

УДК 541.64:539(199+2)

© 1991 г. С. Г. Карпова, А. А. Попов, Г. Е. Заиков,
К. Барабаш, М. Меско

**ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ
И МОЛЕКУЛЯРНУЮ ДИНАМИКУ ОРИЕНТИРОВАННЫХ
СОПОЛИМЕРОВ И СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА**

В смесях ПЭ с ПП наиболее значительное изменение динамических и структурных параметров происходит, когда к ПП добавляется 1–10% ПЭ. В этом случае заметно увеличивается ориентация цепей ПЭ в аморфных областях, растет жесткость аморфных областей, повышается модуль упругости. Обратимое растяжение ориентированных смесевых композиций независимо от степени ориентационной вытяжки, состава смеси сопровождается ростом молекулярной подвижности. Стабильность к озонному воздействию меняется незначительно от состава смеси, в то время как при УФ-облучении стабильность резко снижается для смесей ПП с небольшим содержанием ПЭ. Поведение сopolимеров при растяжении резко меняется при добавлении к ПП >5% этиленовых звеньев. Обратимая деформация ориентированных сopolимеров с содержанием этиленовых звеньев <5% сопровождается ростом подвижности, и характер этой зависимости меняется на противоположный при более высоком содержании этиленовых звеньев. Симбатно с изменением подвижности меняются и сорбционные свойства. Стабильность к озонному и УФ-воздействию уменьшается в образцах с содержанием этиленовых звеньев >5%. Предложены структурные модели, в рамках которых непротиворечивым образом объясняются полученные закономерности.

В настоящее время проявляется большой интерес к изучению сopolимеров и смесевых композиций, которые широко используются в промышленности. Наиболее широко используются смеси на основе ПП и ПЭ. Показано [1–6], что смешение ПЭ и ПП может привести к более высоким значениям прочности и модуля упругости композиции с избытком ПП по сравнению с гомополимерами. Этот эффект усиливается в ориентированных волокнах и пленках. В некоторых случаях повышается стабильность к радиационному облучению [7]. При небольших добавках ПП к ПЭ наблюдается рост термостабильности при 200° [7], увеличивается стойкость к озонному окислению [8, 9]. Результаты изучения влияния растягивающих напряжений на стабильность к озонному окислению смесевых композиций показали, что при деформировании образцов до 10% стабильность резко падает. Именно в этой опасной зоне деформаций особенно заметно проявляется стабилизирующее действие малых добавок ПЭ к ПП, оно максимально при 10%-ной добавке ПЭВП.

Цель настоящей работы – выявить влияние растягивающих напряжений, УФ-облучения, озонного воздействия на структуру и динамику ориентированных образцов сopolимеров и смесевых композиций, так как до сих пор такие полимеры изучались в основном в изотропном состоянии. И на основании полученных результатов, используя также литературные данные, смоделировать структуру сopolимеров и смесей разного состава.

Использовали изотактический ПП с $M_w=2,86 \cdot 10^5$, $M_n=6,2 \cdot 10^4$ и ПЭ с $M_w=4,2 \cdot 10^4$, $M_n=2,7 \cdot 10^4$. Смесевые композиции готовили перемешиванием порошков исходных гомополимеров в шаровой мельнице в течение 1 ч при комнатной температуре с последующим пропусканием через микрореактор с температурой по зонам 413, 438, 463 К. Изотропные пленки получали прессованием при 463 К и давлении $2 \cdot 10^7$ Па на целлофановой подложке с последующим охлаждением до 303 К. Ориентацию пленок проводили методом локального нагревания. Температура ориен-

тации менялась в зависимости от состава смеси от 95–100 до 132° по мере увеличения содержания ПП в смеси.

Изучали сополимеры этилена с пропиленом, содержащие 2,2; 4,5; 7,1 и 10,1% этилена с индексом расплава 8,3; 3,6; 3,3; 3,2 г/10 мин соответственно, со степенью ориентационной вытяжки ~6–7. (Авторы признательны Локателли (фирма «Himond», Италия) за предоставление образцов.)

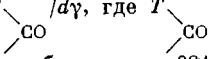
Степень кристалличности χ определяли методом ДСК на приборе ДСМ-2М. Скорость сканирования составляла 8 К/мин, навеска образца $8 \pm 0,1$ мг. Температурная шкала была проградуирована по индию; $T_{\text{пл}} = 429,6$ К. Термоплота плавления полностью кристаллического ПЭ и ПП составляли 284,2 и 135,9 кДж/г соответственно [10].

Молекулярную подвижность изучали методом парамагнитного зонда, определяя время корреляции t_c , характеризующее врачающую подвижность зонда по методике [11].

