

УДК 541.64 : 539.3

© 1990 г.

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

**ПАРАМЕТРЫ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМ
ДЕФОРМАЦИИ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА
В АКТИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ**

Изучена проницаемость адсорбционно-активной (*n*-пропанол) и пластифицирующей (гептан) жидкостей через деформированные в них пленки ПП различной исходной морфологии. С помощью законов Пуазейля и Дарси – Хаупеля охарактеризованы возникающие при этом пористые структуры. Показано, что деформирование ПП в жидкостях средах возможно как по механизму классического крэйзинга, так и по механизму, реализуемому при вытяжке полимеров, получивших название *hard-elastic*. Высказано предположение, что механизм деформации определяется исходной морфологией полимера.

Известно, что холодная вытяжка стеклообразных и кристаллических полимеров в жидкостях средах переводит их в высокодисперсное ориентированное состояние, характеризующееся наличием высокоразвитой пористой структуры [1, 2]. Параметры такой структуры можно регулировать изменением степени вытяжки полимера в жидкой среде, скорости деформирования или природы окружающей полимер жидкости. Кроме того, можно предположить зависимость этих параметров от морфологии исходных полимерных пленок.

Известно, что в случае кристаллического ПП существует возможность регулировать морфологию исходных образцов термической обработкой при температуре ниже равновесной температуры плавления [3]. Отжиг вызывает процессы вторичной кристаллизации, интенсивность которых определяется как исходной структурой отжигаемого материала, так и температурой, а также продолжительностью отжига.

В работе [4] была показана принципиальная возможность использования метода жидкостного проницания для изучения высокодисперсных полимерных систем, полученных холодной вытяжкой полимеров в жидкостях средах. Можно предположить, что этот метод окажется весьма полезным при изучении структурных перестроек, происходящих при деформировании кристаллического ПП в жидкостях средах.

Цель данной работы – изучение влияния надмолекулярной структуры кристаллического ПП на механизм его деформирования в адсорбционно-активной среде (AAC) – *n*-пропаноле и пластифицирующей жидкости – гептапне.

Объектами исследования служили промышленная изотропная изотактическая пленка ПП толщиной 140 мкм (НПП) и пленка ПП, подвергнутая отжигу при 140° в течение 3 ч (ОПП). Образцы растягивали в среде *n*-пропанола или гептана до требуемых степеней удлинения с помощью ручных зажимов. Изучение жидкостной проницаемости проводили на ультрафильтрационной ячейке ФМО2 в условиях, предотвращающих усадку образцов. Экспериментальное определение пористости деформированных в жидкостях средах образцов ПП проводили путем измерения приращений объемов образцов в результате вытяжки с помощью оптиметра ИЗВ-2 и проектора с восьмикратным увеличением. Все эксперименты осуществляли при комнатной температуре. В работе использовали реактивы квалификации х. ч. или ч. д. а. без дополнительной очистки.

Подробные электронно-микроскопические исследования, проведенные в работе [5], выявили существенные различия в образцах НПП и ОПП, деформированных в жидкых средах различной природы. Было показано, что только деформирование НПП в АС сопровождается типичным крейзингом, т. е. образованием специфических микротрещин, стеники которых соединены тяжами ориентированного материала (фибрillardами), и характерной для них эволюцией при деформации. Этому способствует достаточно однородная и малоупорядоченная структура НПП, что в определенном смысле сближает его с аморфными полимерами.

В ОПП, деформируемом в *n*-пропаноле, с помощью сканирующего электронного микроскопа не удалось наблюдать характерных для крейзов фибрillardных образований, разделенных микропустотами; образец деформируется достаточно однородно. Резко возросшая в результате отжига структурная неоднородность полимера приводит к тому, что при одноосной ориентации его в первую очередь деформируются межкристаллитные прослойки, причем одновременно все, т. е. весь материал деформируется как целое.

