

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ХАРАКТЕР ОДНООСНОЙ ВЫТЯЖКИ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

© 1993 г. Л. Ю. Огрель*, М. Л. Кербер*, М. С. Акутин*, А. С. Кечекьян**,
Т. А. Яркова*, В. И. Клейнер**, Б. А. Кренцель**, Н. Н. Кузьмин**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 23.11.92 г.

Исследованы процессы одноосной вытяжки в высокомодулем состоянии поли-4-метилпентена-1, немодифицированного и модифицированного малыми количествами кремнийорганических добавок. Найдены оптимальные условия получения и ориентационной вытяжки пленок поли-4-метилпентена-1. Модификация поли-4-метилпентена-1 кремнийорганическими производными позволяет увеличить степень ориентационной вытяжки, проводить ориентацию в более мягких условиях и достигать больших эффектов по сравнению с немодифицированным полимером.

Поли-4-метилпентен-1 (ПМП) представляет собой стереорегулярный, частично кристаллический разветвленный высший полиолефин, относящийся к классу теплостойких высокоплавких термопластов. В последнее время ПМП уделяют повышенное внимание благодаря комплексу интересных свойств. ПМП помимо высокой прозрачности и теплостойкости обладает хорошими волокнообразующими свойствами и газоразделяльными характеристиками, что определяет возможность его эффективного использования для производства газоразделяльных полимерных мембран [1, 2]. В России ПМП выпускается сравнительно недавно в опытно-промышленном масштабе под маркой "Темплэн" [3].

Настоящая работа посвящена выбору условий получения из ПМП одноосно-ориентированных пленок, в которых в максимальной степени были бы реализованы физико-механические возможности ПМП.

Для осуществления поставленной задачи было использовано одновременное сочетание метода ориентационной вытяжки полимера в высокомодулем состоянии и метода модификации полимера малыми количествами различных добавок [4]. Модификация малыми добавками обеспечивает более полное прохождение ориентационных процессов с меньшими напряжениями благодаря увеличивающейся подвижности отдельных звеньев и элементов макроцепи. Именно сочетание этих подходов, по нашему мнению, позволяет в полной мере осуществить необходимые структурные перестройки в полимерном материале, приводящие к значительному увеличению его прочностных характеристик.

Образцы для ориентационной вытяжки готовили из базового ПМП марки "Темплэн" с температурой плавления 240°C и показателем текучести расплава 18 г/10 мин. Пленки-заготовки формировали прессованием ПМП при 250°C и давлении 15 МПа с последующей закалкой в воде со льдом с целью получения структуры с наименьшей степенью кристалличности, составляющей по данным рентгеноструктурного анализа 25 - 30%. Затем пленки-заготовки толщиной 150 мкм нарезали на полоски 50 × 2 мм с помощью специального приспособления, снабженного микрометрическим винтом. Температуру прессования пленок-за-

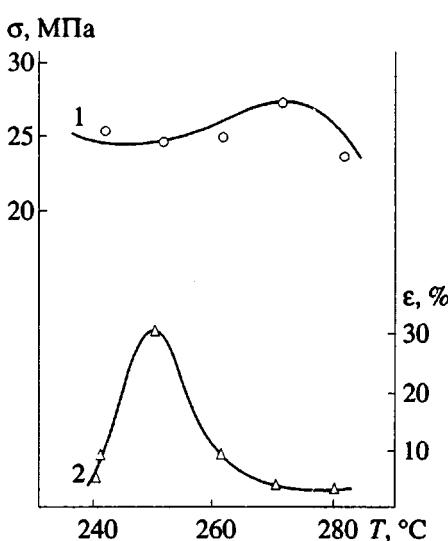


Рис. 1. Зависимость прочности σ (1) и относительного удлинения ϵ (2) ПМП от температуры прессования образцов.

