

УДК 541.64:539(2+3)

**ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ВЫСОКОДИСПЕРСНУЮ ПОРИСТУЮ  
СТРУКТУРУ, ОБРАЗУЮЩУЮСЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ  
ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Ефимов А. В., Булаев В. М., Озерин А. Н.,  
Ребров А. В., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф.

Исследовано влияние отжига на изменение структуры микротрешин, образовавшихся при деформировании изотактического полипропилена при 20°. При отжиге в области 20–100° диаметр фибрill, соединяющих стенки микротрешин, увеличивается, а объем микропустот не изменяется с ростом температуры термообработки. В области температур >100° уменьшение степени дисперсности материала микротрешин сопровождается уменьшением объема микропустот. Установлено, что отжиг приводит к стабилизации пористой структуры, образующейся при растяжении полипропилена.

В настоящее время все большее внимание привлекает изучение процессов формирования высокодисперсной пористой структуры при холодной вытяжке аморфных и кристаллических полимеров [1–5]. Ранее было показано [1, 2], что в процессе деформации некоторых анизотропных кристаллических полимеров (ПЭ, ПП) возникают и развиваются микротрециины, обладающие специфической структурой. Края таких микротрешин соединены разобщенными в пространстве тончайшими тяжами (~100 Å) ориентированного полимера. Возникновение и развитие микротрешин происходит также в процессе деформации изотропных стеклообразных и кристаллических полимеров в контакте с жидкими средами [3, 4].

В результате холодной вытяжки указанных полимеров образуется высокодисперсный пористый материал, который представляет собой чередующиеся участки недеформированного полимера с участками, имеющими структуру, описанную выше. Характерной особенностью подобных материалов является лабильность их структуры. Так, например, микротрециины, образующиеся при деформировании образцов изотактического полипропилена при комнатной температуре, «схлопываются» после снятия нагрузки, что приводит к усадке растянутого образца и практически полному исчезновению пористости [2]. Термообработка полимеров, растянутых с образованием микротрешин, может явиться способом стабилизации их пористой структуры. В настоящей работе исследовано влияние отжига на пористую структуру изотактического ПП, образующуюся при холодной вытяжке этого полимера.

В работе использовали образцы ПП в виде пленок толщиной 100–500 мкм, характеризующиеся ламелярной структурой и с-осевой ориентацией кристаллитов (ламели расположены своей длинной осью перпендикулярно оси текстуры). Метод получения образцов ПП такой структуры описан ранее [2]. Было показано, что деформация указанных образцов ПП при комнатной температуре происходит преимущественно путем зарождения и последующего развития специфических микротрешин [2, 5].

Механические испытания образцов ПП проводили на универсальном динамометре «Инстрон». Скорость деформирования составляла 100%/мин. Изменение объема полимера при растяжении и последующем отжиге определяли по формуле  $\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{l_s - l_0 s_0}{l_0 s_0}$ , где  $l_0, s_0$  — расстояние между метка-

ми, нанесенными на поверхность образца полимера и площадь его поперечного сечения до растяжения;  $l, s$  — расстояние между метками и площадь поперечного сечения образца после его растяжения до определенной степени удлинения и последующего отжига;  $v_0$  — удельный объем недеформированного полимера.

Малоугловые фоторентгенограммы пленок ПП были получены на установке, описанной в работе [6] с использованием точечной коллимации, излучение  $Cu K\alpha$ ,  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ . Структуру образцов ПП изучали с помощью малоугловой камеры КРМ-1 со щелевой коллимацией пучка. Угловое разрешение составляло 4 угл. мин.

Для растянутых образцов ПП характерны картины малоуглового рассеяния, обусловленные образованием микротрещин [5]. На малоугловой фоторентгенограмме растянутого образца ПП наблюдается интенсивный меридиональный рефлекс радиального типа и менее интенсивный «штрих», вытянутый в экваториальном направлении. Появление интенсивного меридионального рассеяния обусловлено разностью электронных плотностей между материалом микротрещин, расположенных перпендикулярно оси растяжения, и полимерной матрицей. Рассеяние в виде штриха, вытянутое в экваториальном направлении, обусловлено системой разобщенных в пространстве фибрилл, соединяющих стенки микротрещин. Кривые распределения интенсивности малоуглового рассеяния для растянутых образцов ПП, снятые щелевой камерой в экваториальном направлении, носят диффузный характер. Ранее было показано, что функция интенсивности при съемке в экваториальном направлении является наложением рассеяния от двух типов структурных элементов микротрещин и фибрилл, заполняющих микротрещины [5]. Для оценки структурных параметров фибрилл, соединяющих стенки микротрещин, из кривой экваториального рассеяния вычитали рассеяние, обусловленное меридиональной составляющей, и в дальнейшем анализировали разностное рассеяние. Способ разделения составляющих изложен ранее [5]. Величину площади поверхности фибрилл, соединяющих стенки микротрещин, рассчитывали по методу Порода.

