

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. Е. А. Шматок, С. В. Стаканова, О. В. Аржакова,
Л. М. Ярышева, А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

**СТРУКТУРА И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЛАМЕЛЯРНОГО
ПОЛИПРОПИЛЕНА, ДЕФОРМИРОВАННОГО НА ВОЗДУХЕ
И В ЖИДКИХ СРЕДАХ**

Методом проницания жидкостей под действием градиента давления изучены структурные перестройки, сопровождающие деформирование на воздухе и в жидкостях ламеллярного ПП со структурой типа *hard elastic*. Асимметричность и особая упорядоченность структуры такого полимера обусловливают возможность реализации в нем делокализованного крейзинга не только в жидкостях средах, но и на воздухе. Обнаружена высокая лабильность возникающей пористой структуры полимера, сопровождающаяся изменением проницаемости жидкости в течение десятков часов. На основании электронно-микроскопических и рентгеноструктурных исследований сделаны предположения о морфологии материалов, получаемых при деформировании ламеллярного ПП.

Известно, что вынужденно-эластическая деформация аморфных и кристаллических полимеров в жидкостях средах при приложении к ним растягивающего напряжения осуществляется путем развития крейзов, обладающих фибрillлярно-пористой структурой [1, 2]. В последнее время было показано, что развитие деформации путем крейзинга может иметь ряд особенностей. Наряду с развитием классического крейзинга в некоторых случаях возникновение пористости осуществляется путем так называемого делокализованного крейзинга. Главной особенностью делокализованного крейзинга является то, что в этом случае не удается наблюдать дискретных зон локализованной пластической деформации — крейзов, а развитие пористости происходит одновременно по всему объему деформируемого полимера [3, 4].

В то же время хорошо известно, что создание ламеллярной асимметричной кристаллической структуры в ПП [5] и некоторых других полимерах [6, 7] может привести к эффективному развитию пористости при одноосном растяжении и в отсутствие активной жидкости. Такого рода структура получила название *hard elastic*. Из имеющихся литературных данных следует, что развитие пористости в этих системах имеет много общего с процессом, который был ранее охарактеризован, как делокализованный крейзинг [4].

Цель настоящей работы — реализация ламеллярной структуры по методу, описанному в работе [8], и изучение структурных перестроек, происходящих в ней при деформировании как в жидкостях средах, так и на воздухе. Полученные результаты предполагается сравнивать с соответствующими данными, полученными ранее при изучении влияния отжига на структуру и свойства изотропного ПП [9, 10]. Предполагается также с помощью сканирующей электронной микроскопии попытаться выявить основные морфологические особенности таких материалов.

В работе использовали пленки ламеллярного ПП толщиной 120 мкм, полученные по методике, описанной в работе [8]. Деформирование их осуществляли на воздухе, а также в жидкостях средах: *n*-пропаноле (адсорбционно-активная среда) и гептане (пластифицирующая жидкость). Условия деформирования, методики определения пористости образцов и проница-

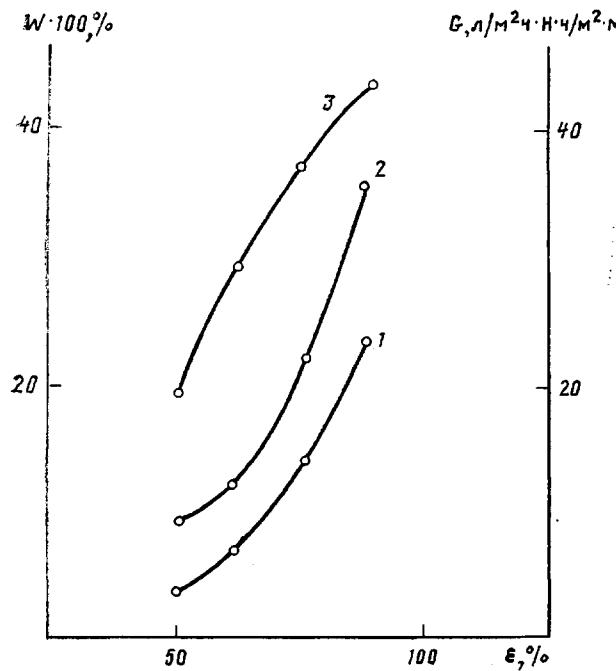


Рис. 1. Зависимость приведенной на толщину δ и вязкость η жидкости (κ -пропанол) проницаемости G (1, 2) и пористости W (3) от степени вытяжки ϵ ламеллярного ПП на воздухе сразу после растяжения (1) и через 1 сут после первого измерения проницаемости (2)