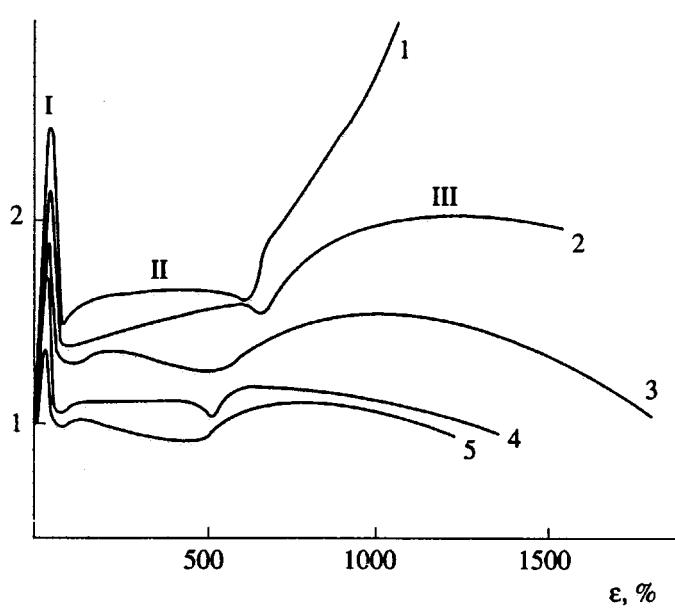
$F, \text{Н}$ 

Рис. 2. Диаграммы растяжения ПМП при 80 (1), 90 (2), 100 (3), 110 (4) и 120°C (5). F – растягивающее усилие, ϵ – степень вытяжки.

готовок выбирали исходя из результатов серии опытов по влиянию на свойства образцов температуры прессования в интервале 240 - 300°C. В случае прессования при 250°C наблюдали максимальное удлинение образцов. Прочность при этом изменялась незначительно (рис. 1). Испытание пленок проводили на машине "Тиратест 2200" с одновременной записью диаграммы растяжения. Ориентационную вытяжку образцов осуществляли на машине FPZ-10, снабженной герметично закрывающейся термокамерой, в которой поддерживали заданную температуру с точностью до 0.1°C. После термостатирования системы в течение 2 - 3 мин проводили ориентационную вытяжку со скоростью 50 мм/мин. Для выбора оптимальной температуры ориентации снимали деформационные кривые исходного (не-модифицированного) ПМП при различных температурах.

На рис. 2 приведены диаграммы растяжения образцов ПМП в интервале 80 - 140°C. На кривых растяжения можно выделить три отдельных участка. В работе [5] показано, что на участке I происходит деформация сферолитов, о чем свидетельствует их эллипсоидная форма. На участке II наблюдается преобразование сферолитной структуры в фибрillлярную (образование шейки). На участке III происходит деформация фибрillлярной структуры, расслоение ее на отдельные микрофибриллы, сопровождающееся

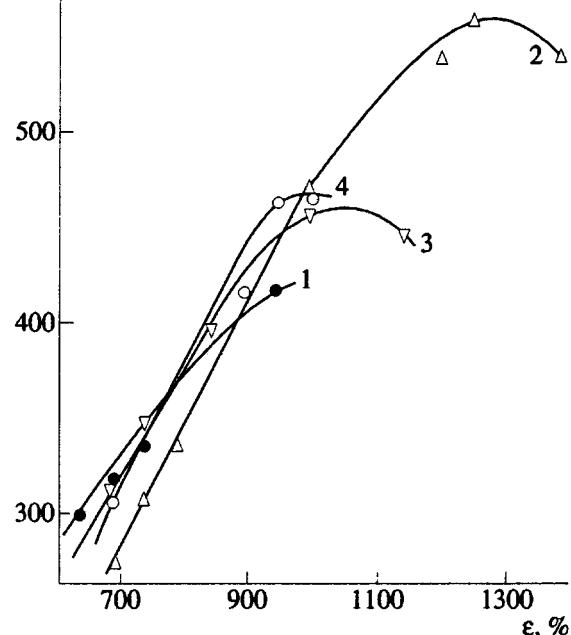
 $\sigma, \text{МПа}$ 

Рис. 3. Зависимость прочности при растяжении σ ПМП от степени предварительной вытяжки ϵ при 80 (1), 100 (2), 110 (3) и 120°C (4).