В работе [7] было показано, что рассеяние от системы фибрилл, расположенных параллельно друг другу и разделенных пустотами при съемке щелевой камерой в экваториальном направлении, описывается в области достаточно больших углов  $\phi$  соотношением  $I = \frac{K}{\phi^3}$ , где  $K$  — коэф-

фициент, пропорциональный площади поверхности фибрилл. В настоящей работе величину площади поверхности фибрилл, отнесенную к массе деформируемого образца ПП, определяли по уравнению

$$S = \frac{2\pi^2}{(\Delta\eta)^2} \frac{K}{\lambda\rho} \left(1 + \frac{\Delta V}{V_0}\right) \cdot 10^4, \quad \text{м}^2/\text{г} \quad (1)$$

Здесь  $K=I\phi^3$  в области достаточно больших углов,  $I = \frac{I'(\phi)}{I_e V' A}$ , где

$I'(\phi)$  — интенсивность рассеяния, измеренная в абсолютных единицах;  $I_e$  — рассеивающая способность электрона;  $V'$  — рассеивающий объем;  $A$  — коэффициент ослабления;  $\Delta\eta$  — электронная плотность ПП;  $\lambda$  — длина волн рентгеновского излучения;  $\rho$  — плотность ПП. Интенсивность рассеяния в абсолютных единицах определяли с помощью эталона Кратки.

Из кривых распределения интенсивности малоуглового рассеяния, снятых в экваториальном направлении, были определены следующие структурные параметры микротрещин: величина объема фибрилл, отнесенная к массе деформируемого образца ПП  $V_\phi$ ; степень деформации полимера в фибриллах, соединяющих стенки микротрещин  $\lambda_\phi$ ; диаметр фибрилл  $d$ .

$$\theta = (\Delta\eta)^2 \frac{V_\phi \Delta V}{(V_\phi + \Delta V)(1 + \Delta V)} \quad (2)$$

$$\lambda_{\phi} = \frac{(V_{\phi} + \Delta V)(\epsilon + 1)}{(1 + \Delta V) V_{\phi}} \quad (3)$$

$$d = \frac{4V_{\phi}}{S}, \quad (4)$$

где  $\theta = \frac{2\pi}{\lambda^2} \int_0^\infty I_{\phi} d\phi$  — инвариант кривой малоуглового рассеяния, полученной при съемке в экваториальном направлении. Для образцов ПП, растянутых при  $20^\circ$ , а затем термообработанных при  $120$  и  $140^\circ$ , увеличивается протяженность меридионального рефлекса в азимутальном направлении. Это затрудняет выделение из кривой экваториального рассеяния составляющей, обусловленной фибрillами, заполняющими микротрециины. Для таких образцов величину  $V_{\phi}$  рассчитывали из соотношения (3), полагая значение  $\lambda_{\phi}$  таким же, как и значение  $\lambda_{\phi}$ , определенное для образца ПП, растянутого при комнатной температуре.

Среднее расстояние  $a$  между центрами фибрill оценивали в предположении гексагональной упаковки фибрill в микротрециине из соотношения [7]  $a = \frac{d(\Delta V + V_{\phi})^{0.5}}{1.21V_{\phi}^{0.5}}$ .

Ранее было показано, что деформация при комнатной температуре образцов ПП, характеризующихся ламелярной структурой и с-осевой ориентацией кристаллитов, происходит путем зарождения и последующего развития специфических микротреций. Характерным признаком такого типа деформации является отсутствие боковой контракции растягивающего образца и возрастание как следствие удельного объема полимера. Величина приращения удельного объема образца при определенной величине относительного удлинения количественно характеризует вклад микрорастескивания  $\alpha$  в общую деформацию полимера [2]  $\alpha = \frac{\Delta V}{V_0 \epsilon}$ .