Физико-механические показатели смесевых композиций определяли на универсальной машине «Инстрон-1122». Модуль упругости E рассчитывали по линейному участку зависимости деформации ε от напряжения σ в области $\varepsilon \approx 1–2\%$. Образцы с базой 1 см испытывали при скорости растяжения 0,2 мм/мин.

Озонное окисление образцов осуществляли озонно-кислородной смесью с концентрацией озона 0,5 моль/м³. Степень окисления определяли методом ИК-спектроскопии на приборе «Specord IR-71» по изменению оптической плотности полосы поглощения карбонильной группы 1720 см⁻¹, как и в работе [12]. Степень ориентации в образцах (параметр f) оценивали по дихроизму полос 720, 730, 975, 1360 см⁻¹.

Ультрафиолетовое облучение проводили флуоресцирующей лампой (в атмосфере воздуха) типа Нарва UV-S-20 в области 300–400 нм с максимумом интенсивности при 350 нм. Номинальная мощность 20 Вт, интенсивность на расстоянии 1 м от лампы 0,24 Вт/м². Образцы размещали на 2 см от лампы. Температура при этом повышалась до 40°. Как и при озонном окислении, степень окисления оценивали по полосе 1720 см⁻¹. Для одной серии образцов рассчитывали концентрацию карбонильных групп по формуле



поглощения карбонилов, d – толщина образцов, $\gamma = 3810$ л/моль·см.

Растворимость фенилбензоата (ФБ) в полимере определяли, выдерживая пленки в насыщенных парах ФБ при 40° в течение 2 сут с последующим спектрофотометрическим анализом концентрации ФБ в полимере [13].

На рис. 1 представлены зависимости параметров χ , t_c и E от состава смеси. Наблюдаются следующие особенности. При малых добавках ПЭ к ПП кристалличность ПЭ заметно снижается, в то время как ориентация цепей ПЭ растет, следовательно, в данном случае увеличивается выпрямленность ПЭ-цепей в аморфных областях. Об этом также свидетельствует уменьшение молекулярной подвижности в этой области. Так как кристалличность и ориентация фазы ПП заметно не меняются, можно полагать, что рост модуля упругости при добавлении ПЭ к ПП в малых количествах прежде всего обусловлен увеличением ориентации аморфной фазы ПЭ. При добавлении ПП к ПЭ значительных изменений структурно-динамических параметров не наблюдается, заметно повышается лишь кристалличность фазы ПП (рис. 1).

Рассмотрим влияние растягивающих напряжений на динамику молекулярных движений. В работах [14, 15] было показано, что изменение подвижности при обратимых деформациях в основном связано с изменением свободного флюктуационного объема. Поэтому такие исследования помогают прогнозировать процессы сорбции, диффузии, скорость химических процессов и т. д. На рис. 2 представлены зависимости t_c от ε для чистого ПП, ПЭ и смеси 99% ПП и 1% ПЭ. Во всех случаях на начальном участке деформаций подвижность увеличивается, причем в ПП рост подвижности наблюдается до $\varepsilon \approx 10–11\%$, в ПЭ до ~4–5% и смесевой композиции до $\approx 5–6\%$, т. е. добавление всего 1% ПЭ к ПП приводит к резкому уменьшению области роста молекулярной подвижности. Дальнейшее растяжение всех изучаемых смесевых композиций сопровождается замедлением подвижности. Аналогичные закономерности были получены и для других составов смесей.

Рассмотрим влияние УФ-облучения и озонного воздействия на смесевые композиции. Известно [16, 17], что механизм окисления при УФ-облучении и озонном воздействии различен; в первом случае реализуется цепной механизм, причем передача кинетической цепи в ПП происходит вдоль макромолекулы, тогда как в ПЭ имеет место межмолекулярная передача цепи [16]. Озонное окисление носит локальный характер и выход из клетки составляет ~1% [17]. На рис. 3 приведены зависимости степени окис-

