

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1974

УДК 541.64:532.78:539.107

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

**В. Г. Никольский, Л. Ю. Златкевич, Л. А. Осинцева,
М. Б. Константинопольская**

Показано, что отжиг гранул изотактического полипропилена «Монлен» (ПП) в интервале 433–443° К, а также их переплав приводят к понижению T_c . При этом медленно охлажденные из расплава образцы имеют более низкую T_c , чем закаленные. Кристаллизацией ПП из однопроцентного раствора в тетрахлорэтилене получены образцы со структурой «шиш-кебаб», для которых характерна очень слабая интенсивность β -максимума радиотермолюминесценции. Отжиг образцов «шиш-кебаб» в интервале 433–453° К приводит к появлению интенсивного β -максимума, расположенного около 210° К. После прогрева этих образцов при 455° К или при более высоких температурах образуются сферолитные образцы ПП, у которых кривая высыпчивания по форме совпадает с кривой высыпчивания исходных гранул ПП, прогретых в тех же условиях. Показано, что хранение при комнатной температуре отожженных образцов ПП со сферолитной структурой сопровождается постепенным увеличением T_c . Высказано предположение, что основной причиной изменения T_c ПП при термообработке и хранении является возникновение микропор и напряженных участков в аморфной фазе ПП.

Результаты многочисленных исследований указывают на наличие у полипропилена (ПП) сложного спектра молекулярной релаксации. С релаксационными процессами связано, в частности, появление максимумов диэлектрических и механических потерь в определенных температурных интервалах, существенное изменение в этих интервалах модуля механических потерь, теплоемкости полимера, коэффициента линейного расширения и т. д. Поэтому выяснение механизма релаксационных процессов имеет большое значение с практической точки зрения.

Ранее неоднократно предпринимались попытки установить взаимосвязь между структурой ПП и положением, а также интенсивностью релаксационных переходов [1–5].

В настоящей работе изучено влияние условий кристаллизации и термообработки на положение релаксационных переходов изотактического ПП, расположенных в интервале 100–350° К. Исследовано также влияние длительного хранения образцов при комнатной температуре или их отжига при более высоких температурах на положение и интенсивность γ - и β -переходов. Положение релаксационных переходов, а также энергию активации молекулярной релаксации определяли методом радиотермолюминесценции (РТЛ). Возможность применения методов РТЛ [6] и ЭПР в подобного рода исследованиях определяется, как известно, тем, что рекомбинация ионов и радикалов в облучаемой полимерной матрице тесно связана с процессами молекулярной подвижности. Высокая чувствительность метода РТЛ позволяет использовать в качестве объектов исследования весьма небольшие полимерные образцы произвольной формы. Это обстоятельство наряду с хорошей точностью метода при определении тем-

пературы перехода является существенным преимуществом при изучении молекулярной релаксации на монолитных образцах монокристаллов, на рыхлых поликристаллических матах и других объектах, образующихся при кристаллизации полимеров из разбавленных растворов.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали коммерческий изотактический ПП марки «Моплен» с молекулярным весом $M=2 \cdot 10^5$. Режимы кристаллизации и термообработки образцов ПП приведены ниже.

С-1 – образцы, приготовленные из исходного ПП разрезанием гранул на слои толщиной 0,3–0,4 мм; никакой дополнительной термообработки данных образцов не проводили; С-2 – гранулы ПП, отожженные при 160° в течение 4 час. и затем медленно охлажденные до комнатной температуры со скоростью 1 град/мин; С-3 – гранулы ПП, отожженные при 160° в течение 4 час. и затем быстро охлажденные в смеси вода – лед со скоростью 30 град/сек; С-4 – образец ПП, прогретый при 190° в течение 0,5 часа и затем медленно охлажденный из расплава до комнатной температуры со скоростью 1 град/мин; С-5 – образец ПП, прогретый при 190° в течение 0,5 часа и затем быстро охлажденный в смеси вода – лед со скоростью 30 град/сек; С-6, С-7 – образцы ПП, прогретые при 190° в течение 1 часа и затем закристаллизованные при 134° в течение 15 мин. (С-6) и 4 час. (С-7). После кристаллизации образцы охлаждали до комнатной температуры со скоростью 30 град/мин.

