

УДК 541.64:539.3

## ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ КРЕЙЗОВ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, ДЕФОРМИРОВАННОГО В ЖИДКИХ СРЕДАХ<sup>1</sup>

© 1998 г. Л. М. Ярышева, Т. А. Шамолина, О. В. Аржакова, А. А. Миронова, В. И. Герасимов,  
А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев

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

Поступила в редакцию 02.12.97 г.  
Принята в печать 26.01.98 г.

Исследована структура крейзов изотактического ПП, деформированного в адсорбционно-активных жидкких средах по механизмам классического и делокализованного крейзинга. Показано, что структура крейзов отожженного ПП, деформируемого в жидкких средах по механизму делокализованного крейзинга, характеризуется меньшими размерами диаметров пор и фибрillard. Влияние природы среды на структуру крейзов ПП осуществляется в соответствии с изменением поверхностного натяжения полимера и более ярко выражено для неотожженного ПП. Высказано предположение, что отличие в структуре крейзов отожженного и неотожженного ПП при последующей замене среды после вытяжки связано с различной гибкостью фибрillard в крейзах.

### ВВЕДЕНИЕ

Деформация полимеров в физически-активных жидкких средах может осуществляться по двум видам крейзинга – классическому (локализованному) и делокализованному. Некоторые черты их сходства и различий описаны в работах [1–3]. Классический локализованный крейзинг в большей степени характерен для вытяжки аморфных стеклообразных и кристаллических полимеров в ААС, не вызывающих заметного набухания полимера в обычных условиях. Типичным случаем проявления делокализованного крейзинга является вытяжка кристаллических полимеров в жидкостях, способных оказывать заметное пластифицирующее влияние на полимер.

Однако, как было установлено в работах [1, 3], при деформировании в ААС такого кристаллического полимера, как изотактический ПП, оба вида крейзинга могут быть реализованы в одной и той же среде при изменении структуры полимера путем его предварительного отжига. Следовательно, исходная микрогетерогенность кристаллического полимера является определяющим фактором для развития деформации по механизму делокализованного крейзинга, а изотактический ПП – удобным объектом для исследования делокализованного крейзинга и одновременного сопоставления его с классическим локализованным крейзингом. Цель настоящей работы – ис-

следование структуры крейзов изотактического ПП, деформированного в адсорбционно-активных жидкких средах по двум механизмам крейзинга, в зависимости от исходной структуры кристаллического полимера и природы среды.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы пленки экструдированного изотактического ПП толщиной 130 мкм. Отжиг пленок проводили при температуре 140°C в течение 3 ч. Вытяжку образцов с размером рабочей части 40 × 60 мм на 200% осуществляли в среде со скоростью 5 мм/мин. В качестве жидкких сред использовали алифатические спирты (этанол, *n*-бутанол, *n*-гексанол). Теплоты кристаллизации ПП для оценки его степени кристалличности определяли методом ДСК на калориметре “Mettler” при скорости нагревания 20 град/мин. Структуру деформированных пленок определяли методом проницания жидкостей под действием градиента давления, согласно методике, предложенной в работе [4]. Пористость деформированных образцов определяли, измеряя их объем при вытяжке в среде.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реализация двух видов крейзинга при вытяжке полимеров в среде зависит от степени кристалличности и морфологических особенностей структуры кристаллического полимера [1]. В связи с этим прежде всего была охарактеризована

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-032254).

структурой исследуемого полимера. Исходный изотактический ПП имел степень кристалличности 41% и характеризовался двухфазной структурой, состоящей из аморфной и так называемой смектической фазы. Последующий отжиг при повышенных температурах образцов с такой структурой ведет к интенсивной кристаллизации [5]. В работах [6, 7] было показано, что в процессе отжига выше 50–70°C происходит рост и совершенствование кристаллических образований, сопровождающиеся переходом ПП из смектической в моноклинную кристаллическую фазу. Степень превращения в моноклинную фазу тем больше, чем выше температура отжига. При температуре отжига выше 90°C смектическая фаза ПП полностью переходит в моноклинную. В настоящей работе был исследован неотожженный ПП и ПП, отожженный при 140°C. Отжиг привел к переходу смектической фазы ПП в моноклинную и увеличению степени кристалличности отожженного ПП до 50%.