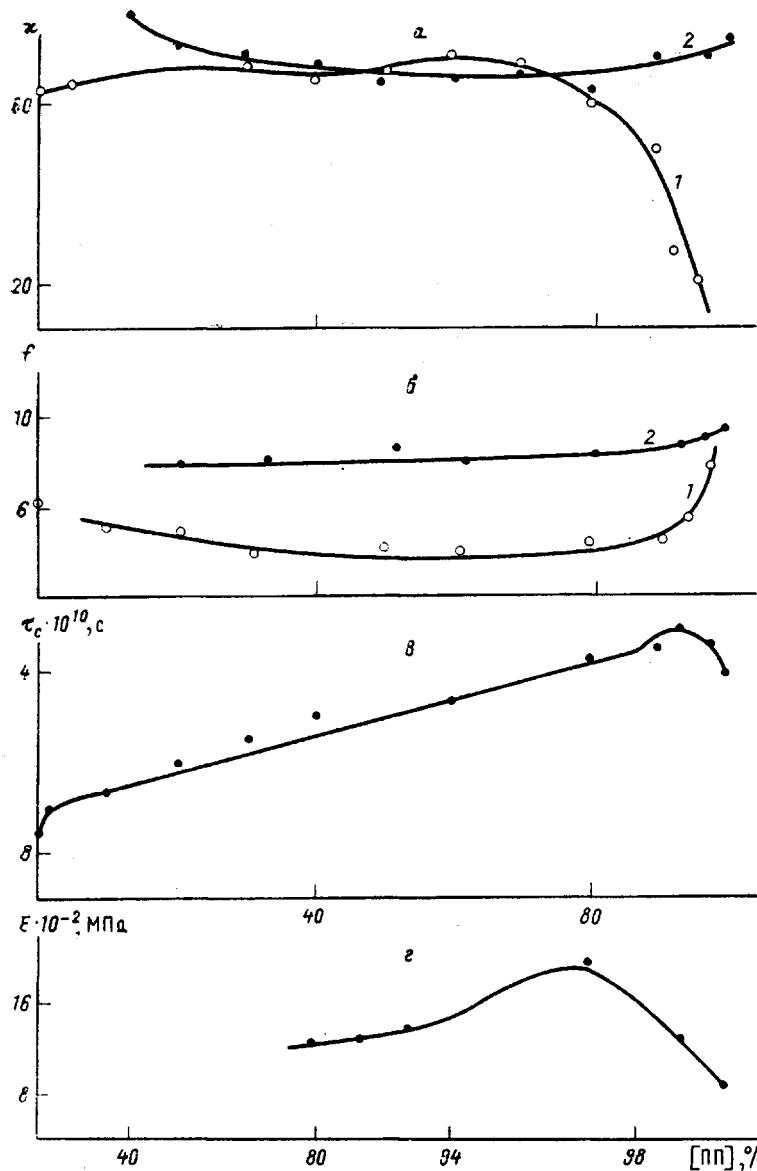


Рис. 1. Зависимости от состава смеси x для ПЭ (1) и ПП (2), параметра f при 720 (1) и 975 см^{-1} (2) (б), τ_c (в) и E (г). Степень ориентационной вытяжки $\lambda \sim 6-7$

ления D от состава смеси при озоновом окислении и УФ-облучении. В первом случае не наблюдается экстремальных зависимостей D от состава, в то время как при УФ-облучении такая зависимость носит сложный характер. Чистые ПП и ПЭ достаточно стабильны в данных условиях, однако при добавлении небольших количеств ПЭ (1–10%) к ПП резко снижается стабильность таких полимеров к УФ-облучению. Более высокое содержание ПЭ в смеси сглаживает этот эффект. На рис. 3 представлены зависимости концентрации $[>\text{CO}]$ от состава после облучения в течение 7 сут. Для этих же образцов была получена зависимость τ_c от состава. Наблюдаются симметричные изменения τ_c и $[>\text{CO}]$, что свидетельствует о сильном увеличении жесткости аморфной фазы после УФ-воздействия в смесях с малым содержанием ПЭ. Полученные закономерности можно объяснить в рамках следующих представлений.

Из литературных данных [5, 6] известно, что при добавлении к ПП небольших количеств ПЭ заметно уменьшаются размеры сферолитов как