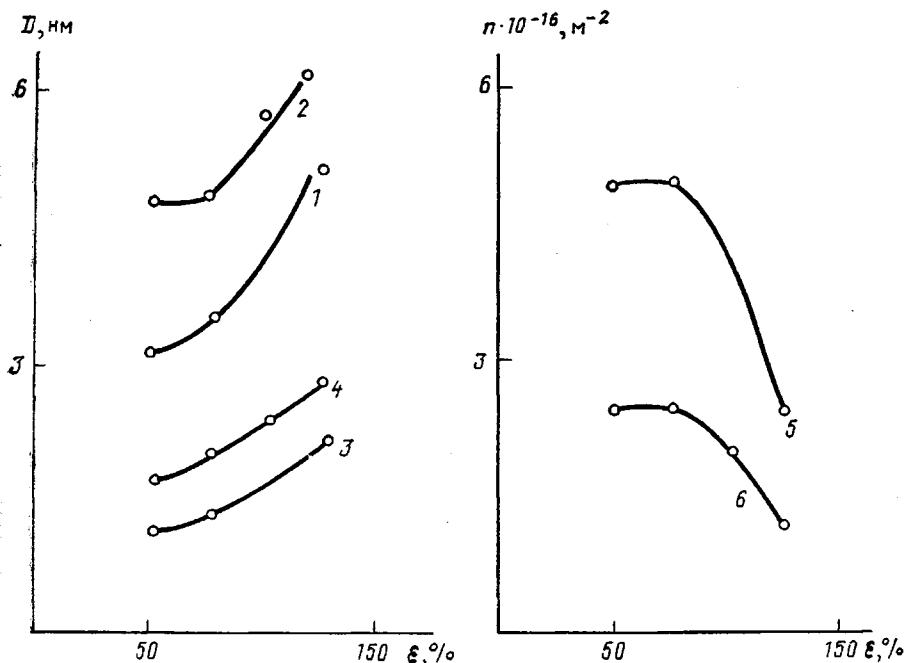


Рис. 2. Зависимости среднего эффективного диаметра пор D_n (1, 2) и фибрilla D_f (3, 4), а также количества пор на единицу поверхности n (5, 6) ламеллярного ПП сразу после деформирования (1, 3, 5) и через 1 сут после первого пропускания пропанола (2, 4, 6) от степени его вытяжки ϵ на воздухе

ния через них жидкостей под действием градиента давления приведены в работе [4].

На рис. 1 представлены зависимости пористости (кривая 1) и приведенной на вязкость η и толщину полимерной пленки δ проницаемости G κ -пропанола через деформируемые на воздухе до различных

степеней удлинения образцы ламеллярного ПП, снятые сразу после деформирования (кривая 1) и через 1 сут после первого пропускания жидкости и последующего ее удаления из образца (кривая 2). Приведенные на этом рисунке значения пористости свидетельствуют о том, что деформация осуществляется не только за счет крейзинга (в данном случае соответствующие значения пористости, как можно рассчитать, были бы выше на ~40%), но частично и за счет пластического сдвига структурных элементов полимера, не сопровождающегося увеличением объема.

С повышением степени деформации ламеллярного ПП на воздухе пористость получаемых образцов и проницаемость *n*-пропанола через них возрастают, хотя по абсолютной величине значения проницаемости оказываются несколько ниже полученных для системы отожженный при 140° ПП (ОПП) – *n*-пропанол [9]. Проницаемость жидкостей через ламеллярный ПП, деформированный на воздухе, имеет некоторые особенности, отличающие его от образцов ПП, имеющих иную морфологию. Оказалось, что через 1 сут после первого пропускания жидкости и последующего удаления ее из образца проницаемость *n*-пропанола для всех степеней вытяжки возросла в 1,2–2 раза.

