

УДК 541.64:539.3:547.295.91

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПП,
ДЕФОРМИРОВАННОГО В ЖИДКОЙ СРЕДЕ
ПО МЕХАНИЗМУ КЛАССИЧЕСКОГО
И ДЕЛОКАЛИЗОВАННОГО КРЕЙЗИНГА,
НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПЕНТАДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ
В ОБЪЕМЕ ПОЛИМЕРА¹

© 1997 г. А. Л. Волынский, М. А. Москвина, А. В. Волков, Н. Ф. Бакеев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 20.12.96 г.

Принята в печать 10.04.97 г.

Исследовано влияние морфологических особенностей ПП-матриц, подвергнутых классическому и делокализованному крейзингу, путем изучения состояния пентадекановой кислоты, закристаллизованной в микропористой структуре полимера. Методом рентгеновского рассеяния показано, что в ПП, деформированном по механизму классического крейзинга, реализуются сжимающие напряжения, перпендикулярные осям вытяжки. В ПП, деформированном по механизму делокализованного крейзинга, превалируют напряжения, направленные параллельно осям растяжения образца. На основании данных ДСК установлено, что средний размер пор в ПП, подвергнутом классическому крейзингу, более чем в 2 раза превышает соответствующее значение для ПП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга.

В настоящее время известны и подробно описаны два вида крейзинга полимеров в жидких средах – классический и делокализованный. Оба эти вида неупругой деформации твердых полимеров связаны с развитием особого типа пористости. Главное отличие указанных видов деформации заключается в том, что в случае классического крейзинга пористость в полимере в процессе его растяжения развивается в локальных, хорошо регистрируемых областях – крейзах. В случае делокализованного крейзинга достаточно однородно распределяется по всему объему. Классический крейзинг исследован значительно лучше, чем делокализованный. В многочисленных исследованиях [1, 2] подробно изучена морфология индивидуальных крейзов, особенности их зарождения, роста и уширения. В случае делокализованного крейзинга такого рода исследования только начинаются. В этой связи кажутся важными сравнительные исследования классического и делокализованного крейзинга в сопоставимых условиях, т.е. с использованием одинаковых полимерных образцов и методов исследования. Результаты таких исследований должны выявить сходство и принципиальные различия двух видов крейзинга

и помогут построить общую теорию неупругой деформации твердых полимеров.

В работах [3, 4] было показано, что такие традиционные методы исследования крейзинга как световая и электронная микроскопия оказываются неэффективными при исследовании делокализованного крейзинга полимеров, в связи с чем морфология пор, развивающихся в процессе делокализованного крейзинга, в настоящее время неизвестна. Поэтому кажется перспективным развитие нетрадиционных исследований, дающих информацию о структуре пор, их размерах и расположению по объему полимера. Одним из таких подходов является исследование низкомолекулярных добавок, вводимых в пористую структуру крейзованных полимеров.

В настоящей работе приведены результаты сравнительного исследования образцов изотактического ПП, подвергнутых классическому и делокализованному крейзингу в жидких средах. В указанные образцы вводили низкомолекулярное вещество и исследовали его свойства и структуру в свободном состоянии и в полимерных матрицах. Сравнение полученных данных позволило получить новую информацию о делокализованном крейзинге как об особом виде неупругой деформации твердых полимеров.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32254).