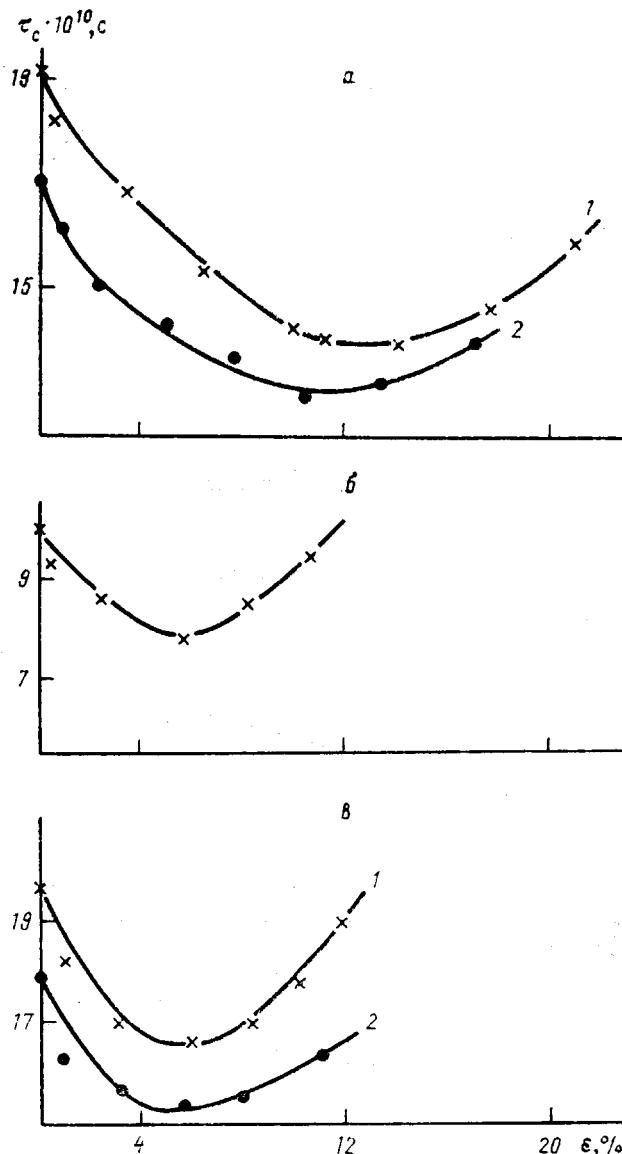
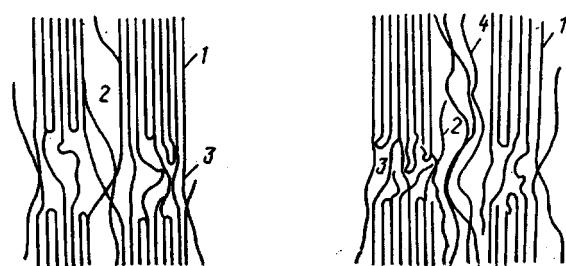


Рис. 2. Зависимости τ_c от ϵ : а – ПП с $\lambda \sim 8$ (1) и 5 (2); б – ПЭ с $\lambda \sim 9$; в – смеси ПП (99%) и ПЭ (1%) с $\lambda \sim 8$ (1) и 5 (2)

ПП, так и ПЭ. Частицы ПЭ окклюдируют часть матричного полимера, тем самым резко увеличивая эффективную поверхность контакта между компонентами. Очевидно, что именно сильное межфазное взаимодействие между ПП и ПЭ приводит к тому, что цепи ПЭ при ориентационной вытяжке сильно ориентируются, располагаясь в межфибрillярных областях (поскольку частицы ПЭ практически аморфизованы). В таком случае структуру чистых ПЭ, ПП и смеси с малым содержанием ПЭ можно смоделировать следующим образом:



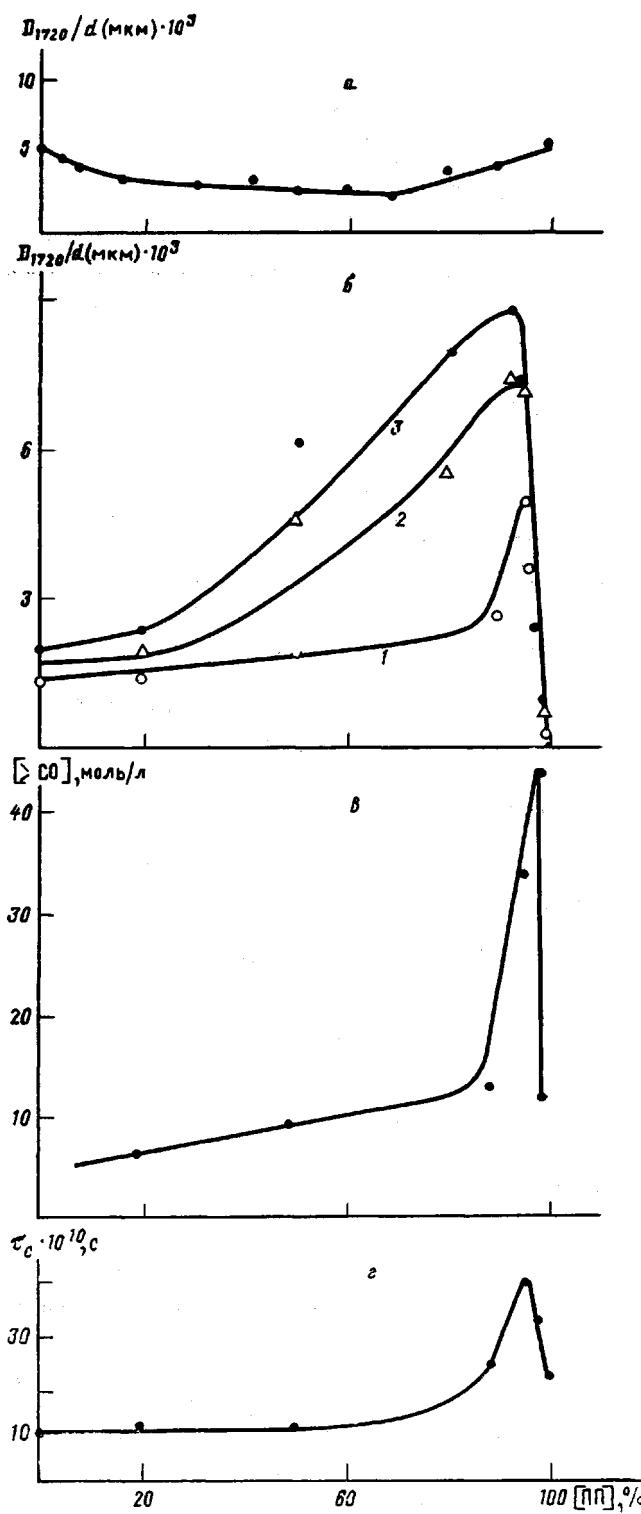


Рис. 3. Зависимости от состава смеси степени окисления D при озонном воздействии (a) и УФ-облучении в течение 7 (1), 10 (2) и 14 сут (3) (б), а также зависимости от состава смеси концентрации $\{>\text{CO}\}$ при УФ-облучении в течение 7 сут (с) и τ_c после облучения в течение 7 сут (д)

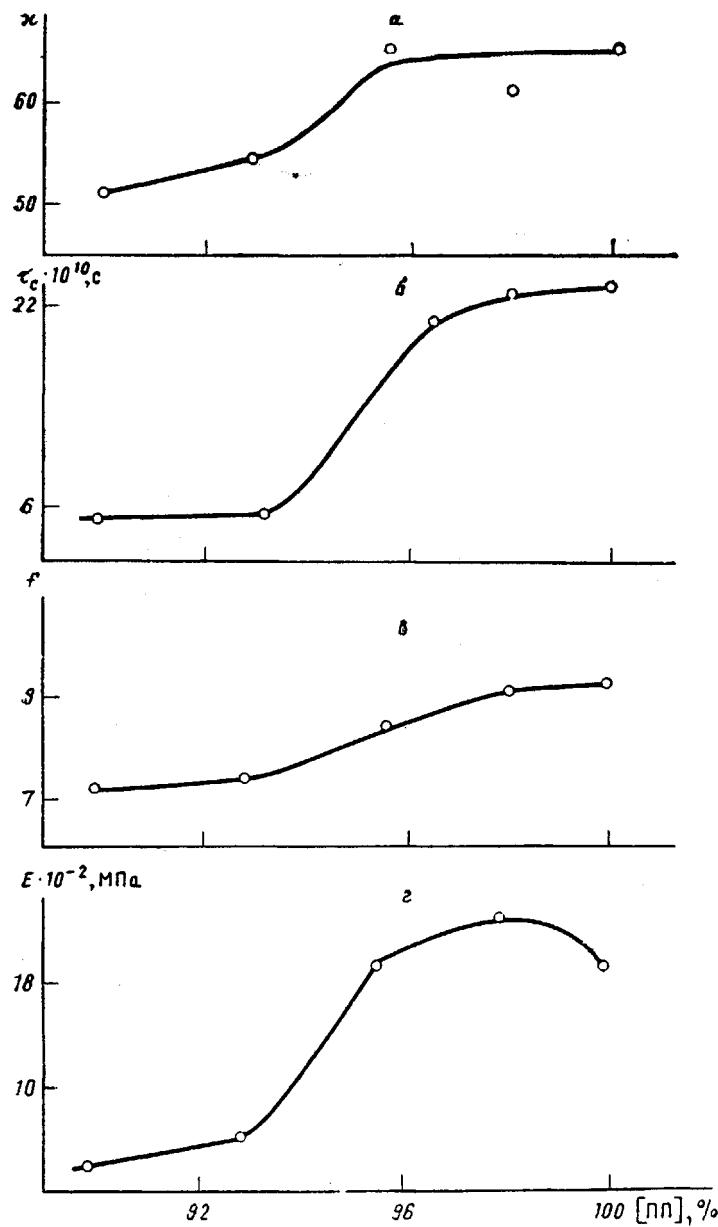


Рис. 4. Зависимости x (а), параметра τ_c при 975 см^{-1} (б), f (в) и E (г) от содержания этиленовых звеньев в сополимере

(1 — кристаллы, 2 — межфибриллярные аморфные области, 3 — межкристаллитные аморфные области, 4 — макромолекулы ПЭ).