Используя гидродинамические модели Хагена – Пуазейля и Дарси – Хаппеля [11], можно оценить параметры пористой структуры материала, получаемого деформированием на воздухе ламеллярного ПП (средний эффективный диаметр пор D_n и фибрill D_ϕ , среднее эффективное число пор на единицу подвергшейся деформированию поверхности образца n). При расчетах использовали полученное в работе [7] значение степени вытяжки полимера в фибрillах, равное пяти. Необходимо отметить, что в то время как D_n имеет достаточно ясный физический смысл, величина D_ϕ , определяемая в настоящей работе и в более ранних исследованиях [12, 13], носит достаточно условный характер. Это связано с тем, что морфология материалов, возникающая при реализации делокализованного крейзинга, в полной мере не установлена. Ниже остановимся на данном вопросе подробнее, а здесь несмотря на некоторую необоснованность этого предположения, будем считать, что структура, реализуемая при делокализованном крейзинге, аналогична структуре, характерной для классического крейзинга, т. е. представляет собой чередование асимметричных пустот и фибрill.

На рис. 2 представлены рассчитанные по проницаемости *n*-пропанола (непосредственно после вытяжки и через 1 сут после первого пропускания и удаления жидкой среды) зависимости от степени растяжения параметров пористой структуры, формирующейся при деформировании на воздухе ламеллярного ПП. Видно, что с увеличением степени вытяжки средние эффективные диаметры пор и фибрill возрастают, а среднее эффективное число пор на единицу подвергшейся деформированию поверхности образца сокращается. Ранее было отмечено [4, 9], что такая эволюция структуры характерна только для делокализованного крейзинга и сделаны предположения о причинах такой эволюции пористой структуры в процессе растяжения полимера. По абсолютной величине значения D_n и n структуры, сформировавшейся непосредственно после вытяжки ламеллярного ПП на воздухе, близки к рассчитанным для системы ОПП – *n*-пропанол [4, 9], а значения D_ϕ в ~2 раза ниже и приближаются к рассчитанным для данной системы через 1 сут после первого пропускания и удаления жидкости. В это же время значения D_n достигают величин в 2–3 раза больших, а n – в 1,5–2 раза меньших, чем в системе ОПП – *n*-пропанол.

Рассмотрим, какие структурные перестройки сопровождают деформирование ламеллярного ПП в жидких средах. В таблице представлены значения проницаемости, пористости и параметров пористой структуры для двух степеней растяжения ламеллярного ПП в *n*-пропаноле и гептане, со-поставленные со значениями рассматриваемых величин для тех же степеней растяжения его на воздухе.

Из данных, приведенных в таблице обращают на себя внимание значительно более высокие значения определенных по приращению объемов пористостей образцов ламеллярного ПП, вытянутых в жидких средах, по сравнению с деформированными на воздухе. Этот факт свидетельствует о

Проницаемость, пористость и параметры пористой структуры, формирующейся при вытяжке ламеллярного ПП в жидкких средах и на воздухе

Среда/ пенетрант	$\varepsilon, \%$	$\left(\frac{G \cdot \eta \cdot \delta \cdot 10^{10}}{M^2 \cdot q} \right) \left(\frac{H \cdot q}{M^2} \right) (M)$	$W, \%$	$D_{\Pi}, \text{ нм}$	$D_{\Phi}, \text{ нм}$	$n \cdot 10^{16},$ M^{-2}
<i>n</i> -Пропанол/	50	3,2	29	2,7	1,1	12,2
/ <i>n</i> -пропанол	75	6,0	39	3,2	1,5	9,2
Гептан/	50	2,1	31	2,0	0,9	22,0
/гептан	75	2,8	40	2,2	1,0	21,0
Воздух/	50	2,8	19	3,1	1,1	6,0
/ <i>n</i> -пропанол	75	5,0	29	3,4	1,3	6,0

том, что жидкие среды уменьшают вклад сдвиговой составляющей в неупругую деформацию ламеллярного ПП и способствуют более эффективному развитию пористости, как и для классического крейзинга. Из данных таблицы следует, что растяжение ПП в присутствии активных жидкостей приводит к заметному уменьшению диаметра пор и фибрилл. Этот эффект, очевидно, связан со стабилизирующим действием активной жидкости, снижающей межфазную поверхностную энергию полимера.