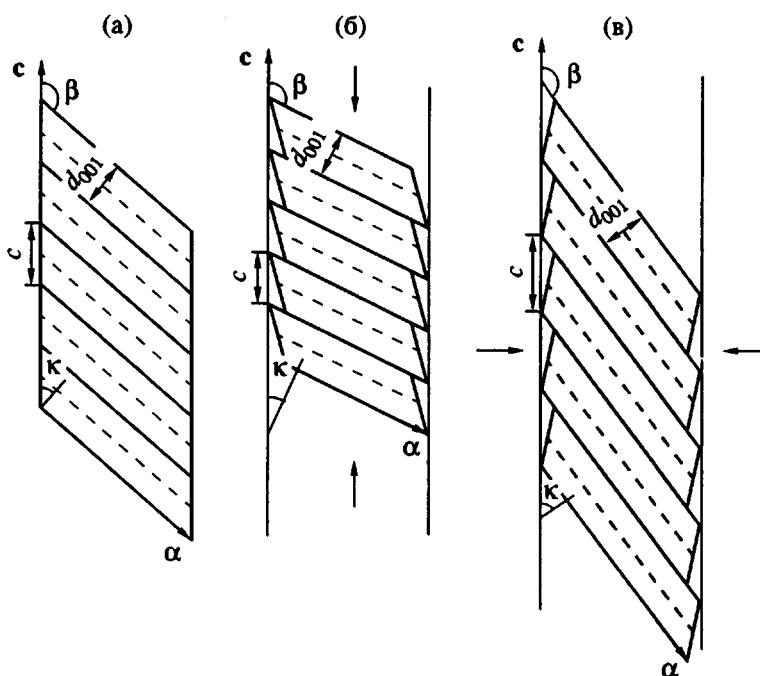


Рис. 1. Схема строения кристаллов ПДК в свободном состоянии (а) и их деформации в микропорах ПП, подвергнутому делокализованному (б) и классическому (в) крейзингу. Сплошная линия – плоскость (001) групп CH_3 ; штриховая – плоскость (001) групп COOH . Стрелками указано направление действия сжимающих напряжений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерными матрицами служили промышленные пленки ПП толщиной ~130 мкм. Отжиг ПП проводили при 140°C в течение 3 ч в вакууме. В качестве низкомолекулярной добавки, вводимой в ПП, использовали пентадекановую кислоту (ПДК) квалификации ч. с температурой плавления 52–53°C. Введение ПДК в матрицу ПП осуществляли следующим образом: полимерные пленки неотожженного и отожженного ПП вытягивали на 100% при комнатной температуре в ААС (изопропиловом спирте) с последующим перенесением деформированных образцов в изометрических условиях в расплав ПДК (56°C) на 20–30 мин. За это время расплав заполняет сформированную в ААС пористую структуру ПП. Как было показано в работах [3, 4], деформация неотожженного ПП протекает по механизму классического крейзинга, т.е. с возникновением, ростом и уширением индивидуальных крейзов, в то время как деформация отожженного ПП протекает по механизму делокализованного крейзинга. В последнем случае индивидуальные крейзы регистрировать не удается, а пористость развивается достаточно однородно по всему объему деформируемого полимера. После охлаждения в изометрических условиях деформированные образцы освобождали из растягивающего устройства и тщательно очищали от слоя закристаллизованной на поверхности

пленки ПДК, затем откачивали в вакууме постоянной массы. Содержание ПДК в ПП $\Delta P/P_0$ (отношение массы ПДК к массе рабочей части исходного полимера) находили взвешиванием.

Процессы плавления–кристаллизации ПДК в ПП исследовали на приборе фирмы "Mettler TA-4000" со скоростью сканирования 5 град/мин. Рентгенограммы в больших углах получали на установке УРС-55 с точечной коллимацией пучка, излучение CuK_{α} . Угол β между осью с кристаллической ячейки ПДК и нормалью к слоевой плоскости находили из рентгенограммы как угловое расстояние между рефлексом от скошенных слоев ПДК и меридиональным направлением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [5, 6] было показано, что длинноцепочечные органические соединения кристаллизуются в микропорах ориентированных полимерных матриц, полученных по механизму крейзинга в жидких средах, с образованием высокоупорядоченных текстур. Характер ориентации низкомолекулярных веществ в таких системах определяется как типом полимерной матрицы, так и природой вводимых низкомолекулярных соединений. Было обнаружено также, что в полимерной матрице, деформированной в ААС, реализуются сжимающие напряжения. Эти напряжения со стороны полимерной матрицы могут приводить к деформации

кристаллической ячейки низкомолекулярных веществ – *n*-карбоновых кислот, закристаллизованных в микропорах полимера [6]. Можно полагать, что введение в полимерную матрицу одинаковой природы (ПП) одного и того же вещества позволяет выявить те изменения, которые связаны исключительно с отличием в морфологии и размере пор исследуемого полимера.

Кристаллическая структура жирных *n*-карбоновых кислот состоит из слоев, представляющих собой димеры молекул, расположенных параллельно друг другу и наклоненных к плоскости слоя [7] (рис. 1). Исследование кристаллической структуры карбоновой кислоты в крейзах может дать ценную информацию о полимерной матрице. Например, определяя изменения параметров кристаллической ячейки введенных *n*-карбоновых кислот, можно следить за направлением сжимающих напряжений ориентированных полимерных матриц. Таким параметром может служить угол κ (угол между осью с ячейки и нормалью к слоевой плоскости (001)), связанный с кристаллографическим углом β и периодом идентичности вдоль оси с [6]. В настоящей работе исследовали ориентацию и изменения параметров кристаллической ячейки *n*-карбоновой кислоты – ПДК, введенной в матрицу неотожженного и отожженного ПП, деформированного соответственно по механизму классического и делокализованного крейзинга.