В работе [5] отмечается, что в отличие от выявленного различия в образцах НПП и ОПП, деформированных в АС, электронно-микроскопическое исследование пленок ПП, деформированных в пластифицирующей жидкости, показало, что внешние различия между неотожженными и отожженными образцами отсутствуют. Как в том, так и в другом случае деформация происходит достаточно однородно, без образования крейзов. Если учесть, что присутствующий в объеме полимера еще до начала растяжения гептан вызывает процессы вторичной кристаллизации, подобно отжигу [6, 7], то одинаковый характер структурных перестроек при деформировании в нем НПП и ОПП объясняется сходством исходных структур полимеров.

Таким образом, обнаруженные в зависимости от термической предыстории и природы жидкости особенности характера структурных перестроек деформируемого ПП связаны с особенностями его структуры.

Можно предположить, что исходная морфология влияет и на проницаемость жидкостей через деформированные в них ПП-пленки, что даст возможность охарактеризовать структурные перестройки, происходящие в полимере в процессе вытяжки и количественно описать возникающую при этом пористую структуру.

Значительная проницаемость жидкостей через НПП- и ОПП-пленки, деформированные в жидких средах, показывает, что во всех рассмотренных случаях возникающая пористая структура содержит сквозные, открытые и взаимопроникающие микропустоты. Линейность зависимости проницаемости от приложенного давления в исследованном интервале значений (0,1–0,5 МПа) свидетельствует о ламинарности потока жидкости через сформировавшуюся структуру.

Обоснование применимости законов Пуазейля и Дарси – Хаппеля для описания течения жидкости в таких системах проведено в работе [8]. Показано, что уравнения для величин проницаемости G , эффективной пористости W и константы гидродинамического сопротивления K могут быть представлены в следующем виде:

$$G = \frac{\pi D_{\pi}^4 n \Delta P}{128 \eta \delta} \quad (1)$$

$$W = \frac{\pi D_{\pi}^2 n}{4} \quad (2)$$

$$K = \frac{G \eta \delta}{\chi \Delta P} = \frac{D_{\phi}}{32 \varphi} \left(\ln \left(\frac{1}{\varphi} \right) - \frac{1-\varphi^2}{1+\varphi^2} \right), \quad (3)$$

где ΔP – перепад давления, η – вязкость жидкости, δ – толщина пленки, χ – доля поверхности мембранны, занимаемая крейзами, n – число пор, D_{π} – диаметр пор, D_{ϕ} – диаметр фибрillard, φ – объемная доля фибрillardированного материала в крейзе.

С помощью уравнений (1)–(3) можно детально количественно описать

пористую структуру, возникающую при деформировании полимера в жидких средах, т. е. оценить средние эффективные диаметры пор и фибрилл, а также среднее число пор на единицу площади пленки (удельное количество).

Согласно закономерностям образования структуры крейзов, рассмотренным в работе [9], доля фибрillизованного материала в крейзе φ является величиной, обратной естественной степени вытяжки полимера в крейзах λ

$$\varphi = 1/\lambda \quad (4)$$

Для расчета среднего эффективного диаметра фибрилл было принято допущение, что естественная степень вытяжки ПП в крейзах такая же, как естественная степень вытяжки ПП в «шейке» при деформировании его на воздухе. Экспериментально определенная величина λ для НПП составила 4,7, для ОПП – 3,7.

Доля поверхности мембраны, занимаемая крейзами, рассчитывалась по формуле

$$\chi = \frac{\varepsilon}{\varepsilon+1} / \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right), \quad (5)$$

где ε – степень вытяжки полимера в жидкой среде.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости проницаемости G и эффективной пористости W НПП и ОПП от степени вытяжки их в *n*-пропаноле и гептане. Обращает на себя внимание аналогичный характер зависимостей рассматриваемых величин для каждой системы полимер – растворитель. Видно, что зависимости проницаемости и эффективной пористости в системе НПП – *n*-пропанол носят экстремальный характер с максимумом в районе 300%-ного удлинения, а в системах ОПП – *n*-пропанол и НПП и ОПП – гептан величины G и W возрастают во всем изученном интервале степеней вытяжки.

Представленные зависимости могут быть объяснены различиями в исходной надмолекулярной структуре ПП, подвергаемого деформированию в жидких средах, определяющими своеобразие структурных перестроек и свойства получаемых материалов.