Оказалось также, что отмеченная выше лабильность структуры, характерная для ламеллярного ПП, деформированного на воздухе, наблюдается и в образцах, подвергнутых растяжению в жидкких средах. Было установлено, что через 1 сут после растяжения ПП в жидкой среде и первого пропускания пенетранта и его последующего удаления из образца наблюдается значительное (в 2–3 раза) возрастание проницаемости. После этого значения проницаемости стабилизируются и воспроизводятся при последующих замерах. По абсолютной величине они существенно превышают значения проницаемости, полученные для соответствующих систем ОПП – жидккая среда [4].

С чем же может быть связано наблюдающееся возрастание величины проницаемости жидкостей во времени? В работе [8] было показано, что в растянутом образце ламеллярного ПП в течение ~2,5 ч уменьшается напряжение. Такая релаксация напряжения должна сопровождаться соответствующими структурными перестройками полимера. Однако в рассматриваемом случае указанная релаксация напряжения не может быть единственной причиной наблюдающегося увеличения проницаемости, так как это увеличение не завершается через 2,5 ч после растяжения, а продолжается в течение 1 сут. Видимо, причиной столь глубоких структурных перестроек, приводящих к изменению проницаемости в течение длительных промежутков времени, является самопроникновение активной жидкости в структуру полимера под действием приложенного давления.

Особенно наглядно это проявляется при первом пропускании пластифицирующей жидкости – гептана под действием градиента давления через ламеллярный ПП, деформированный в гептане и на воздухе. Лабильность структуры, содержащей гептан, оказывается настолько сильной, что непосредственно после приложения давления в образце начинают идти структурные перестройки, приводящие к непрерывному возрастанию значений проницаемости, пока за несколько минут не будет достигнуто какое-то постоянное значение, свидетельствующее о стабилизации структуры. При повторном пропускании гептана через высушенные полимерные образцы такого эффекта не наблюдается.

Возникает вопрос о механизме обнаруженных явлений. С этой целью было предпринято малоугловое рентгеновское исследование образцов ламеллярного ПП до и после пропускания через них соответствующих пенетрантов. Типичные результаты такого исследования представлены на рис. 3.

Хорошо видно, что полученные рентгенограммы имеют вид, характерный для делокализованного крейзинга, и не содержат двух взаимно перпендикулярных рефлексов, наблюдающихся при рентгенофазовом иссле-

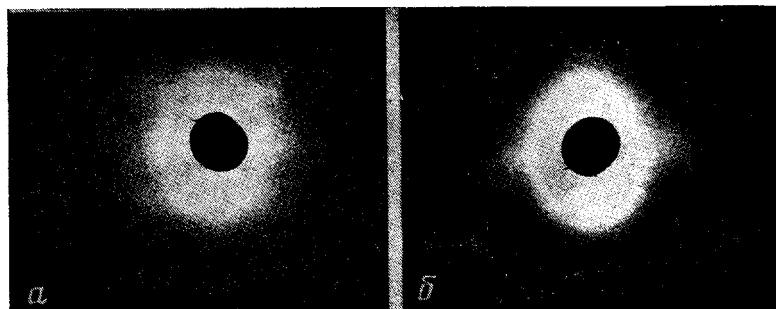


Рис. 3. Малоугловые рентгенограммы ламеллярного ПП, растянутого на 100% на воздухе, до (а) и после пропускания через него *n*-пропанола (б)

довании классических крейзов [2]. Образец ламеллярного ПП, исследованный сразу после растяжения на воздухе (рис. 3, а) дает малоугловую рентгенограмму в виде диффузного рассеяния с заметным утолщением на меридиане, подобным тому, которое наблюдается у ориентированных кристаллических полимеров, содержащих регулярную кристаллическую структуру, для которой характерен большой период. (Более подробно результаты малоуглового рентгенофазового исследования изложены в работе [4].)