Все образцы от С-1 до С-7 имели сферолитную структуру. При исследовании на оптическом микроскопе МИН-8 наиболее однородные и хорошо развитые сферолиты наблюдали у образцов С-2, С-4, С-6, С-7. Проведенные рентгенографические исследования (УРС-50) зарегистрировали наличие у данных образцов только моноклинной модификации. Структуру образцов С-6 и С-7 исследовали методом рентгеновского рассеяния в малых углах на установке КРМ-1. Размер большого периода составлял ~ 100 Å. Степень кристалличности образцов С-6 и С-7, рассчитанная из данных по плотности и рентгенографически, оказалась равной $55 \pm 10\%$.

Кроме вышеупомянутых исследовали также образцы, полученные кристаллизацией ПП из раствора. Ш-1 – образец, полученный кристаллизацией из 1%-ного раствора ПП в тетрахлорэтилене при 85–90°. Образовавшуюся при кристаллизации суспензию отфильтровывали при 85° и затем тщательно откачивали осадок от растворителя при комнатной температуре в течение нескольких суток. Нанесенную из суспензии пробу исследовали в электронном микроскопе марки JEM-5 (рис. 1). На микрофотографии можно наблюдать характерную структуру с периодическими утолщениями. Такие кристаллы, называемые «шип-кебаб», представляют собой разновидность фибрillлярных.



Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография образца Ш-1

тем тщательно откачивали осадок от растворителя при комнатной температуре в течение нескольких суток. Нанесенную из суспензии пробу исследовали в электронном микроскопе марки JEM-5 (рис. 1). На микрофотографии можно наблюдать характерную структуру с периодическими утолщениями. Такие кристаллы, называемые «шип-кебаб», представляют собой разновидность фибрillлярных.

Таблица 1

Температура отжига и средняя скорость охлаждения образцов серии III

Образец	T, °C	Скорость охлаждения, град/мин	Образец	T, °C	Скорость охлаждения, град/мин
Ш-2	135	1	Ш-6	168	$1 \cdot 10^3$
Ш-3	150	1	Ш-7	175	1
Ш-4	160	1	Ш-8	190	1
Ш-5	168	1	Ш-9	190	$2 \cdot 10^3$

Остальные образцы серии III получены путем отжига образцов Ш-1 в течение 4 час. при постоянной температуре с последующим быстрым либо плавным медленным охлаждением до комнатной температуры. Температура отжига и средняя скорость охлаждения образцов этой серии приведены в табл. 1.

При просматривании образцов в оптическом микроскопе было установлено, что образцы Ш-8 имеют сферолитную структуру, практически не отличающуюся от структуры соответствующих им образцов С-4.

Исследование релаксационных переходов ПП проводили на термolumинографе ТЛГ-68 [6, 7]. Для этого образцы закрепляли внутри небольших металлических кювет (радиус внутренней полости 4 мм, высота – 1 мм), помещали кюветы в стеклянные ампулы и откачивали полимер от растворенных в нем газов при 10^{-2} тор. Образцы облучали в вакууме при 77° К γ -лучами Co^{60} до дозы 1 Мрад. После облучения ампулы разбивали в жидким азоте и плавно разогревали металлические кюветы в криостате со скоростью 10 град/мин.

Неоднородность температуры по объему образца любой формы не превышала во время разогрева одного градуса. На торцевой поверхности кювет имелись отверстия для выхода света. Светение регистрировали в интервале 4000–6000 Å с помощью электрофотометра. Температурный интервал структурного перехода определяли по положению максимума на кривой высыпания*. Известно, что на кривых высыпания полимеров различных классов наблюдается β -максимум, положение которого соответствует положению β -максимума диэлектрических и механических потерь на частоте 0,1–1 Гц и достаточно точно совпадает с температурой стеклования, определенной дилатометрическим методом [6, 8–10]. Аналогичные максимумы проявляются также и в областях других структурных переходов – при температурах более низких и более высоких, чем температура стеклования. Для измерения энергии активации E_a релаксации использовали метод начальных скоростей [11] с применением ступенчатого разогрева облученного образца до последовательно повышающихся значений температуры. Температурный интервал измерения каждого значения E_a составлял $8\text{--}14^{\circ}$.