На рис. 3 и 4 представлены рассчитанные с помощью уравнений (1) – (5) зависимости параметров пористой структуры, возникающей при деформировании НПП и ОПП в *n*-пропаноле и гептане (среднего эффективного диаметра пор и фибрилл и среднего числа пор на единицу поверхности образца), от степени вытяжки полимера в жидкой среде. Видно, что практически постоянный на начальных степенях вытяжки НПП в *n*-пропаноле размер пор затем постепенно уменьшается, средний эффективный диаметр фибрилл остается практически постоянным почти до 300%-ного удлинения. Что касается среднего числа пор на единицу поверхности образца, то оно увеличивается во всем интервале степеней вытяжки.

Иной характер носят зависимости параметров пористой структуры, возникающей при деформировании ОПП в *n*-пропаноле и НПП и ОПП в гептане. Число пор в таких образцах при достижении 100%-ной деформации резко сокращается, причем средний эффективный размер пор и средний эффективный диаметр фибрилл увеличиваются с ростом величины деформации во всем изученном диапазоне степеней вытяжки.

Такие различия в зависимостях всех рассмотренных величин для НПП и ОПП, деформированных в ААС, свидетельствуют о двух различных механизмах деформации полимеров – в процессе вытяжки формируются различные структуры пористых материалов, что и наблюдалось в работе [5].

Наоборот, одинаковый характер зависимостей параметров пористой структуры для НПП и ОПП, деформированных в пластифицирующей жидкости – гептане, указывает на сходные механизмы деформации НПП и ОПП в такой среде, что хорошо согласуется с выводами работы [5].

Из представленных данных видно, что крейзинг, сопровождающий деформирование НПП в ААС, принципиально не отличается от описанных