Логично предположить, что такая рентгенограмма соответствует наличию в образце регулярно расположенных раздвинувшихся ламелей, повернутых на некоторый угол в результате пластической деформации. Рассеяние, вытянутое вдоль экватора рентгенограммы, обусловлено, по-видимому, соединяющим ламели фибрillярно-пористым материалом, ориентированным вдоль направления вытяжки. После пропускания жидкости через пористую структуру такого образца характер рентгенограммы заметно меняется (рис. 3, б). Она напоминает рентгенограммы вытянутого в жидкостях средах ОПП [4] и содержит диффузный рефлекс в форме эллипса со слабым пятном на экваторе рентгенограммы. Структура материала, которой соответствует такой вид рентгенограмм, может быть представлена в виде системы неупорядоченных ламелей, соединенных фибрillами, расположенным вдоль направления растяжения. Создается впечатление, что воздействие жидкости приводит к нарушению регулярности в расположении раздвинувшихся ламелей. Таким образом, влияние жидкости, проникающей под действием градиента давления через пористую структуру ламеллярного ПП, приводит к такой релаксации структуры, при которой нарушается регулярность в расположении раздвинувшихся в результате деформации кристаллических ламелей. Подобная перестройка, видимо, и вызывает соответствующее изменение проницаемости пенетранта, отмеченное выше.

Одной из перешенных задач является установление структуры материалов, реализующейся при развитии делокализованного крейзинга. Поскольку вид малоугловых рентгенограмм принципиально различен для делокализованного и классического крейзинга, необходимо попытаться получить прямые экспериментальные данные, позволяющие адекватно связать полученные картины малоуглового рассеяния с реальной структурой полимера. На рис. 4, а представлена электронная микрофотография фрагмента поверхности образца ламеллярного ПП, растянутого на 100% на воздухе. В электронном микроскопе образец исследовали в специальной рамке, фиксирующей его размеры и предотвращающей усадку. Хорошо видно, что поверхность образца имеет неоднородную структуру, напоминающую структуру крейзов.

Полученные ранее электронно-микроскопические фотографии поверхности указанных образцов, обладающей слоистой структурой с перетяжками между слоями, позволили авторам работы [8] предположить, что такую же слоистую структуру имеет весь полимерный материал. Увиденные структурные элементы поверхности интерпретировали как крейзы, аналогичные возникающим при деформировании стеклообразных полимеров в адсорбционно-активной среде. Однако подробное исследование поверхности и скола ламеллярного ПП, деформированного как на воздухе, так и в жид-

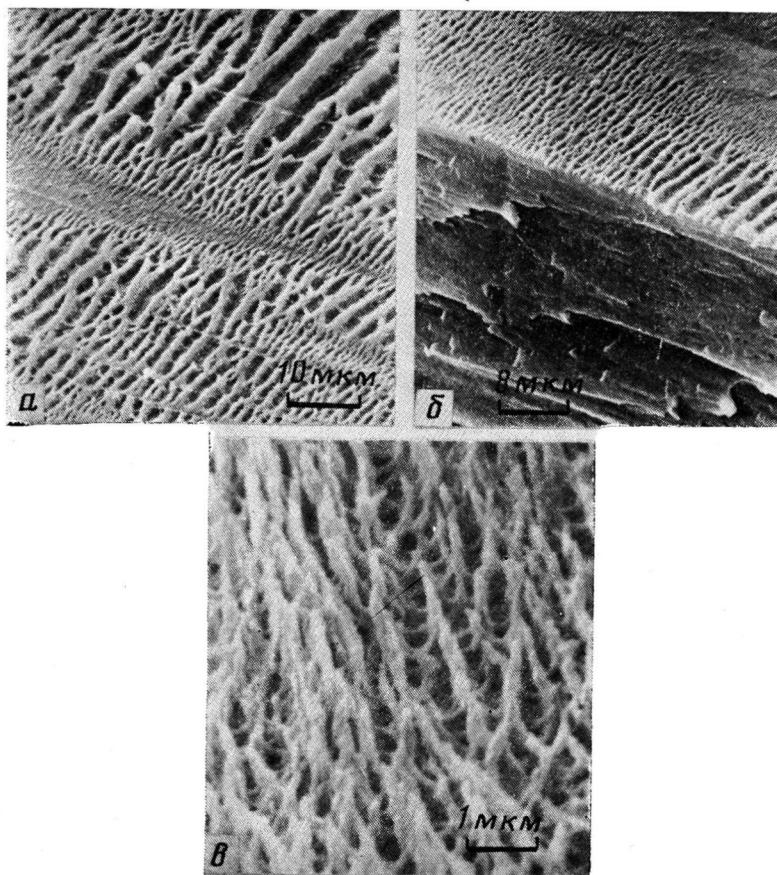


Рис. 4. Электронные микрофотографии образца ламеллярного ПП, растянутого на воздухе на 100%, до (а, б) и после перманганатного травления (в)