Результаты и их обсуждение

Молекулярная релаксация образцов, закристаллизованных из расплава. Как видно из рис. 2, наиболее интенсивный максимум на кривой высыпания С-1 расположен в температурной области стеклования. Определен-

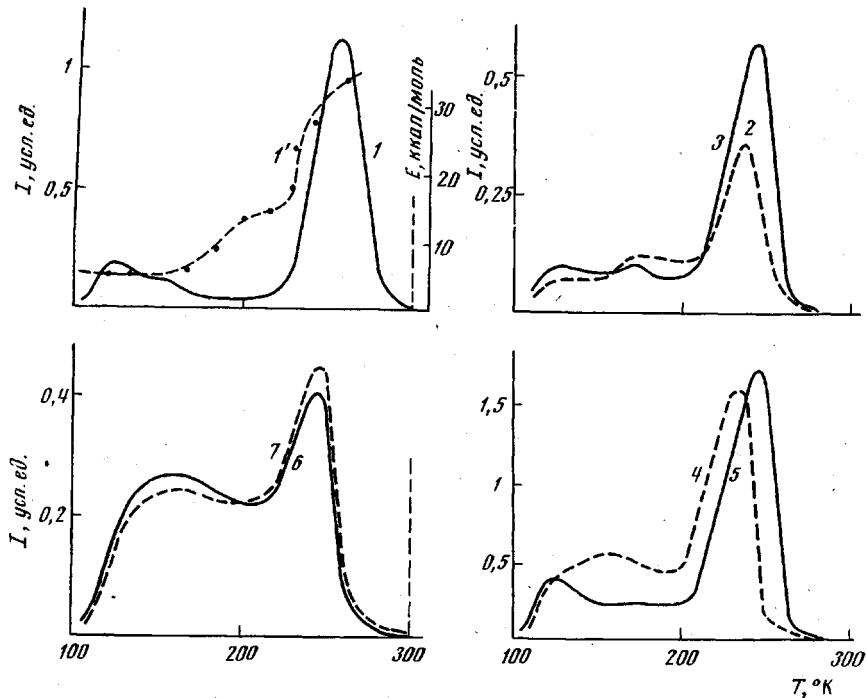


Рис. 2. Кривые высыпания образцов серии С; 1' – энергия активации образца С-1. Здесь и на рис. 3 цифры у кривых – номер образцов

ная по положению данного максимума температура стеклования T_c образца С-1 составляет 256° К. Другие (более слабые) максимумы на кривой высыпания С-1 наблюдаются в области 160 и 320° К. Приведенные данные находятся в хорошем соответствии с результатами исследования молеку-

* Кривой высыпания называют зависимость интенсивности термolumинесценции от температуры.

лярной релаксации изотактического ПП, закристаллизованного из расплава, другими методами [1–5, 12, 13]*. В соответствии с общепринятой точкой зрения (см., например, [5, 15]), мы будем обозначать в дальнейшем максимумы, расположенные на кривой высвечивания в интервалах 140–170, 200–270, 300–340°К и соответствующие им релаксационные переходы, символами γ , β и α .

Интерпретация низкотемпературного максимума (в области 125°К) образца С-1 затруднена. По-видимому, появление максимума связано с

Таблица 2

Релаксационные переходы в изотактическом ПП

Образец	T_β , °К	T_γ , °К	Образец	T_β , °К	T_γ , °К
C-1	256	160 *	III-2	215 *	170 *
C-2	238	170	III-3	215 *	170 *
C-3	243	170	III-4	215 *	169
C-4	232	160	III-5	210	170
C-5	245	Не обнаружен	III-6	245	172 *
C-6	245	159	III-7	211	171
C-7	245	170	III-8	236	160
III-1	242 *	170 *	III-9	245	Не обнаружен

* Очень слабо выраженные переходы, положение которых зарегистрировано с точностью $\pm 3^\circ$.

процессом δ -релаксации. Однако для того чтобы сделать более точный вывод о положении δ -перехода по форме кривой высвечивания, необходимо исследовать термолюминесценцию образцов, облученных при температурах ниже 77°К [16].

Приведенные на рис. 2 и в табл. 2 данные указывают, что изменение условий термообработки ПП существенным образом влияет на положение отдельных релаксационных переходов. Так, высокотемпературный отжиг, а также переплав исходных гранул приводят к заметному снижению T_c . Наиболее сильно это выражено у медленно охлажденных образцов ПП (С-2 и С-4). Вместе с тем оказалось, что даже у закаленных образцов T_c на 13–15° ниже, чем T_c образца С-1. Отмечено, что хранение при комнатной температуре как закаленных, так и медленно охлажденных образцов сопровождается постепенным повышением T_c . Приведенные на рис. 2 кривые высвечивания образцов С-2–С-5 получены через 20–30 час. после термообработки **. На кривых высвечивания этих образцов, снятых через 20–40 суток после термообработки, β -максимум сдвинут на 5–10° в сторону высоких температур. Аналогичный сдвиг β -максимума наблюдали и в том случае, когда образцы С-2–С-5 сразу после основной термообработки дополнительно прогревали в течение нескольких часов при 80–90°.