Для исследованных в работе образцов ПП, растянутых при  $20^\circ$  на 100%, величина приращения удельного объема полимера составляет  $0,7$ — $0,8$  см<sup>3</sup>/г. Вклад микрорастескивания в общую деформацию ПП —  $0,7$ — $0,8$ . Растянутые при комнатной температуре образцы ПП содержат большое количество регулярно расположенных микротреций, которые чередуются с участками практически недеформированного материала [5]. Так, в растянутых на 100% образцах ПП, используемых в настоящей работе (рис. 1), концентрация микротреций равна  $2,5 \cdot 10^5$  на 1 см длины образца, ширина микротрециины, ее линейный размер в направлении растяжения 500 Å; расстояние между микротрециинами в направлении рас-

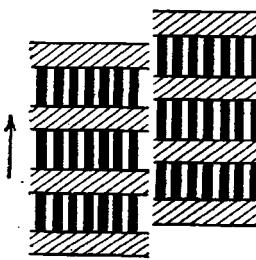


Рис. 1

Рис. 1. Схема строения образца ПП, характеризующегося ламелярной структурой, растянутого на 100% при  $20^\circ$

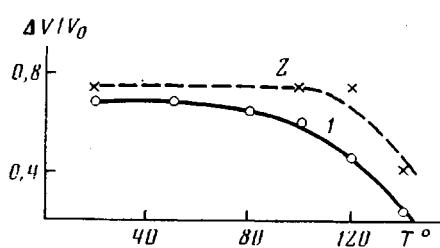


Рис. 2

Рис. 2. Изменение величины приращения удельного объема для образца ПП, растянутого на 100% при  $20^\circ$ , в зависимости от температуры отжига на воздухе (1) и в контакте с силоксановой жидкостью (2)

тяжения 750–800 Å; диаметр фибрилл, соединяющих стенки микротрешин, составляет 80–100 Å.

Рассмотрим структурные изменения при отжиге образцов ПП, подвергнутых первичной ориентации при 20°. В этих экспериментальных пленках ПП растягивали при 20° до начального удлинения 100%, после чего образец релаксировали в изометрических условиях в течение 1 ч. Затем растянутые образцы ПП отжигали в изометрических условиях при 20–140°. Время отжига при каждой температуре составляло 30 мин. На рис. 2 представлена зависимость величины приращения удельного объема для образцов ПП, растянутых на 100% при 20°, от температуры отжига. Можно условно выделить две температурные области отжига. При отжиге в интервале температур 20–100° (область I) не происходит существенного изменения удельного объема растянутого полимера. Отжиг в области температур, больших 100° (область II), сопровождается заметной боковой контракцией растянутого образца и тем самым уменьшением удельного объема полимера. Это означает, что в данной области температур происходит уменьшение вклада микрорастяскивания (соответственно увеличивается вклад деформации сдвига) в общую деформацию полимера. Термообработка образца ПП, растянутого при 20°, в этой области температур сопровождается уменьшением объема микротрешин и деформацией материала, расположенного между микротрешинами.

В таблице приведены значения усадки образцов ПП, ориентированных на 100% при 20°, а затем термообработанных при 20–140° (усадка происходила при комнатной температуре). Ранее было отмечено, что образцы ПП, растянутые при 20° с образованием микротрешин, после снятия нагрузки в значительной степени восстанавливают свои исходные размеры, микротрещины при этом «схлопываются» и объем микропустот в образце уменьшается до значений 0,05–0,2 см<sup>3</sup>/г (рис. 3, кривые 1, 2). Из таблицы видно, что величина усадки образцов ПП, определяемая при комнатной температуре, закономерно уменьшается при повышении температуры термообработки. Это приводит к стабилизации пористой структуры в растянутом ПП (рис. 3, кривые 3, 4).

Малоугловые рентгенограммы образцов ПП, предварительно растянутых на 100%, а затем термообработанных при разных температурах, качественно сходны между собой и характеризуются интенсивным меридиональным рефлексом радиального типа, а также штриховым рефлексом, вытянутым в экваториальном направлении. Появление интенсивного меридионального рефлекса у растянутых при 20° образцов ПП обусловлено упорядоченным расположением микротрешин; большой период, как показано ранее, характеризует среднее расстояние между микротрешинами в направлении растяжения [5]. При отжиге образцов ПП, предварительно ориентированных при комнатной температуре, в области I интенсивность и угловое положение меридионального рефлекса практически не изменяется. Это означает, что отжиг в этом температурном интервале не приводит к изменению концентрации и взаимного расположения микротрешин [5].