ких средах, показало, что подобную структуру имеет лишь тонкий поверхностный слой. В то же время отчетливо видно, что объем образца данной структурой не обладает. Как видно из рис. 4, б на сколе не удается выявить каких-либо структурных элементов, позволяющих охарактеризовать структуру полимера в целом. Появление такого поверхностного слоя может быть связано с процессами, происходящими при приготовлении ламеллярного ПП, с неравномерностью усадки в различных частях образца при отжиге растянутого в шейку ПП. Это приводит к тому, что недеформированные образцы ламеллярного ПП имеют неровную морщинистую поверхность, различные участки которой по-разному реагируют на воздействие приложенного к полимеру растягивающего напряжения.

Для выявления внутренних структурных элементов деформируемых образцов ламеллярного ПП они были подвергнуты перманганатному травлению [14]. Как на поверхности материала (рис. 4, в), так и на сколах, обнаружилось сложное ячеистое строение материала с преимущественной ориентацией ячеек в направлении, перпендикулярном направлению вытяжки. Из рис. 4, в следует, что диаметр фибрилл, соединяющих кристаллические ламели, в такой системе оказывается равным 400–800 Å, что более чем на порядок превышает значения, полученные методом жидкостного проникания. Подобные расхождения данных электронной микроскопии и других методов исследования *hard elastic* ПП отмечалось ранее в работе [15]. Видимо, это обусловлено тем обстоятельством, что при исследовании структуры таких материалов методом жидкостного проникания высокопрочный материал крейзов находится в жидкой среде и активно взаимодействует с ней. Из полимера, исследуемого в электронном микроскопе, ак-

тивная жидкость удалена, что может служить причиной глубоких структурных перестроек, описанных в работе [2].

Проведенные исследования выявили ряд особенностей делокализованного крейзинга, сопровождающего деформирование ламелярного ПП на воздухе и в жидких средах, обусловленных особой упорядоченностью такого полимера. К ним относится прежде всего сама возможность при деформировании ПП со структурой типа *hard elastic* реализовать в нем делокализованный крейзинг на воздухе в отсутствие жидкой среды. Одной из главных особенностей данной структуры является ее высокая лабильность, что существенным образом отражается на проницаемости и структуре таких материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kambour R. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 185 с.
3. Уколова Е. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989. 138 с.
4. Шматок Е. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989. 146 с.
5. Cannon S. L., McKenna G. B., Stutton W. O. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1976. V. 11. P. 209.
6. Adams W. W., Jang D., Thomas E. L. // J. Mater. Sci. 1986. V. 21. N 10. P. 2239.
7. Tanigami T., Jamaura K., Matsuzawa S., Ohsawa K., Miyasaka K. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. N 9. P. 4491.
8. Ефимов А. В., Лапшин В. П., Фартунин В. И., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 588.
9. Шматок Е. А., Козлова О. В., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 6. С. 1428.
10. Шматок Е. А., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1752.
11. Ярышева Л. М., Гальперина Н. Б., Аржакова О. В., Волынский А. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211.
12. Булаев В. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986. 163 с.
13. 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.
14. Olley R. H., Basset D. C. // Polymer. 1982. V. 23. N 12. P. 1750.
15. Chou C. J., Hiltner A., Baer E. // Polymer. 1986. V. 27. N 3. P. 369.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
28.12.90

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

STRUCTURE AND PERMEABILITY OF LAMELLAR POLYPROPYLENE STRAINED IN AIR AND IN LIQUID MEDIA

Summary

Structural rearrangements accompanying the deformation of lamellar polypropylene having the «hard elastic» type structure in air and in liquid media have been studied by the method of liquids permeability under the action of the pressure gradient. Asymmetry and special ordering of the structure of this polymer are shown to result in the possibility of realization in it of delocalized crazing not only in liquid media, but also in air. The high lability of the arising porous structure of a polymer is observed accompanied by the change of liquid permeability during tens hours. From electron-microscopic and X-ray studies the assumptions about the morphology of materials obtained as a result of deformation of lamellar PP are made.