разрывами последних, и, наконец, разрушение полимера.

По данным рентгеноструктурного анализа, кристаллическая структура ПМП на участках II и III отличается только монотонно возрастающей степенью ориентации. В то же время переход участка II в III сопровождается небольшим падением напряжения. Смысль этого перехода остался не до конца ясен авторам. Поскольку на II и III участках ориентации не обнаружены существенные изменения в кристаллической фазе, скорее всего переход II III связан с некристаллической составляющей полимера.

По мнению авторов работ [6, 7], аморфная фаза ПМП обладает некоторым порядком. Недавно установлено [8], что некристаллическая составляющая ПМП имеет мезоморфное строение нематического типа. Данная мезофаза существует в температурной области как ниже температуры плавления полимера, так и в некотором температурном интервале выше температуры плавления. Важно отметить, что в случае ПМП некристаллическая компонента практически однородна, т.е. аморфно-изотропная составляющая (с точностью до используемого метода определения) отсутствует полностью или доля ее крайне незначительна.

Образцы пленок ПМП с различной кратностью вытяжки испытывали на прочность. На рис. 3 приведены кривые зависимости прочности образцов, ориентированных при различных тем-

пературах, от степени предварительной вытяжки. Таким образом были определены оптимальные условия ориентации для базового ПМП: температура вытяжки 100°C, степень предварительной вытяжки 1250%. Скорость ориентации, как отмечено выше, составляла 50 мм/мин. Но и при скорости 10, 20 и 60 мм/мин существенных изменений в результатах испытаний обнаружено не было. Литературные данные [9] также подтверждают полученный нами результат об отсутствии существенного влияния скорости деформации на механические свойства ПМП.

В ряде работ [10, 11] показано, что модификация полимеров небольшим количеством различных добавок способствует более глубокому протеканию ориентационных процессов с меньшими напряжениями. При этом увеличиваются прочностные характеристики полимеров. В качестве модифицирующих добавок нами были использованы кремнийорганические соединения типа октаметилциклотрасилоксана (ОМЦТС) и тристриметилсилокси)фенилсилана (ТМФС) в количествах 0.5 - 2% в расчете на массу модифицируемого ПМП.

Рис. 4 иллюстрирует увеличение прочностных характеристик образцов с введением в ПМП модифицирующей добавки ТМФС. При повышении содержания модифицирующей добавки в полимере ориентацию можно проводить при более низких температурах, так как и рост температуры ориентации, и увеличение содержания модификатора приводят к одному и тому же эффекту — вызывают повышение подвижности звеньев и элементов цепи макромолекул и облегчают процессы ориентации.

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что использование метода ориентационной вытяжки в высокоэластическом состоянии позволяет повысить прочность пленок из ПМП. Модификация ПМП малыми добавками жидких кремнийорганических соединений обеспечивает возможность проведения ориентационной вытяжки полимера в более мягких условиях и приводит к дополнительному упрочнению материала. Для ориентационной вытяжки наиболее пригодны заготовки с наименьшей степенью кристалличности.

Рассмотрим возможные причины аномально-го улучшения деформационно-прочностных характеристик ПМП с понижением его степени кристалличности. Вероятно, это вызвано особенностью строения некристаллической составляющей ПМП. Известно [12], что уменьшение степени кристалличности полиолефинов, например ПЭВД, за счет увеличения доли аморфно-изотропной компоненты приводит к понижению модуля, прочности на разрыв и удлинения до разрыва. Уместно напомнить, что переход в шейку незначительно изменяет соотношение структурных компонент в случае ПЭ.