Молекулярная релаксация образцов, закристаллизованных из раствора. Из рис. 3 видно, что β - и γ -максимумы на кривых высвечивания образца III-1 выражены очень слабо.

Отжиг образца III-1 при температурах ниже 150° практически не меняет форму кривой высвечивания. Однако уже у образца III-4 можно заметить увеличение интенсивности γ - и β -максимумов РТЛ по сравнению с III-1. Характерно, что β -максимум образца III-4 наблюдается при сравнительно низкой температуре – в интервале 200–215°К. Хорошо разрешенный β -максимум зарегистрирован у образца III-5.

* Обращает, в частности, внимание тесная корреляция между данными, приведенными на рис. 2, и результатами исследования рекомбинации радикалов в облученном ПП, полученными методами ЭПР в работе [14].

** Все кривые высвечивания на рис. 2 и 3 приведены в сопоставимых по интенсивности единицах, измерение люминесценции проводили на образцах приблизительно одинакового веса и формы.

Отметим, что отожженные и затем закаленные образцы серии III, имеют более высокую T_c , чем образцы, медленно охлажденные после отжига (это видно, например, при сравнении кривых высвечивания образцов III-5 и III-6).

Увеличение температуры отжига от 168 до 180° слабо влияет на форму кривых высвечивания. Существенное изменение формы кривой наблюдается в результате прогрева при температурах выше 182°*. Обнаружено, что после такого прогрева получаются образцы III-8 и III-9, у которых кривые

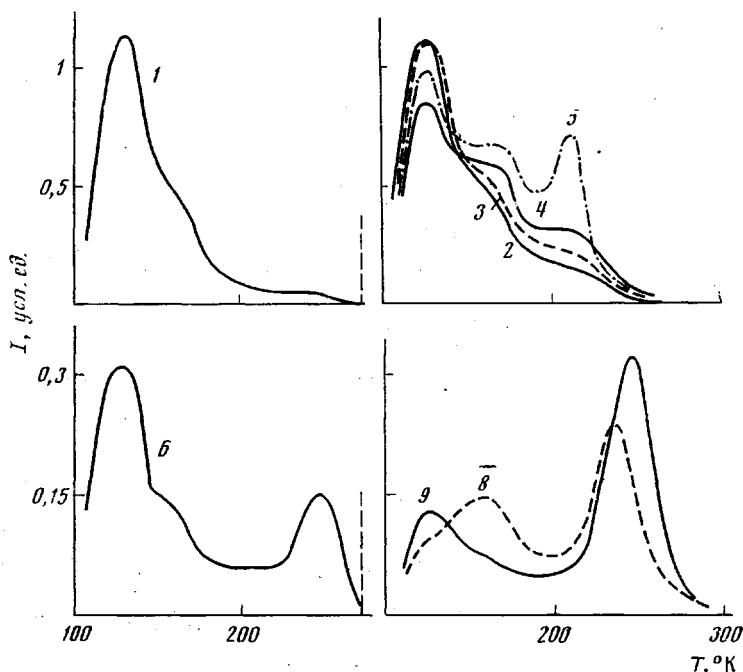


Рис. 3. Кривые высвечивания образцов серии III

высвечивания совпадают по форме с кривыми высвечивания образцов C-4 и C-5 соответственно. От последних образцы III-8 и III-9 отличаются только более слабым свечением. После длительного хранения при 20° или дополнительного прогревания при 80–90° T_c образцов III-8 и III-9 повышается аналогично повышению T_c образцов C-4 и C-5.

Как следует из приведенных результатов, T_c ПП, а также интенсивность β -максимума РТЛ существенно зависят от условий кристаллизации и последующей термообработки полимера. Влияние этих факторов на положение релаксационных переходов ПП неоднократно отмечалось и ранее. Было обнаружено и подробно исследовано [3, 5] постепенное увеличение T_c изотактического ПП в процессе хранения при комнатной температуре. В ряде работ [1, 2, 4, 17–19] указывалось, что медленное охлаждение ПП, а также ПЭ из расплава приводит к понижению T_c на несколько градусов.