Рентгенограмма, характерная для ориентированной системы ПП–ПДК, представлена на рис. 2. ПДК в пористой структуре неотожженного и отожженного ПП ориентируется одинаковым образом, о чем свидетельствуют диагональные точечные рефлексы, полученные от ориентированных определенным образом слоевых плоскостей. Следует отметить, что один и тот же способ ориентации ПДК в ПП, подвергнутом как классическому, так и делокализованному крейзингу, свидетельствует об общности явления для обоих видов деформации. Это связано, по-видимому, со строением пор, стенки которых в том и другом случае построены из ориентированных макромолекул, которые и отвечают за текстуру ПДК.

Рассмотрим, как изменяется угол κ ПДК при кристаллизации ПДК в ПП, подвергнутом классическому и делокализованному крейзингу. В табл. 1 приведены экспериментальные значения угла κ в полимерной матрице и значения этого параметра для ПДК в свободном состоянии. Как видно из табл. 1 величина κ для ПДК в свободном состоянии оказывается больше соответствующего значения для ПП, деформированного по делокализованному крейзингу, но меньше, чем тот же угол κ для ПДК в матрице ПП, полученной по классическому крейзингу. Такое изменение угла κ ПДК можно объяснить действием сжимающих

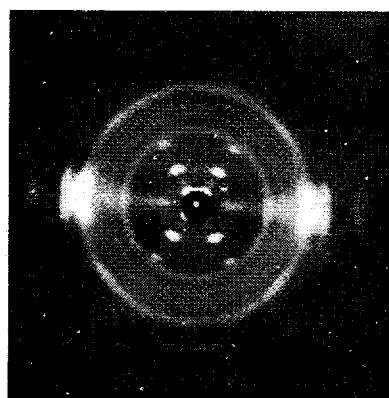


Рис. 2. Рентгенограмма в больших углах ориентированной системы неотожженный ПП–ПДК.

напряжений со стороны полимерной матрицы, направленных вдоль (в отожженном ПП), либо перпендикулярно (в неотожженном ПП) оси вытяжки образца (рис. 1). Межплоскостное расстояние d_{001} при такой деформации остается неизменным, что и наблюдается экспериментально.

Влияние сжимающих напряжений, направленных вдоль оси вытяжки образца, на деформацию кристаллитов низкомолекулярного вещества подтверждается значительным уменьшением угла κ ПДК после выдерживания образца отожженный ПП–ПДК при температуре 35°C в течение 1 ч. В результате такого воздействия могут увеличиваться как усадочные напряжения в самом ПП, подвергнутом делокализованному крейзингу, так и податливость кристаллитов ПДК, значительная часть которых при 35°C (согласно данным ДСК) находится в состоянии предплавления.

Можно полагать, что в матрице отожженного ПП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, действуют сжимающие силы энтропийной природы, направленные вдоль оси вытяжки образца [9], тогда как в неотожженном ПП (в котором реализуется механизм классического крейзинга) превалируют сжимающие напряжения, перпендикулярные оси вытяжки. Их природа может быть обусловлена существовани-

Таблица 1. Параметры кристаллической ячейки ПДК в ориентированном ПП и в свободном состоянии

Система	κ
ПДК в свободном состоянии	32°54' [8]
ПП неотожженный + ПДК	34°15'
ПП отожженный + ПДК	31°00'
ПП отожженный + ПДК после усадки на 20% при 35°C	28°00'

Таблица 2. Оценка размера пор в ориентированной системе ПП-ПДК

Система	$\Delta P/P_0$	$T_{\text{пл}}$, К	$T_{\text{кр}}$, К	$\Delta T_{\text{пл}}$	$\Delta T_{\text{кр}}$	D , нм	
						ДСК	данные работы [12]
ПДК в свободном состоянии	—	325.0	323.1	—	0.9	—	—
ПП неотожженный + ПДК	106	323.0	309.1	2.0	15.9	~5.0	10.0
ПП отожженный + ПДК	80	319.2	—	5.8	—	~1.8	4.5

ем дальнодействующих сил притяжения между фибрillами крейзов. Известно, что такие силы действуют между коллоидными частицами, и их наличие учитывают в теории коагуляции коллоидных систем [10].