Структуру ПП, деформированного в ААС, характеризовали методом проницания жидкостей под действием градиента давления с использованием уравнений Пуазейля и Дарси–Хаппеля [4]. Для исследования проницаемости использовали те же жидкости, что и при вытяжке в среде.

Для расчета параметров фибрillярно-пористой структуры крейзов методом проницания необходимо знать величину пористости образцов. Как видно из данных, представленных на рис. 1, в случае неотожженного ПП кривая, характеризующая зависимость пористости от степени вытяжки, проходит через максимум, что типично для развития деформации по механизму классического крейзинга [2]. Падение пористости в области больших деформаций связывают со структурными перестройками в крейзах. При деформировании отожженного ПП до тех же степеней вытяжки экстремальной зависимости пористости от величины деформации не наблюдается, что свидетельствует о большей устойчивости структуры крейзов.

Исследования структуры крейзов, образующихся при деформировании полимеров по механизму классического крейзинга, показали, что фибрillярно-пористая структура крейзов может претерпевать определенные изменения как во времени после окончания деформирования, так и в процессе вытяжки в среде [8–10]. Эти изменения обусловлены термодинамической нестабильностью структуры деформированного полимера, связанны с проявлением гибкости фибрill в крейзах и выражаются в образовании коагуляционных контактов между отдельными фибрillами. В связи с этим прежде всего была исследована стабильность формирующейся при вытяжке структуры крейзов ПП во времени при измере-

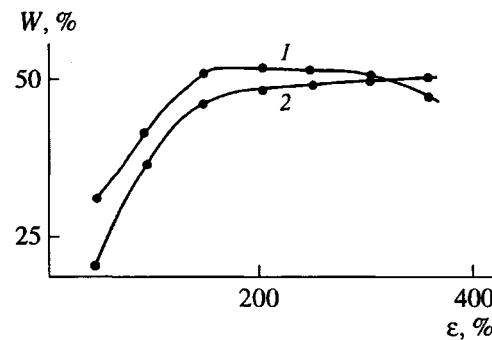


Рис. 1. Зависимость пористости  $W$  неотожженного (1) и отожженного ПП (2) от их степени вытяжки в *n*-бутаноле.

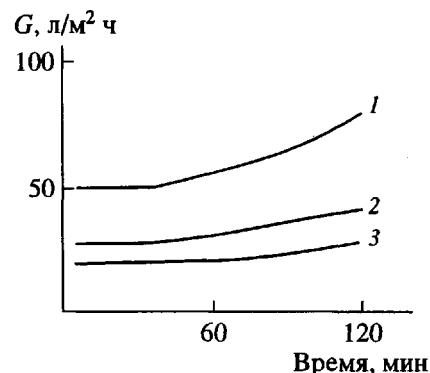


Рис. 2. Зависимость проницаемости  $G$  *n*-бутанола для неотожженного (1, 3) и отожженного ПП (2), деформированных в среде на 100%, от времени приложения давления в 5 (1, 2) и 3 атм (3).

ния проницаемости жидкостей через деформированные пленки.

На рис. 2 представлена зависимость проницаемости *n*-бутанола под действием давления в 5 атм от времени через пленки неотожженного ПП, деформированного в этой же среде. Как видно (рис. 2, кривая 1), существует интервал времени (около 30 мин с начала измерения), в котором проницаемость остается постоянной. Однако при увеличении времени измерения наблюдается возрастание проницаемости без тенденции к замедлению по крайней мере в течение 2 ч. Для отожженного ПП зависимость проницаемости от времени измерения имеет аналогичный вид (рис. 2, кривая 2). При этом время, в течение которого структура крейзов не изменяется, остается тем же.