По-видимому, в чистых ПП, ПЭ, где кристаллы препятствуют передаче цепи, обусловливая тем самым короткие цепи окисления, реализуется сравнительно высокая стабильность к УФ-облучению, в то время как наличие выпрямленных цепей ПЭ в межфибриллярных прослойках обуславливает существование длинных цепей окисления и, как результат, стабильность к облучению уменьшается. При более высоком содержании ПЭ в ПП кристалличность ПЭ возрастает (рис. 1), уменьшается взаимодействие между ПЭ и ПП [6], при ориентационной вытяжке, по-видимому, образуются независимые фибриллы ПП и ПЭ.

Рассмотрим влияние внешних воздействий на свойства сополимеров. На рис. 4 представлены зависимости x , τ_c и E от содержания этиленовых звеньев в сополимере. Как видно, при добавлении небольшого количества

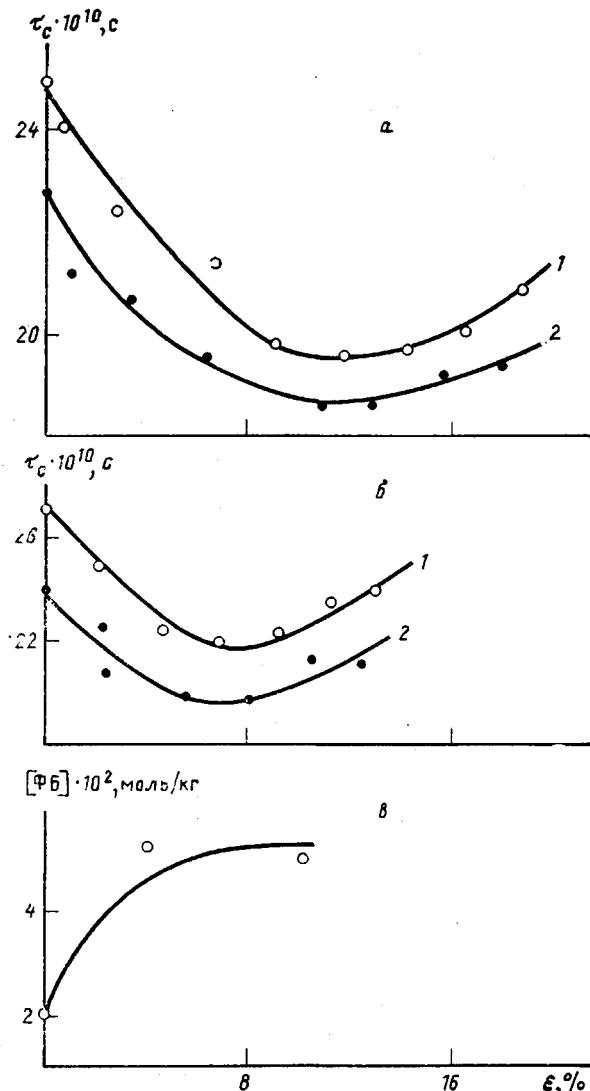


Рис. 5. Зависимости от деформации ϵ τ_c (а, б) и $[\Phi_B]$ (в). а: ПП с $\lambda \sim 8$ (1) и 6 (2); б – сополимер, содержащий 2,2% этиленовых звеньев с $\lambda \sim 7$ (1) и 5 (2); в – тот же сополимер с $\lambda \sim 7$

этиленовых звеньев (2,2 или 4,5%) значения приведенных параметров практически не меняются; при добавлении 7,1 или 10,1% этиленовых звеньев заметно уменьшается кристалличность, увеличивается молекулярная подвижность, заметно снижается модуль упругости, уменьшается ориентация цепей.

Обратимое растяжение также по-разному влияет на изменение молекулярной подвижности и на процессы сорбции (рис. 5 и 6).

Из рис. 5 видно, что обратимое растяжение образцов сополимера, содержащего 2,9% этиленовых звеньев, сопровождается ростом молекулярной подвижности независимо от степени вытяжки λ . Причем с ростом λ жесткость аморфных областей в ненагруженных образцах увеличивается. Аналогичные закономерности получены и для сополимера с 4,5% этиленовых звеньев, а также для чистого ПП. Однако если в чистом ПП молекулярная подвижность увеличивается до 10–11%, то в сополимерах эта величина возрастает до 5–6%. Аналогичные закономерности, как показано выше, наблюдаются и в смесевых композициях.