Таким образом, изменения в кристаллической решетке η -карбоновой кислоты, закристаллизованной в микропорах полимера, позволяет судить о направлении сжимающих напряжений в ориентированных полимерных матрицах. Как следует из представленных данных, ПП-матрицы, подвергнутые различным видам крейзинга, запасают внутренние напряжения принципиально различным образом. Матрицы, деформированные по механизму классического крейзинга, оказывают давление на включенные в их поры кристаллы в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера в жидкой среде, в то время как пористые ПП-матрицы, полученные в результате делокализованного крейзинга, оказывают давление на включенную добавку в направлении, параллельном оси растяжения.

Калориметрические исследования ПДК, введенной в полимерную матрицу отожженного и неотожженного ПП, позволяют выявить морфологические отличия в пористой структуре ПП, деформированного путем различных видов крейзинга. Такая возможность основана на разработанном в работе [11] термодинамическом подходе для анализа фазовых переходов низкомолекулярных веществ, закристаллизованных в порах ориентированных полимерных матриц. Было показано, что в результате анализа процессов плавления и кристаллизации низкомолекулярных веществ в микропорах полимерных матриц можно оценить средний размер пор D и изменение поверхностной энергии $\Delta\sigma$ низкомолекулярного вещества при фазовом переходе. Эта методика основана на зависимости температур фазовых переходов от размера фаз и проводится с использованием следующих формул [11]:

$$D = \frac{\sigma_{\text{кк}}}{2\Delta T_{\text{кр}} - \Delta T_{\text{пл}}} \frac{2T_v V_m}{\Delta H_v}, \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{кк}}$ – поверхностная энергия на границе кристалл–расплав ПДК, равная ~ 20 мДж/м² согласно [11]; T_v – температура плавления ПДК в сво-

бодном состоянии; ΔH_v – мольная теплота плавления ПДК в свободном состоянии; $\Delta T_{\text{пл}}$ – понижение температуры плавления ПДК в порах ПП по сравнению с T_v ; $\Delta T_{\text{кр}}$ – понижение температуры кристаллизации ПДК в порах относительно T_v .

К сожалению, оценить размер пор для ПП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, с помощью формулы (1) не удается. Дело в том, что при нагревании такого образца ПДК практически полностью мигрирует на поверхность, в результате чего последующая ее кристаллизация происходит вне пористой структуры полимера. Видимо, при получении таких образцов внутренние напряжения, запасаемые полимером, деформированным по различным механизмам крейзинга, отличаются не только по их направлению, как это было показано выше. Величина внутренних напряжений в образцах ПП, деформированных по механизму делокализованного крейзинга, значительно выше соответствующих напряжений, запасаемых ПП, деформированным по механизму классического крейзинга. Релаксация указанных напряжений при нагревании образца и является причиной миграции ПДК и объема пор. В связи с этим обстоятельством оценку размеров пор в ПП, деформированном по механизму делокализованного крейзинга, проводили с использованием соотношения

$$D = \frac{4\Delta\sigma}{\Delta T_{\text{пл}} \Delta H_v} \frac{T_v V_m}{\Delta H_v} \quad (2)$$

Величину $\Delta\sigma$ оценивали по соотношению (2), используя значение диаметра пор D , полученное для системы неотожженный ПП-ПДК, согласно формуле (1). Очевидно, что это значение $\Delta\sigma$ должно быть одинаковым для ПП, деформированного по обоим механизмам. Зная $\Delta\sigma$, можно определить величину D для пористой матрицы отожженного ПП.

Как следует из табл. 2, указанным методом удается оценить размер пор в пористой структуре ПП, деформированного в ААС. Диаметр пор ПП, деформированного по механизму классического крейзинга, составляет около 5 нм, что хорошо соответствует известным литературным данным [1, 2].