Измерение проницаемости *n*-бутанола через пленки неотожженного ПП, деформированного в этой же среде, при более низком давлении (3 атм) показало, что в этих условиях проницаемость остается неизменной в течение 1 ч (рис. 2, кривая 3). Иными словами, при понижении действующего на пленки ПП давления возрастает интервал времени, в котором структура крейзов сохраняет

Значения приведенной на вязкость проницаемости  $G$  и эффективных параметров фибрillлярно-пористой структуры (диаметров пор  $D_n$  и фибрillл  $D_\phi$ ) ПП при вытяжке в жидкостях различной природы

Среда	Поверхностное натяжение ПП-среда, $\gamma \times 10^{-3}$ , Н/м	$G \times 10^{-4}$ , л сП/м <sup>2</sup> ч	$D_n$ , Å	$D_\phi$ , Å	$G \times 10^{-4}$ , л сП/м <sup>2</sup> ч	$D_n$ , Å	$D_\phi$ , Å
		неотожженный ПП			отожженный ПП		
Этанол	7.0	30.2	114	80	8.1	64	39
Бутанол	4.8	12.1	72	48	5.7	52	33
Гексанол	3.7	7.3	54	37	5.6	52	33

стабильность. Полученные результаты позволяют предполагать, что наблюдаемое увеличение проницаемости связано с изменением структуры крейзов во времени под действием давления. Чтобы исключить влияние давления все измерения проницаемости для характеристики структуры крейзов проводили в интервале 10–15 мин.

Важным параметром, определяющим структуру крейзов, образующихся при вытяжке полимера по механизму классического крейзинга, является природа жидкости. На примере ПЭТФ, деформированного в ААС, было показано [9, 11], что параметры фибрillлярно-пористой структуры крейзов меняются в соответствии с изменением поверхностной энергии полимера в присутствии среды. Влияние природы среды на структуру крейзов, образующихся при деформировании полимеров по механизму делокализованного крейзинга, не было определено. В связи с этим важно было сопоставить влияние природы среды на структуру крейзов при развитии классического и делокализованного крейзинга ПП. Так как вытяжку неотожженного и отожженного ПП осуществляли в одинаковых средах, близкими будут и значения поверхностной энергии полимеров в присутствии среды.

Поверхностное натяжение ПП на границе полимер–среда рассчитывали по уравнению Вендта–Оуэнса [12]. Как видно из таблицы, поверхностное натяжение ПП понижается в ряду спиртов от этилового до гексилового. Здесь же даны значения проницаемости жидкостей, приведенные на вязкость, и параметров структуры неотожженного и отожженного ПП, деформированного на 200% в этих средах.

Значения приведенных на вязкость проницаемостей различных сред через пленки неотожженного и отожженного ПП отличаются, несмотря на то, что величины пористости при вытяжке полимеров в этих же условиях имеют близкие значения (рис. 1).

Из данных по проницаемости и пористости с помощью уравнений Пуазейля и Дарси–Хаппеля [4] были вычислены эффективные диаметры фибрillл  $D_\phi$  и пор  $D_n$  в крейзах. Как было показа-

но в работе [4],  $D_n$  соответствуют расстоянию между фибрillлами в крейзах. Полученные значения  $D_\phi$  в крейзах ПП близки по величине данным, полученным в работе [13] методом малоуглового рентгеновского рассеяния, что свидетельствует о правомерности использования метода проницания жидкостей под действием давления для характеристики структуры крейзов.

Рассмотрим структуру крейзов, образующихся при деформировании неотожженного ПП по механизму классического крейзинга. Как видно из таблицы, по мере понижения поверхностной энергии ПП под действием среды при переходе от этанола к гексанолу,  $D_n$  и  $D_\phi$  в крейзах неотожженного ПП заметно уменьшаются. Такое изменение параметров фибрillлярно-пористой структуры крейзов неотожженного ПП, деформированного по механизму классического крейзинга, формально согласуется с представлениями о формировании внутренней структуры крейзов по механизму нестабильного мениска. Эта модель, как известно [14], предсказывает уменьшение межфибрillлярного расстояния и  $D_\phi$  в крейзах при снижении поверхностной энергии полимера.