Изучение сорбции показало, что при растяжении сополимеров с малым содержанием этиленовых звеньев количество сорбированного вещества рас-

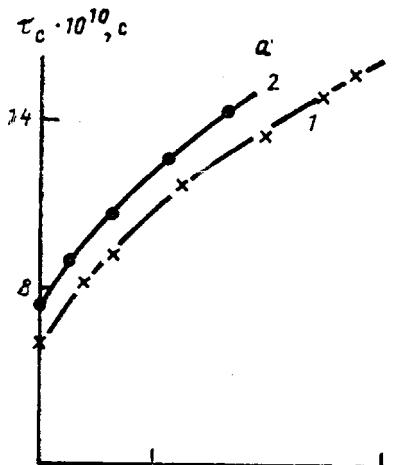


Рис. 6. Зависимость τ_c (а) и концентрации [ФБ] (б) от ϵ для сополимера, содержащего 7,1% этиленовых звеньев при $\lambda \sim 5$ (1), 9 (2)

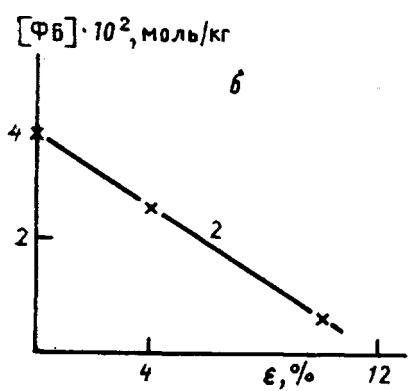


Рис. 7. Зависимость степени окисления D от содержания этиленовых звеньев в сополимере при озонном (1) и УФ-воздействии (2)

Рис. 6

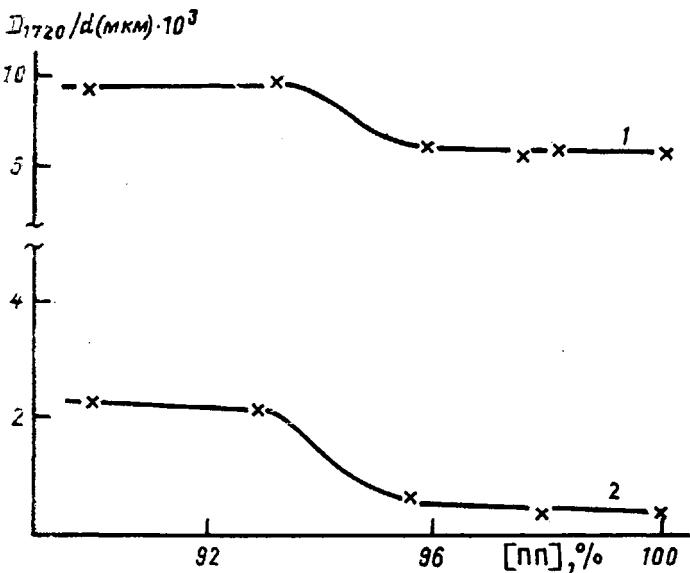


Рис. 7

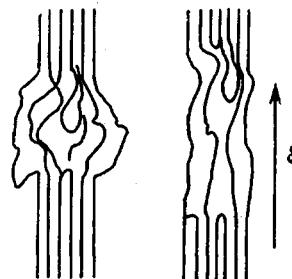
тет, что, по-видимому, обусловлено как увеличением подвижности, так и разуплотнением аморфных областей (рис. 5). Другие закономерности имеют место при растяжении сополимеров с добавлением 7,1 или 10,1% этиленовых звеньев. Независимо от степени ориентационной вытяжки растяжение сопровождается уменьшением подвижности, причем величина λ заметно не влияет на динамику молекулярных движений в аморфных областях.

тях. Сорбция ФБ при растяжении таких образцов также уменьшается (рис. 6).

Для изучаемых сополимеров существует различие в стабильности к озонному и УФ-воздействию. ПП и сополимеры с содержанием 2,2 или 4,5% этиленовых звеньев обладают практически одинаковой стабильностью в условиях нашего эксперимента. Более высокое содержание этиленовых звеньев приводит к уменьшению стабильности полимера, причем, независимо от вида воздействия, это изменение невелико (рис. 7).