Меридиональные кривые распределения интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния ориентированных при 20°, а затем термообработанных в температурной области II образцов ПП носят диффузный характер, что связано, по-видимому, с нарушением регулярности в расположении микротрешин. Отжиг растянутых образцов ПП в данной области

#### Изменение структурных параметров ПП, содержащего микротрещины, при отжиге

Температура отжига, °С	$V_\Phi$ , см <sup>3</sup> /г	Усадка, %	$\lambda_\Phi$	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , Å	$a$ , Å
20	0,21	80	5	90	100	170
80	0,21	20	5	50	170	285
120	0,17	5	5	30	235	370
140	0,11	1	5	15	295	425

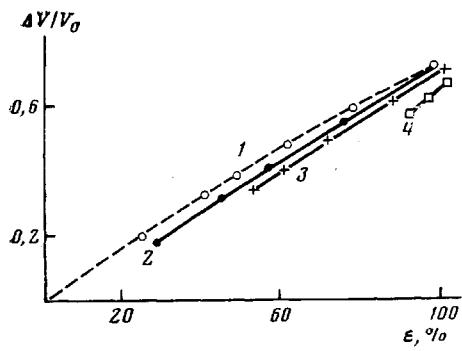


Рис. 3

Рис. 3. Изменение удельного объема исходного образца ПП, растягиваемого при 20° (1), и образца ПП, растянутого на 100% при 20°, при сокращении (2–4). Температура сокращения 20 (2), 50 (3) и 80° (4)

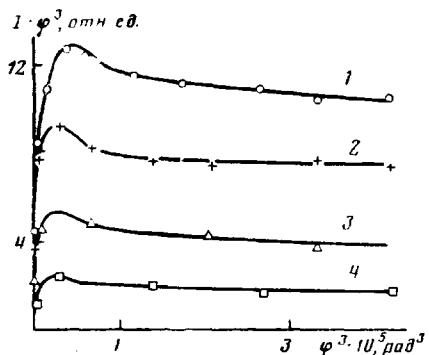


Рис. 4

Рис. 4. Экваториальное распределение интенсивности рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами (в координатах  $\phi^3 \cdot I\phi^3$ ) образцами ПП, растянутыми на 100% при 20° (1) и затем термообработанными при 80 (2), 120 (3) и 140° (4)

сопровождается также уширением меридионального рефлекса в азимутальном направлении. Это может быть связано с поворотами микротрешин, расположенных до отжига перпендикулярно направлению растяжения. Последнее обусловлено, вероятно, деформацией полимерного материала, расположенного между микротрешинами, происходящей, как было отмечено выше, в этой области температур.

Фибриллы, соединяющие стенки микротрешин, при отжиге растянутых образцов ПП во всем температурном интервале остаются ориентированными в направлении растяжения. На рис. 4 представлены экваториальные кривые распределения интенсивности малоуглового рассеяния для образцов ПП, растянутых на 100% при 20°, затем подвергнутых отжигу при повышенных температурах. Видно, что для каждой температуры произведение  $I\phi^3$  является примерно постоянной величиной в области достаточно больших  $\phi$ . Это позволяет использовать соотношение (1) для расчета площади поверхности фибрилл в термообработанных образцах ПП. В таблице представлены также значения  $V_\phi, \lambda_\phi, d$ , определенные для образцов ПП, подвергнутых отжигу.

При термообработке растянутого образца в температурной области I величина объема фибрилл, отнесенная к массе деформируемого образца полимера, практически не изменяется. При отжиге растянутого ПП в области II происходит уменьшение  $V_\phi$  с ростом температуры. Во всем температурном интервале 20–140° повышение температуры отжига приводит к закономерному уменьшению величины площади поверхности фибрилл, отнесенной к массе деформируемого полимера, и к увеличению диаметра фибрилл. Среднее расстояние между фибриллами, соединяющими стенки микротрешин, увеличивается с повышением температуры. Таким образом, при отжиге растянутого ПП в температурной области I происходит уменьшение степени дисперсности полимерного материала, заполняющего микротрешину (увеличивается диаметр фибрилл), объем фибрилл и пустот не изменяется. При отжиге растянутого полимера в области II объем микротрешин уменьшается, при этом диаметр фибрилл продолжает увеличиваться с ростом температуры. Отжиг в этой области температур сопровождается деформацией полимерного материала, расположенного между микротрешинами.