Для отожженного ПП вследствие отсутствия модельных представлений о структуре полимера, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, провести оценку параметров структуры крейзов сложнее. Известно [1, 14], что в случае делокализованного крейзинга, как и в случае классического, деформация сопровождается переходом полимера в фибрillлизованное ориентированное состояние. Для неотожженного и для отожженного ПП фибрillлы в крейзах разделены пустотами. Однако очевидна разница в протяженности крейзов, их длине и ширине, а также в состоянии полимера между крейзами.

При развитии классического крейзинга длина фибрillл соответствует ширине крейзов и может достигать значительных величин (порядка сотых долей миллиметра). Промежутки между крейзами являются участками недеформированного полимера. При развитии деформации по механизму делокализованного крейзинга протяженность крейзов соизмерима с протяженностью аморф-

ной фазы полимера. Кроме того, при развитии деформации по механизму делокализованного крейзинга не остается протяженных участков недеформированного полимера, крейзы в этом случае разделены кристаллитами.

В связи с таким представлением о структуре полимера, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, очевидно, что для определения параметров фибрillлярно-пористой структуры крейзов методом проницания жидкостей под действием давления можно воспользоваться лишь уравнением Пуазейля для вычисления  $D_n$ , как это было предложено в работе [4]. Использование уравнения Дарси-Хаппеля для вычисления  $D_\phi$  в крейзах в данном случае не представляется возможным, так как трудно оценить долю полимера, перешедшего в крейзы. Для приближенной оценки  $D_\phi$  в крейзах, образующихся при вытяжке отожженного ПП по механизму делокализованного крейзинга, воспользовались известным соотношением  $D_n^2 = D_\phi^2(\lambda - 1)$  [4], связывающим параметры структуры крейзов с величиной естественной степени вытяжки полимера. Согласно данным работы [3], естественная степень вытяжки отожженного ПП при его деформировании в ААС составляет 4.7. Полученные исходя из этого значения  $D_\phi$  представлены в таблице.

Как видно из таблицы, влияние природы среды на структуру крейзов отожженного ПП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, проявляется в меньшей степени, чем это наблюдалось для неотожженного ПП, деформированного по механизму классического крейзинга. Параметры структуры крейзов уменьшаются при переходе от этанола к *n*-бутанолу и практически не зависят от природы среды при переходе от *n*-бутанола к *n*-гексанолу.

Следует обратить внимание на то, что при вытяжке по механизму делокализованного крейзинга реализуется более высокодисперсная структура, чем при вытяжке неотожженного ПП по механизму классического крейзинга. Диаметры пор и фибрill в крейзах отожженного ПП меньше по величине, чем в классических крейзах неотожженного ПП. Такая зависимость совпадает с данными работы [15], в которой  $D_n$  неотожженного и отожженного ПП, деформированных в ААС, определен на основании оценки размеров кристаллитов пентадекановой кислоты, введенной в структуру крейзов. Оказалось, что  $D_n$  в крейзах неотожженного ПП более чем в 2 раза превышает значения  $D_n$  в крейзах отожженного ПП.

Анализируя структуру крейзов неотожженного и отожженного ПП в зависимости от природы среды при вытяжке важно было рассмотреть ее изменения при последующей замене жидкости в

деформированном образце. Ранее на примере аморфного ПЭТФ, деформированного в ААС по механизму классического крейзинга, было показано [9], что последующая замена среды для образцов, выдерживаемых в изометрических условиях, приводит к изменению структуры крейзов. Причем эти изменения наблюдаются как при замене более поверхностно-активной среды на менее активную, так и наоборот. Иными словами, фибрillлярно-пористая структура крейзов, как типично коллоидная система с высокоразвитой поверхностью, способна к структурным перестройкам в соответствии с протеканием процессов коагуляции и пептизации. Представляло интерес оценить, способна ли фибрillлярно-пористая структура крейзов кристаллических полимеров к перестройкам подобного типа.

