

Е. А. Шматок, О. В. Аржакова, Л. М. Ярышева,
А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИКРОРАСТРЕСКИВАНИЯ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В АКТИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ

Путем деформирования ПП в *n*-пропаноле и дальнейшей дотяжки его в гептане в одном образце полимера реализованы два вида крейзинга. Исследование сформировавшейся при этом структуры проводилось методом жидкостного проницания и электронной микроскопии. Высказаны предположения о механизмах деформации, сопровождающих вытяжку ПП в жидких средах. Показано, что два вида крейзинга, вызванные в одном образце, подавляют друг друга.

Особое структурно-физическое состояние, в которое переходят стеклообразные и кристаллические полимеры, деформируемые в жидких средах, характеризуется наличием высокоразвитой пористой структуры [1, 2]. Существует возможность целенаправленного регулирования параметров такой структуры изменением условий деформирования, степени вытяжки полимера в жидкой среде или природы окружающей полимер жидкости.

Известно, что термической обработкой ПП при температурах ниже равновесной температуры плавления можно менять морфологию исходных образцов [3, 4]. Отжиг способствует вторичной кристаллизации, сопровождающейся ростом и совершенствованием кристаллических образований. К аналогичным результатам приводит пластификация полимера жидкостями, вызывающими его истинное объемное набухание [5, 6].

В работе [7] была установлена зависимость характера структурных перестроек деформируемого в жидких средах ПП от морфологии исходных полимерных пленок. Было показано, что классический крейзинг (аналогичный сопровождающему деформирование стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных жидких средах) реализуется лишь для низкокристаллических и малоупорядоченных структур полимера. Если же путем отжига или пластификации жидкими средами увеличивать упорядоченность полимерной структуры, то механизм деформации таких полимеров в жидких средах становится подобным механизму, наблюдаемому при деформировании на воздухе полимеров, получивших название hard-elastic [8].

В данной работе оба указанных вида крейзинга реализованы в одном образце ПП. Представляло интерес рассмотреть их взаимовлияние: они будут усиливать или подавлять друг друга?

В качестве объекта исследования использовали промышленную изотропную изотактическую пленку ПП толщиной 140 мкм. Образцы растягивали с помощью ручных зажимов в *n*-пропаноле или гептане до требуемых степеней удлинения. Изучение жидкостного проницания проводили на ультрафильтрационной ячейке ФМО2 в условиях, предотвращающих усадку образцов. Электронно-микроскопические исследования осуществляли на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi-520». Образцы, предназначенные для электронно-микроскопических испытаний, готовили методом крупных сколов при температуре жидкого азота вдоль направления вытяжки и оттеняли золотом. Все эксперименты проводили при комнатной температуре. В работе использовали реактивы квалификации х. ч. или ч. д. а. без дополнительной очистки.

Подробные электронно-микроскопические исследования, проведенные в работе [7], показали, что деформирование смектического ПП в *n*-пропаноле сопровождается типичным крейзингом с характерной для образующихся микротрещин эволюцией в процессе деформации. Коагуляция высокодисперсного ориентированного материала крейзов образцов ПП, деформированных в *n*-пропаноле более чем на 300 %, приводит к уменьше-

нию пористости таких образцов и, следовательно, к появлению экстремума на кривой зависимости проницаемости *n*-пропанола от степени вытяжки полимера в этой среде (рис. 1, кривая 1).

Иной механизм деформации сопровождает вытяжку ПП в гептане. С помощью сканирующего электронного микроскопа не удается наблюдать характерных для крейзов фибрillлярных образований, образец де-

формируется достаточно однородно. Возросшая в результате пластификации гептаном структурная неоднородность полимера приводит к тому, что при одноосной ориентации его одновременно деформируются все межкристаллитные прослойки. Зарождение микропор происходит сразу во всем объеме образца, их малыми размерами обусловливается низкое (по сравнению с *n*-пропанолом) значение проницаемости гептана через деформированные в нем пленки ПП. При достижении определенной степени деформации микропоры начинают сливаться друг с другом, размеры их увеличиваются, возрастает и проницаемость гептана через такие образцы (рис. 1, кривая 2).

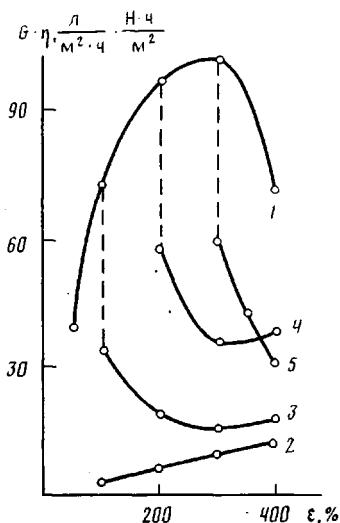
Каков же будет результат, если при вытяжке ПП, деформированного в *n*-пропаноле по механизму классического крейзинга до различных степеней удлинения, заменить жидкую среду на гептан и дальнейшую деформацию осуществлять в гептане?