Как было отмечено выше, морфология пор в полимере, подвергнутом делокализованному крейзингу, в настоящее время не выяснена. Известно лишь, что такого рода поры являются взаимосвязанными и пронизывают весь объем полимера. Из данных табл. 2 следует, что термодинамическая оценка диаметра пор в случае делокализованного крейзинга дает значение в два с лишним раза меньше, чем для случая классического крейзинга. Полученный результат кажется важным, так как прямо свидетельствует о значительно более эффективном диспергировании полимера при делокализованном крейзинге, чем при классическом. Полученные результаты подтверждаются и данными по оценке размера пор в указанных образцах ПП с помощью метода проницания жидкостей под действием градиента давления. В табл. 2 приведены соответствующие данные, полученные в работе [12] указанным способом. Хорошо видно, что и в этом случае величины диаметра пор для классического крейзинга ПП более чем в 2 раза превышают соответствующие значения для случая делокализованного крейзинга. Тем не менее два различных метода дают расхождение в оценке размера пор в исследованных системах в ~2 раза. Указанное несоответствие не является слишком большим и может быть связано со специфическими свойствами исследуемых систем.

Как было неоднократно показано ранее [1, 2], полимеры, подвергнутые крейзингу, являются высокодисперсными коллоидными системами. Такие системы термодинамически неустойчивы, им присущи идущие во времени структурные перестройки, приводящие к уменьшению площади межфазной поверхности [13]. В этой связи кажется весьма важным такой вопрос: в каких условиях проводят исследование пористой структуры объекта (в свободном состоянии или с фиксированными размерами)? Особенности использованных методов таковы, что в одном случае (ДСК) образец в процессе исследования находится в свободном состоянии и может легко изменять свои размеры и структуру при нагревании (охлаждении) как это показано в работах [2, 13]. В другом случае (проницаемость жидкостей) в процессе исследования образец находится при постоянной температуре, близкой к комнатной, и имеет фиксированные размеры, что очевидно, существенно затрудняет какие-либо структурные перестройки, ведущие к уменьшению межфазной поверхности. Дополнительной причиной расхождения указанных методов является тот факт, что в обоих случаях используются модельные представления о форме фазовых включений низкомолекулярных веществ в полимерной матрице. Очевидно, что обе оценки являются грубыми приближениями, так как геометрические особенности

низкомолекулярных включений, заполняющих пористую структуру крейзованных полимеров, определяются морфологией возникающих пор. Как было отмечено выше, эта морфология во многом не ясна даже в случае классического крейзинга [1, 2], а для делокализованного отсутствуют хотя бы приблизительные данные такого рода. Тем не менее оба метода дают сходные результаты. Это позволяет надеяться на то, что каждый метод в своей степени реально характеризует пористую структуру крейзованного ПП.

Приведенные экспериментальные данные содержат новую информацию о структуре и свойствах крейзованного ПП. Показаны сходство и принципиальные различия между двумя видами крейзинга ПП (классическим и делокализованным). Полученные данные могут быть использованы для создания адекватной картины явлений, происходящих при относительно малоизученном виде деформации полимеров – делокализованном крейзинге.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kambour R.P. // J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 1973. V. 1. P. 1.
2. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. 1985.
3. Шматок Е.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1752.
4. Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1004.
5. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Шитов Н.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 483.
6. Москвина М.А., Волков А.В., Гроховская Т.Е., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2115.
7. Sydow E. // Arkiv Kemi. 1955. V. 9. № 19. P. 231.
8. Sydow E. // Acta Crystallogr. 1954. V. 7. P. 823.
9. Булаев В.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986.
10. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: МГУ, 1982.
11. Волков А.В., Москвина М.А., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1651.
12. Шматок Е.А., Калинина С.В., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1282.
13. Козлова О.В. Дис.... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986.

The Effect of Morphological Features of the Solvent-Crazed Polypropylene Samples Prepared by Classical and Delocalized Solvent Crazing on the Crystallization of Pentadecanoic Acid in the Volume of Polymer

A. L. Volynskii, M. A. Moskvina, A. V. Volkov, and N. F. Bakeev

*Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy Gory, Moscow, 119899 Russia*

Abstract—Morphological features of the PP matrix prepared by classical and delocalized solvent crazing were characterized by studying the crystallization of pentadecanoic acid in the microporous structure of the solvent-crazed polymer. As evidenced by the X-ray scattering method, in the solvent-crazed PP matrix prepared by the classical solvent crazing, the compressive stresses acting perpendicular to the direction of tensile drawing are developed. In the solvent-crazed PP matrix prepared by the delocalized solvent crazing, the stresses directed parallel to the drawing axis of polymer prevail. As shown by the DSC data, the mean sizes of pores in the solvent-crazed PP matrix prepared by classical crazing exceed the corresponding values of the solvent-crazed PP prepared by delocalized crazing by more than two times.