Полученные закономерности можно объяснить в рамках следующих представлений. При небольшом содержании этиленовых звеньев на поверхности фибрилл при ориентационной вытяжке формируются структуры из выпрямленных цепей, что и приводит к сравнительно высокой стабильности в условиях внешних воздействий. Однако при обратном растяжении таких полимеров молекулярная подвижность растет, происходит, вероятно, разуплотнение аморфных областей (по аналогии с экспериментами, описанными в работах [14, 15], что подтверждается экспериментами по сорбции ФБ (рис. 5). По-видимому, при нагружении таких полимеров можно ожидать уменьшения стабильности при внешних воздействиях.

Увеличение этиленовых звеньев препятствует процессу кристаллизации и плотной укладке макромолекул. Структура после ориентационной вытяжки имеет следующий вид:



Отсутствие плотно упакованных структур в аморфных областях в ненагруженных сополимерах с достаточно высоким содержанием этиленовых звеньев (7–10%) приводит к уменьшению стабильности (рис. 7) по сравнению с сополимерами с малым содержанием этиленовых звеньев. Однако при растяжении таких сополимеров, вероятно, макромолекулы затягиваются в межкристаллитные аморфные прослойки, что способствует уплотнению этих областей, это косвенно подтверждается экспериментами по сорбции ФБ (рис. 6). Следовательно, при растяжении сополимеров с содержанием этиленовых звеньев 7–10% можно ожидать увеличения стабильности по отношению к внешним воздействиям.

Авторы выражают благодарность А. П. Марьину за предоставление данных по сорбции ФБ в изучаемых полимерах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плохоцки А. // Полимерные смеси. Т. 2. М., 1981. С. 339.
2. Kojima M., Magill J. M. // J. Appl. Phys. 1974. V. 10. № 3. P. 4159.
3. Lovinger A. I., Williams M. L. // J. Appl. Polymer Sci. 1980. V. 25. № 5. P. 1703.
4. Фридман М. Л., Прут Э. В. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 309.
5. Ерина Н. А., Компаниец Л. В., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Механика композит. материалов. 1987. № 6. С. 963.
6. Ерина Н. А., Компаниец Л. В., Крючков А. Н., Кнунианц М. И., Прут Э. В. // Механика композит. материалов. 1988. № 4. С. 609.
7. Gorelik B. A., Sokolova L. A., Grigoriev A. G., Koshelev S. D., Semenenko E. I., Matiushin G. A. // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1989. V. 28. P. 249.
8. Попов А. А., Заиков Г. Е., Прачелла М., Мартушелли Е. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2396.
9. Попов А. А., Руссак А. В., Леднева О. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1836.
10. Cipitiotu A., Constantinescu A., Dobrescu V. // IUPAC Macro-83. Budapest, 1983. Sec. 4. P. 727.

11. Попов А. А., Карпова С. Г., Подкопаева Е. В., Коварский А. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 868.
12. Блинов Н. Н., Попов А. А., Раковски С. К., Столяров А. К., Шопов Д. М., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2212.
13. Марьин А. П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1974. 158 с.
14. Карпова С. Г., Попов А. А., Заиков Г. Е. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 5. С. 1159.
15. Карпова С. Г., Попов А. А., Чесалун С. Н., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1404.
16. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М., 1982. С. 182.
17. Попов А. А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988. 272 с.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию
08.02.91

S. G. Karpova, A. A. Popov, G. Ye. Zaikov,
K. Barabash, M. Mesko

**INFLUENCE OF EXTERNAL ACTION ON THE STRUCTURE
AND MOLECULAR DYNAMICS OF ORIENTED COPOLYMERS
AND BLEND COMPOSITIONS ON THE BASE
OF POLYPROPYLENE AND POLYETHYLENE**

S u m m a r y

The most essential change of dynamic and structural parameters of PP/PE blends is observed for 1-10% of PE added to PP. In this case the orientation of PE chains in amorphous regions is essentially increased, rigidity of amorphous regions and modulus of elasticity are enhanced. Reversible stretching of oriented blend compositions is accompanied by increase of molecular mobility independently on the degree of stretching and blend composition. Resistance towards the ozone action changes slightly with blend composition, while under UV-irradiation the stability sharply decreases for blends of PP with small content of PE. The behavior of copolymers under stretching changes sharply for the content of ethylene units in PP exceeding 5%. In this case the reversible strain of oriented copolymers is accompanied with decrease of mobility, the character of this dependence becomes opposite at lower content of ethylene units. Analogous change is observed was sorptional properties. Resistance towards ozone and UV action decreases in samples containing above 5% of ethylene units. The structural models permitting to explain the obtained regularities are proposed.