Изучение влияния замены среды на структурные параметры неотожженного и отожженного ПП проведено также с использованием метода проницания жидкостей под действием давления. Эксперименты осуществляли, производя замену активно снижающей поверхностьную энергию полимера среды на менее активную (гексанол на этанол) и наоборот (этанол на гексанол). Образец после вытяжки находился в изометрических условиях (зажатый в круговую рамку), и замену среды осуществляли в течение 30 мин.

На рис. 3 представлены данные по изменению  $D_n$  (а) и  $D_\phi$  (б) в крейзах неотожженного (прямые 1, 2) и отожженного ПП (прямые 3, 4) в зависимости от поверхностного натяжения полимера при замене среды. Стрелка указывает направление замены среды от этанола (поверхностное натяжение ПП равно  $7 \times 10^{-5}$  Н/м) до гексанола (поверхностное натяжение ПП равно  $3.7 \times 10^{-5}$  Н/м) и наоборот.

Для отожженного ПП замена среды приводит к изменению  $D_\phi$  и  $D_n$  в крейзах как при замене более активной жидкости на менее активную, так и наоборот. Замена более поверхностно-активной среды (гексанола) на менее поверхностно-активную среду (этанол) приводит к увеличению  $D_\phi$  и  $D_n$  до значений, соответствующих параметрам структуры крейзов при вытяжке в этаноле. При обратной замене менее активной жидкости на более активную наблюдается уменьшение  $D_\phi$  и  $D_n$  до значений, близких параметрам структуры крейзов, формирующейся при вытяжке в более активной среде.

Таким образом, структура крейзов отожженного ПП, формирующаяся при его вытяжке по механизму делокализованного крейзинга, при замене среды способна к тем же структурным перестройкам, что и структура крейзов аморфного ПЭТФ, деформированного по механизму классического крейзинга.

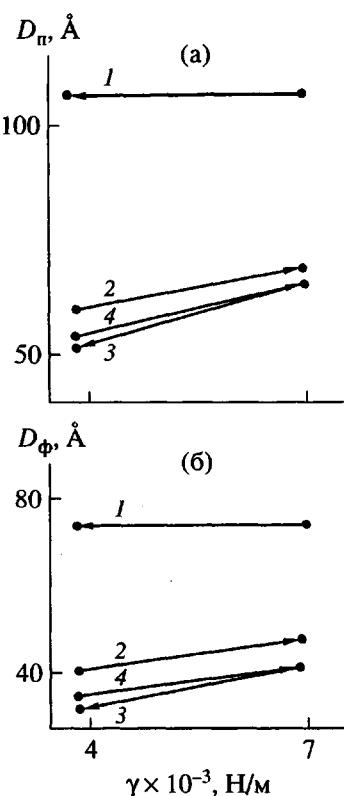


Рис. 3. Зависимость диаметров пор (а) и фибрill (б) в крейзах неотожженного (1, 2) и отожженного ПП (3, 4) от величины поверхностного натяжения  $\gamma$  полимера на границе с жидкостью при замене этанола на гексанол (1, 3) и гексанола на этанол (2, 4).

Однако для неотожженного ПП, деформированного по механизму классического крейзинга, подобных изменений в структуре крейзов при замене среды не наблюдается. Как видно из данных представленных на рис. 3, при замене более поверхности-активной среды (гексанола) на менее поверхности-активную среду (этанол)  $D_f$  и  $D_p$  в крейзах увеличиваются, но не достигают тех же значений, что и при вытяжке в менее активной среде. Обратная замена менее активной среды (этанола) на более поверхности-активную (гексанол) вообще не привела к изменению параметров структуры крейзов неотожженного ПП. Следовательно, структура крейзов неотожженного ПП более стабильна при последующей замене жидкости.