Представляло интерес сопоставить изменение способности растянутого ПП к усадке в результате термообработки с изменением структурных параметров микротрешин. Обращает на себя внимание тот факт, что способность растянутого полимера к усадке уменьшается по мере уменьшения степени дисперсности материала микротрешин. Известно, что большие деформации стеклообразных полимеров, осуществляемые путем образования и роста микротрешин, в значительной степени обратимы [3]. Пола-

гают, что это свойство связано с особенностями строения микротрещин, в первую очередь наличием высокоразвитой поверхности материала микротрещин [3]. Ранее было отмечено, что обратимость больших деформаций, характерная для кристаллического полимера ПП, растягиваемого с образованием микротрещин, имеет во многом сходную природу [2, 4].

Избыток свободной поверхностной энергии материала микротрещин обусловливает появление напряжений, стягивающих их стенки. Можно показать, что величина напряжений, стягивающих стенки микротрещин, вызванная действием поверхностных сил, связана с величиной диаметра фибрill соотношением [8]  $\sigma = \gamma/d$ , где  $\gamma$  — поверхностное натяжение полимера,  $d$  — диаметр фибрill. При достаточно большом диаметре фибрill сокращающие напряжения могут оказаться недостаточными для преодоления сил вязкого сопротивления материала микротрещин, что приведет к стабилизации линейных размеров растянутого полимера. Увеличение вклада сдвиговой деформации в общую деформацию ПП, происходящее при термообработке растянутого полимера в области II, является другим фактором, способствующим уменьшению величины усадки.

В работе проведены ряд экспериментов по отжигу растянутых с образованием микротрещин образцов ПП в контакте с низкомолекулярной жидкостью, смачивающей полимер, но не вызывающей его существенного набухания. Для этой цели была использована полиметилфенилсилоксановая жидкость. Растянутые на 100% при 20° образцы ПП в зажимах помещали в силиконовую жидкость и отжигали в этих условиях при 20–150°.

Микропустоты, возникающие при растяжении образцов ПП, являются взаимно связанными [2]. Поэтому низкомолекулярная жидкость, приведенная при 20° в контакте с растянутым ПП, заполняет микротрешины в образце [2]. Зависимость удельного объема от температуры отжига для растянутого полимера, находящегося в контакте с низкомолекулярной жидкостью, представлена на рис. 1 (кривая 2). В этом случае, как и при термообработке полимера на воздухе, также можно выделить две температурные области отжига. Обращает на себя внимание, что граница областей I и II при отжиге растянутого ПП в контакте с жидкостью смешается в область более высоких температур по сравнению с отжигом растянутого полимера на воздухе. Образцы ПП, подвергнутые отжигу в присутствии жидкой среды при температурах, больших 100°, характеризуются более высокими значениями удельного объема по сравнению с термообработанными на воздухе образцами при тех же температурах.

Величина усадки образца в ПП, растянутых с образованием микротрещин при 20°, в присутствии силоксановой жидкости составляет 50%. В силу ряда причин, рассмотренных ранее, величина усадки полимера, находящегося в контакте с жидкой средой, меньше величины усадки полимера на воздухе [3]. После термообработки растянутых образцов ПП, находящихся в контакте с жидкой средой, величина усадки полимера, определенная при комнатной температуре, уменьшается. Так, величина усадки растянутого на 100% образца ПП, термообработанного в присутствии силоксановой жидкости при 100°, не превышает нескольких процентов. Учитывая отмеченную выше корреляцию между способностью растянутых образцов ПП к усадке и структурными параметрами микротрещин, можно полагать, что при отжиге растянутых образцов ПП в контакте с жидкой средой (как и при отжиге таких образцов на воздухе) происходит уменьшение степени дисперсности полимерного материала, заполняющего микротрешины.

В результате деформации при 20° и последующей термообработки получены ориентированные пористые образцы ПП. В таких образцах микротрешины, стенки которых соединяют ориентированные в направлении растяжения фибрillы, чередуются с областями в той или иной степени деформированного блочного полимера. Степень дисперсности материала микротрещин, а также степень деформации полимерного материала, расположенного между микротрешинами, определяется температурой отжига.

