.
- Вундерих Б. Физика макромолекул. Плавление кристаллов. М.: Мир, т. 3, 1984.
- Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Селихова В. И., Чвалун С. Н., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2128.

10. Зубов Ю. А., Чвальун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Селихова В. И., Озерица Л. А., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А., 1984, т. 26, № 8, с. 1766.
11. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. А., 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
12. Natta G., Pino P., Corradini P. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 1708.
13. Селихова В. И., Маркова Г. С., Каргин В. А. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 6, с. 1136.
14. Vineyard G. Acta crystallogr., 1951, B. 4, S. 284.
15. Слуцкер Л. И. Высокомолек. соед. А., 1975, т. 17, № 2, с. 262.
16. Turner-Jones A., Aizlewood J. M., Beckett D. R. Makromolek. Chem., 1964, B. 75, S. 134.
17. Peguy A., Manley R. St. John. Polymer Commun., 1984, v. 25, № 2, p. 39.

Институт химической физики
АН СССР

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25.II.1985.

STRUCTURE OF HIGH-ORIENTED POLYPROPYLENE AND ITS EFFECT ON PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES

Turetskii A. A., Baranov A. O., Chvalun S. N., Yerina N. A.,
Zubov Yu. A., Prut E. V., Bakeev N. F., Yenikolopyan N. S.

S u m m a r y

The structure of high-oriented PP has been studied by X-ray analysis, IR-spectroscopy and thermophysical methods. For the degree of stretching $\lambda > 15$ the crystallites and polymer chains in amorphous regions are shown to be practically totally oriented along the stretching direction. The long period, longitudinal and crosswise dimensions of crystallites do not depend on λ . The crystallinity determined by X-ray analysis is shown to increase slightly with increasing of λ , while that calculated from DSC results is increased up to 30%. The effect of the structure of high-oriented PP on the modulus of elasticity is analysed. The model of the structure of high-oriented PP is proposed.