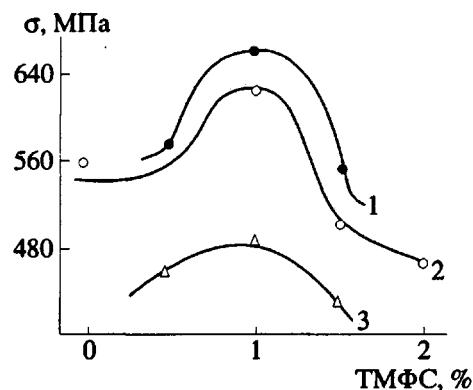


Рис. 4. Зависимость прочности при растяжении σ от содержания добавки ТМФС при степени ориентации 1250% и температуре 100 (1), 110 (2) и 120°C (3).

В ПМП понижение степени кристалличности обусловлено не увеличением доли аморфно-изотропной компоненты, а ростом содержания мезоморфной составляющей полимера. Выше отмечено, что мезоморфная компонента ПМП имеет нематический характер упаковки макромолекул. Следовательно, увеличение ее доли не должно вызывать уменьшения продольной прочности микрофибрилл (напомним, что максимально прочные полимеры являются в основном нематиками), а, напротив, должно приводить к увеличению продольной гибкости фибрилл по сравнению с фибрillами ПМП с повышенной степенью кристалличности. В данной ситуации процесс вытяжки полимера проходит более однородно с гораздо меньшей склонностью к образованию микродефектов, что и позволяет повысить деформационно-прочностные характеристики ПМП. Полученные результаты могут послужить основой для разработки технологии получения сверхпрочных пленок и волокон из поли-4-метилпентена-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матросович М.Н., Андреев В.Г., Костров Ю.А., Будницкий Г.А. // Хим. волокна. 1983. № 4. С. 12.
2. Гойхман А.Ш., Кириченко В.И., Будницкий Г.А., Костров Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 334.
3. Василенко В.Ф., Овис А.М., Андрианова Л.Б., Карапасов А.Н., Злотников Л.М., Григорьев В.А. // Пласт. массы. 1990. № 10. С. 35.
4. Кербер М.Л. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1981.
5. Огрель Л.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990.
6. Матросович М.Н., Кравченко В.Г., Костров Ю.А., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 5. С. 357.

7. Костров Ю.А., Мостовая Г.Б., Литовченко Г.Д., Романко О.И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 824.
8. Кузьмин Н.Н., Матушина Е.И., Поликарпов В.М., Антипов Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 63.
9. Попов Н.Н., Карпов М.Ю., Мартынов Л.Н. // Пласт. массы. 1989. № 1. С. 18.
10. Соголова Т.И., Акутин М.С., Цванкин Д.Я. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2505.
11. Кербер М.Л., Лебедева Е.Д., Гладилин М.П. // Получение, структура и свойства модифицированных аморфно-кристаллических термопластов. Л.: ОНПО "Пластполимер", 1986. С. 139.
12. Кузьмин Н.Н., Антипов Е.М. // Полиуглеводороды. М.: ИНХС АН СССР, 1991. С. 16.

Uniaxial Drawing of Poly(4-methyl pentene-1) Doped with Modifying Agents

L. Yu. Ogrel*, M. L. Kerber*, M. S. Akutin*, A. S. Kechek'yan**, T. A. Yarkova*, V. I. Kleiner**, B. A. Krentsel'**, and N. N. Kuz'min**

*Mendeleev University of Chemical Technology, Miusskaya Pl. 9, Moscow, 125047 Russia

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninskii Pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract – Uniaxial drawing of poly(4-methyl pentene-1) in a rubbery state was studied. Both the pure polymer and doped with organosilicon modifiers were examined. Optimal conditions for manufacture and orientational drawing of poly(4-methyl pentene-1) films were identified. Modification of poly(4-methyl pentene-1) with organosilicon compounds allows a higher degree of orientational drawing and makes it possible to perform the drawing under milder conditions, attaining greater effects than with a nonmodified polymer.