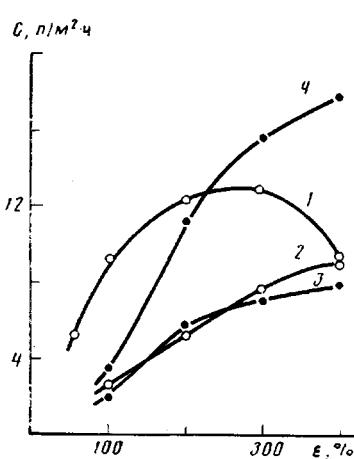


Рис. 1

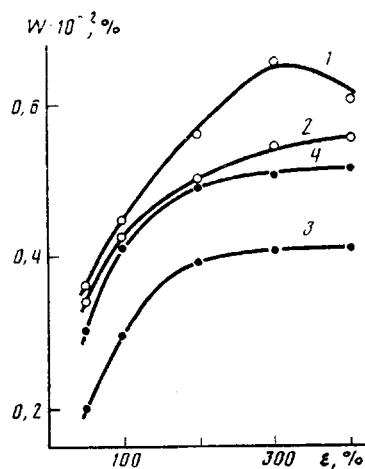


Рис. 2

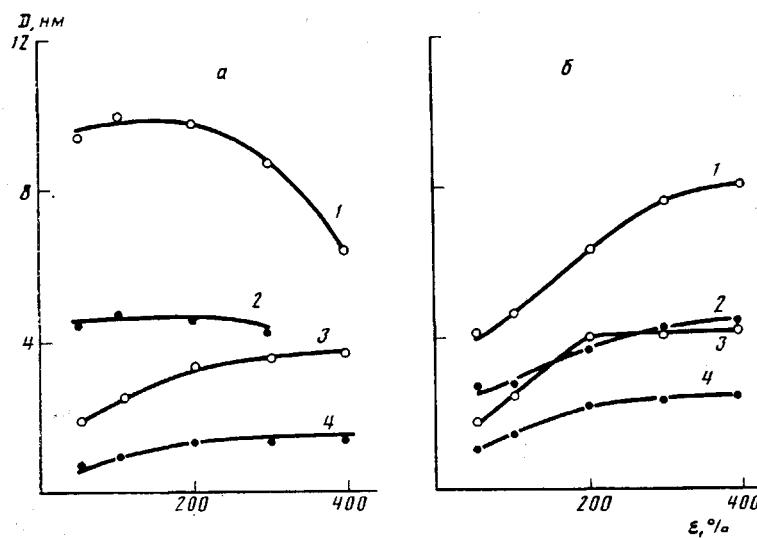


Рис. 3

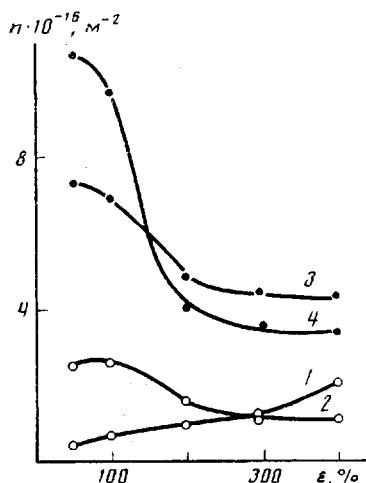


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость проницаемости n -пропанола (1, 2) и гептана (3, 4) через пленки НПП (1, 3) и ОПП (2, 4) от степени вытяжки ПП в этих средах. Рабочее давление 0,5 МПа

Рис. 2. Зависимость эффективной пористости от степени вытяжки НПП (1, 3) и ОПП (2, 4) в n -пропаноле (1, 2) и гептане (3, 4)

Рис. 3. Зависимость среднего эффективного диаметра пор (1, 3) и фибрilli (2, 4) ПП, деформированного в n -пропаноле (1, 2) и гептане (3, 4) от степени вытяжки для НПП (а) и ОПП (б)

Рис. 4. Зависимость среднего числа пор (в расчете на единицу поверхности) от степени вытяжки НПП (1, 3) и ОПП (2, 4) в n -пропаноле (1, 2) и гептане (3, 4)

в литературе процессов в стеклообразных полимерах. Начальному этапу растяжения НПП в *n*-пропаноле соответствует возникновение и рост микротрещин, затем начинается коагуляция высокодисперсного ориентированного материала микротрещин. Фибриллы, соединяющие их противоположные стенки, слипаются отдельными дестабилизованными участками, что приводит к увеличению количества пор и уменьшению их среднего размера. При этом уменьшаются величины пористости таких образцов и, следовательно, проницаемости *n*-пропанола через образцы НПП, деформированного в нем до соответствующих степеней удлинения, что способствует появлению экстремумов на кривых зависимостей проницаемости и пористости от степени вытяжки полимера в этой среде.

Постоянство среднего эффективного диаметра фибрилл почти до 300% -ного удлинения свидетельствует о том, что деформация НПП в *n*-пропаноле развивается по механизму вытяжки фибрилл путем перетекания блочного неориентированного материала полимера в фибриллы крейзов, а не путем деформации самих фибрилл. Коагуляция высокодисперсного ориентированного материала микротрещин при высоких степенях вытяжки (>300%) приводит к тому, что модель прямых жестких стержней, расположенных перпендикулярно течению жидкости (Дарси – Хаппеля), перестает работать. Рассчитанный с ее помощью средний эффективный диаметр при таких степенях удлинения имеет более низкие значения.

Иной механизм деформации сопровождает вытяжку ОПП в *n*-пропаноле. Одновременная деформация всех межкристаллитных прослоек при одноосной ориентации этого полимера приводит к тому, что зарождение микропор происходит сразу во всем объеме образца. На начальных стадиях вытяжки их значительно больше, чем в НПП, деформированном в *n*-пропаноле до тех же степеней удлинения. Однако поры в ОПП обладают меньшими размерами, чем в НПП, что и обуславливает меньшую проницаемость *n*-пропанола через образцы ОПП. Зарождение и рост большого числа мелких пор во всем объеме деформируемого в *n*-пропаноле ОПП способствует тому, что при достижении определенной степени деформации они начинают сливаться друг с другом. При этом число пор на единицу поверхности образца резко сокращается, а средний эффективный размер их продолжает увеличиваться.

Слияние микропор не может осуществиться без слипания части фибрillизованного материала полимера, составляющего стенки микропор. Средний эффективный диаметр фибрилл увеличивается с ростом степени вытяжки, причем, как следует из рис. 3, б (кривая 2), область резкого увеличения лежит в диапазоне степеней вытяжки от 100 до 200%, что совпадает с областью наиболее резкого уменьшения среднего числа пор на единицу поверхности ОПП, деформируемого в *n*-пропаноле (рис. 4, кривая 2).