Такое отличие в способности к структурным перестройкам при замене среды в неотожженном и отожженном ПП, по-видимому, связано с различной гибкостью фибрill в крейзах. Гибкость фибрill в крейзах во многом определяется отношением длины фибрill к их диаметру. Длина фибрill в крейзах неотожженного ПП, деформированного по механизму классического крейзинга,

соответствует ширине крейзов и может составлять величину порядка сотых долей миллиметра. Длина фибрill в крейзах отожженного ПП, деформированного по механизму делокализованного крейзинга, на много порядков меньше, так как является величиной, соизмеримой с протяженностью аморфной фазы полимера.

С учетом этого гибкость фибрill в крейзах неотожженного ПП, деформированного по механизму классического крейзинга, должна превышать гибкость фибрill в крейзах отожженного ПП вследствие их значительно большей длины. Вероятно, в силу этого структурные перестройки в крейзах неотожженного ПП в значительной степени произошли уже в процессе вытяжки полимера в среде. Образование коагуляционных контактов между отдельными фибрillами в процессе вытяжки уменьшило их гибкость и привело к большей стабильности структуры крейзов при последующей замене среды.

Предположению о структурных перестройках в крейзах неотожженного ПП в процессе его вытяжки в среде не противоречат и данные по усадке деформированных образцов в среде после снятия напряжения. Действительно, усадка деформированных в среде образцов отожженного ПП составила 74%, что значительно выше усадки деформированных в тех же условиях пленок неотожженного ПП, равной 42%. Одной из причин меньшей усадки неотожженного ПП, возможно, является образование в процессе вытяжки коагуляционных контактов между отдельными фибрillами в крейзах неотожженного ПП, что можно рассматривать как возникновение сетки, препятствующей сворачиванию фибрill при усадке деформированных образцов.

Обобщая результаты по влиянию природы среды на параметры фибрillлярно-пористой структуры ПП, деформированного по двум видам крейзинга, можно заключить, что при развитии деформации по механизму делокализованного крейзинга формируется более высокодисперсная структура и влияние природы среды более заметно выражено для неотожженного ПП, деформированного по механизму классического крейзинга. Высказано предположение, что различие в структурных перестройках в крейзах неотожженного и отожженного ПП при замене среды связано с различной гибкостью фибрill в крейзах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995.

3. Шматок Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989.
4. Ярышева Л.М., Гальперина Н.Б., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 691.
5. Tanaka H., Korogi F. // Eur. Polym. J. 1988. V. 24. № 8. P. 759.
6. Grembowicz J., Lau S.F., Wunderlich B. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1984. № 71. P. 19.
7. De Candia F., Russo R., Tidjani A., Vittoria V., Peterlin A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. № 9. P. 1897.
8. Ярышева Л.М., Миронова А.А., Аржакова О.В., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 2. С. 61.
9. Аржакова О.В., Миронова А.А., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1167.
10. Миронова А.А., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 828.
11. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 456.
12. Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
13. Быкова И.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГНЦ "НИФХИ им. Л.Я. Карпова", 1997.
14. Kramer E.J. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 52/53. P. 2.
15. Волынский А.Л., Москвина М.А., Волков А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1833.

## Effect of Annealing on the Structure of Crazes in Isotactic Polypropylene Deformed in Liquid Media

**L. M. Yarysheva, T. A. Shamolina, O. V. Arzhakova,  
A. A. Mironova, V. I. Gerasimov, A. L. Volynskii, and N. F. Bakeev**

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

**Abstract**—The structure of crazes in isotactic PP deformed in adsorption-active media by the mechanism of classical and delocalized crazing was studied. It was shown that the structure of crazes in annealed PP deformed in a liquid medium by the mechanism of delocalized crazing is characterized by smaller diameters of pores and fibrils. The nature of the medium affects the structure of crazes depending on the variation of the surface tension of a polymer, and this effect is more clearly pronounced for the unannealed PP. It is suggested that the difference in the structure of crazes med in annealed and unannealed PP upon the subsequent (post-drawing) change of the medium is related to different flexibility of fibrils in crazes.