На рис. 5 представлена типичная деформационная кривая ориентированного пористого образца ПП. Оказалось, что в результате ориентации и

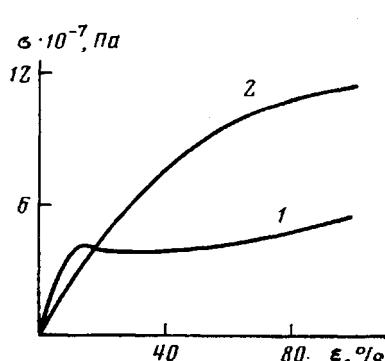


Рис. 5

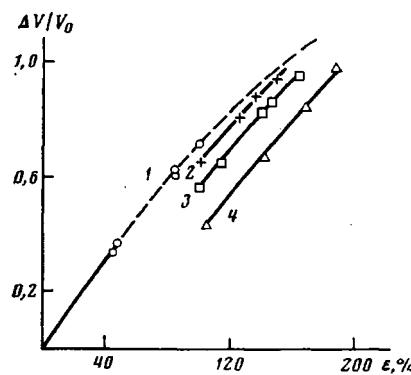


Рис. 6

Рис. 5. Деформационные кривые исходного образца ПП (1) и образца ПП, растянутого на 100% при 20° и термообработанного при 120° (2)

Рис. 6. Зависимость приращения удельного объема от величины относительной деформации при 20° для исходного образца ПП (1) и для образцов ПП, предварительно растянутых на 100% и затем термообработанных при 80 (2), 100 (3) и 120° (4)

последующей термообработки разрывная прочность увеличивается, а величина разрывных удлинений уменьшается по сравнению с исходным образцом ПП. В то же время величина модуля у ориентированного пористого образца оказалась несколько ниже, нежели у исходного полимера. Для ориентированных пористых образцов ПП, как и для исходного полимера, характерна высокая степень обратимости деформации при комнатной температуре. Например, величина усадки для ориентированного пористого образца ПП, растянутого на 100% при 20°, составляет ~70%.

На рис. 6 видно, что при деформировании ориентированных пористых образцов ПП происходит значительное возрастание удельного объема полимера, при этом зависимости  $\Delta V/V_0$  от  $\epsilon$  аппроксимируются прямой линией с тангенсом угла наклона ~0,8. Это означает, что процесс деформации при 20° как исходных, характеризующихся ламеллярной структурой, так и ориентированных пористых образцов ПП происходит преимущественно путем развития микротрещин. Этим, по-видимому, можно объяснить высокую степень обратимости деформации при 20° ориентированных пористых образцов ПП. Ранее было показано, что процесс развития микротрещин при растяжении исходных образцов ПП сопровождается увеличением длины фибрill за счет вытягивания полимерного материала из стенок и микротрещин [2, 5]. Этой стадии соответствует область плато на деформационной кривой (рис. 5, кривая 1). Возможно, что процесс развития микротрещин при растяжении ориентированных пористых образцов ПП, для которых характерно возрастание напряжения с ростом относительного удлинения (рис. 5, кривая 2), сопровождается в первую очередь деформацией фибрillлярных элементов, заполняющих микротрещины.

Таким образом, отжиг приводит к стабилизации линейных размеров и пористой структуры ПП, деформированного с образованием микротрещин. Параметры пористой структуры таких образцов — объем пор, их размеры, величина удельной поверхности определяются температурой отжига.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cannon S. L., McKenna G. B., Statton W. O. J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1976. V. 11. P. 209.
2. Ефимов А. В., Лапшин В. П., Фартунин В. И., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 588.
3. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 161.
4. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1609.
5. Ефимов А. В., Булаев В. М., Озерин А. Н., Ребров А. В., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1750.

6. Герасимов В. И., Цванкин Д. Я. // Приборы и техника эксперимента. 1968. № 2. С. 204.

7. Paredes E., Fischer W. E. // Makromolek. Chem. 1979. B. 180. № 11. S. 2707.

8. Kamour R. D., Koop R. W. // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 1. P. 183.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
14.XI.1985

## ANNEALING EFFECT ON HIGH-DISPERSE POROUS STRUCTURE FORMED IN ISOTACTIC POLYPROPYLENE UNDER DEFORMATION

Yefimov A. V., Bulaev V. M., Ozerin A. N., Rebrov A. V.,  
Godovskii Yu. K., Bakeev N. F.

### Summary

The annealing effect on the change of structure of crazes formed during deformation of isotactic PP at 20° has been studied. Annealing at 20-100° is accompanied by increase of the diameter of fibrils connecting the crazes walls, while the volume of microholes retains constant. Above 100° the decrease of the dispersity degree of the crazes material is accompanied by decrease of microholes volume. Annealing is shown to result in stabilization of porous structure formed when stretching of PP.