Прежде всего следует отметить, что если бы при такой замене не происходило никаких изменений структуры, сформировавшейся в процессе вытяжки ПП в *n*-пропаноле, то начало кривых 3–5 на рис. 1 переместилось бы на кривую 1 (перемещение показано штриховыми линиями). Более

Рис. 1. Зависимость приведенной на вязкость проницаемости *n*-пропанола (1) и гептана (2) через пленки ПП, а также гептана через пленки ПП, деформированные в *n*-пропаноле (3–5) на 100, 200 и 300% соответственно, от степени вытяжки ПП в этих средах. Рабочее давление 0,5 МПа

низкое значение проницаемости гептана через сформировавшуюся в *n*-пропаноле структуру свидетельствует о том, что сопровождающее замену *n*-пропанола в структуре крейзов набухание полимера в гептане вызывает сужение каналов, по которым осуществляется течение жидкости. Однако какого-либо значительного искажения структуры при этом не наблюдается. На рис. 2, а представлена электронная микрофотография образца ПП, деформированного в *n*-пропаноле и выдержанного в гептане, после удаления из него жидкой среды. Отчетливо видны характерные для крейзов фибрillлярные образования, разделенные микропустотами.

Иную картину можно наблюдать, если осуществлять дотяжку в гептане перенесенных в него образцов ПП, деформированных в *n*-пропаноле. На рис. 2, б видно, что структура крейзов претерпела при этом сильные искажения. Они частично «затянулись», утратили прямолинейный характер, перестали пронизывать все поперечное сечение образца. Приведенный в действие механизм деформации ПП в гептане, формирующаяся при этом структура оказалась губительными для структуры, сформировавшейся по механизму классического крейзинга при вытяжке ПП в *n*-пропаноле. Она стала разрушаться, а поскольку по сравнению со структурой, формирующейся в процессе вытяжки ПП в гептане, она обеспечивала значительно более высокие значения проницаемости жидкости, величина проницаемости гептана через образцы ПП резко снизилась. Глубина заливания такой структуры, стабилизация и начало некоторого возраста-



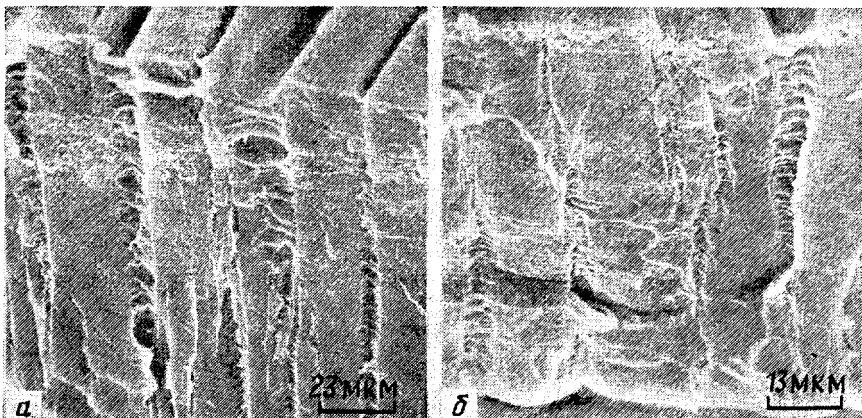


Рис. 2. Электронные микрофотографии пленок ПП, деформированных в *n*-пропаноле на 100% и выдержаных в гептане (а), а также деформированных дополнительно в гептане до 200% (б)

ния величины проницаемости гептана зависят от того, на каком этапе вытяжки в *n*-пропаноле осуществлялся перенос ПП-образцов в гептан.

Таким образом, проведенные в данной работе исследования подтвердили существование двух видов крейзинга для кристаллических полимеров, деформируемых в жидких средах, показали, что в одном образце они подавляют друг друга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 185 с.
2. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1690.
3. Джейл Р. Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. 552 с.
4. Grembowicz J., Zan J. F., Wunderlich B. // J. Polymer. Sci. Polymer Symp. 1984. № 71. Р. 19.
5. Vittoria V., Riva F. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. Р. 1975.
6. De Candia F., Russo R., Vittoria V. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. № 6. Р. 689.
7. Шматок Е. А., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С.
8. Cannon S. Z., McKenna G. B., Statton W. O. // Macromol. Revs. 1976. V. 11. Р. 209.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.01.89

УДК 541.64 : 539(199+3)

А. В. Потемкин, Ю. В. Зеленев

ОПИСАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИМЕРАХ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ДЕЙСТВИИ РАЗНЫХ СИЛОВЫХ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ

Рассматривается количественное описание процессов молекулярной подвижности в полимерах при одновременном действии разных силовых и температурных полей с использованием методов неравновесной термодинамики. При этом используется введенная ранее на основе данных релаксационной спектрометрии дискретная твердотельная модель. При изменении величины потенциальных барьеров в результате взаимодействия релаксаторов данной подсистемы с внешними силовыми полями феноменологические соотношения между соответствующими потоком и обобщенной силой становятся нелинейными.

Процессы релаксации в полимерах, характеризующие переход системы из неравновесного состояния в равновесное, определяются молекулярной подвижностью (тепловым движением) различных по размерам кинети-