Рассмотрим деформирование ПП в гептане – жидкости, пластифициющей полимер. В процессе вытяжки происходит деформация пластифицированных набухших аморфных областей. Кристаллиты как бы раздвигаются, образующиеся в полимере пустоты (поры) заполняются гептаном. После зарождения пор на начальных этапах вытяжки происходит их слияние. Это приводит к уменьшению числа пор, средние эффективные размеры которых возрастают во всем изученном интервале степеней вытяжки.

Предложенный механизм деформации НПП и ОПП в гептане близок по смыслу рассмотренному механизму деформации ОПП в *n*-пропаноле. Аналогично этому случаю объясняется возрастание среднего эффективного диаметра фибрилл, наиболее резкое в диапазоне степеней вытяжки от 100 до 200%. Следует обратить внимание на небольшие абсолютные величины среднего эффективного диаметра фибрилл, особенно для НПП, деформированного в гептане (рис. 3, а, кривая 4). То, что эта величина лежит в области от 0,7 до 1,2 нм, указывает на чрезвычайно мелкую диспергиацию ориентированного материала. Механизм массопереноса через такие структуры должен носить промежуточный (смешанный) характер между фазовым и диффузионным.

Можно предложить следующее объяснение различию в величинах проницаемости гептана через НПП и ОПП, деформированные в нем. Рост и совершенствование размеров кристаллитов при отжиге ПП происходит путем втягивания в них проходных цепей из аморфных областей полимера. Отжиг приводит к тому, что полимерный каркас, состоящий из кристаллитов, соединенных проходными цепями, становится более жестким. Начальный модуль упругости ОПП 800 Н/мм² выше, чем НПП (620 Н/мм²). Такое увеличение жесткости материала в результате отжига удерживает полимерный каркас при одноосной вытяжке ОПП в гептане от искажений в других направлениях, например оказывает препятствие при движении кристаллитов друг к другу в направлении, перпендикулярном направлению вытяжки. По сравнению с НПП объем образующихся при такой деформации пустот, заполненных жидкостью, у ОПП больше. Как следует из рис. 2, пористость ОПП, деформированного в гептане, больше, чем НПП. Этим и объясняется большее значение величины проницаемости гептана через ОПП по сравнению с НПП во всем изученном диапазоне степеней вытяжки.

Таким образом, в случае кристаллических полимеров, типичным представителем которых является ПП, классический крейзинг реализуется лишь для низкокристаллических и малоупорядоченных структур полимера. Если же путем отжига или пластификации жидкими средами увеличивать степень кристалличности и упорядоченности полимерной структуры, то механизм деформации полимеров в жидких средах становится подобен механизму деформации в жидких средах и на воздухе полимеров, получивших название hard-elastic. [10].

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. Джайл Р. Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. 552 с.
4. Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2169.
5. Шматок Е. А., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1752.
6. Vittoria V., Riva F. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1975.
7. De Candia F., Russo R., Vittoria V. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. № 6. P. 689.
8. Ярышева Л. М., Гальперина Н. Б., Аржакова О. В., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
9. Kramer E. J., Viveck R. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. P. 1195.
10. Cannon S. Z., McKenna G. B., Station W. O. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1976. V. 11. P. 209.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14.11.88

Ye. A. Shmatok, O. V. Arzhakova, L. M. Yarysheva, A. L. Volynskii,
N. F. Bakeev

PARAMETERS OF THE POROUS STRUCTURE AND MECHANISM OF DEFORMATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE IN ACTIVE LIQUID MEDIA

Summary

Permeability of adsorption-active (*n*-propanol) and plasticizing (heptane) liquids throughout PP films of various initial morphology strained in these liquids has been studied. The arising porous structures are characterized using Poiseuille and Darcy-Happel laws. Deformation of PP in liquid media is shown to proceed both following the mechanism of classic crazing and mechanism realized in the course of stretching of polymers known as «hard-elastic» ones. The mechanism is assumed to depend on the initial morphology of a polymer.