Неоднократно высказывалось предположение, что изменение T_c ПП при отжиге или хранении связано с фракционированием макромолекул [4]. Учитывая, что кристаллизация изотактического ПП сопровождается обогащением аморфных участков атактическим полимером, низкомолекулярными примесями и т. д. [18], Пассаглиа предположил, что вытеснение атактической фракции в межламельярную область является основной причиной

* По данным микроскопических наблюдений, $T_{\text{пл}}$ образца III-1 составляла $182 \pm 2^\circ$.

понижения T_c . Он предложил даже производить расчет содержания атактической фракции в аморфных участках по положению β -перехода.

Процессы фракционирования обсуждались также в работе Вада с сотр. [5]. Авторы пришли к выводу, что у ПП должны быть два типа аморфных участков и соответственно две температуры стеклования. Первый тип участков A_1 (рис. 4, a) — это участки, расположенные между поверхностями соседних (в направлении радиуса сферолита) ламелей; по мнению авторов, участки A_1 преимущественно образуются проходными

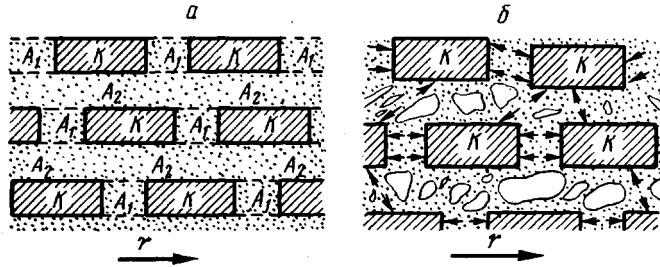


Рис. 4. Расположение аморфных участков A_1 , A_2 и кристаллитов K [5] (a) и образование микротрещин и пор (б) при кристаллизации и отжиге изотактического ПП. Стрелками показано напряжение в аморфных участках; r — радиус сферолита

цепями и поэтому имеют высокое содержание изотактической фракции. Второй тип A_2 — переходные области между соседними ламелями в направлении, перпендикулярном радиусу сферолита; в процессе кристаллизации именно эти участки могут обогащаться атактическим полимером. По мнению Вада, β -переход ПП определяется стеклованием A_2 , а расположенный при более высокой температуре α -переход — стеклованием A_1 .

В работе [5], а также в более поздней работе [19] обращалось внимание на то, что кристаллизация полиолефинов может сопровождаться не только фракционированием, но и рядом других явлений — ориентацией макромолекул, образованием трещин и микропор в аморфной фазе, которые могут оказывать заметное влияние на процесс β -релаксации.

Следует подчеркнуть, что при исследовании сферолитных образцов ПП в настоящей работе наблюдали практические такие же особенности изменения T_c в зависимости от условий термообработки, которые ранее были описаны в работе [5]. Вместе с тем анализ образцов серии III позволил установить, насколько оправданным является предположение Пассаглиа, связывающее изменение T_c с фракционированием макромолекул. Отметим в связи с этим, что образцы серии III, и в том числе III-8 и III-9, должны отличаться пониженным содержанием атактической фракции, так как при кристаллизации из разбавленного раствора фракционирование проявляется в значительно большей степени, чем при кристаллизации из расплава. С точки зрения Пассаглиа, можно было поэтому ожидать существенного различия по T_c между образцами III-8 и III-9 с одной стороны, и образцами C-4 и C-5 — с другой. Однако, как видно из приведенных данных, релаксационные характеристики сферолитных образцов серий C и III имеют много общего, причем термообработка сопровождается идентичными изменениями их T_c .

Поэтому наиболее вероятной, по нашему мнению, причиной изменения T_c нужно считать те напряжения, которые в зависимости от условий кристаллизации, отжига и охлаждения ПП возникают в аморфных, неупорядоченных участках между соседними ламелями. Кристаллизация сопровождается увеличением плотности полимера, в то время как уже образовавшиеся кристаллиты армируют ПП и мешают его усадке. В результате возникают силы, растягивающие аморфные, неупорядоченные участки по-

лимера, что может сопровождаться образованием микропор, трещин и других дефектов структуры (рис. 4, б). Не вдаваясь в детали этой, пока еще очень условной схемы, отметим, что с ее помощью удается сравнительно легко объяснить все основные закономерности изменения T_c . Например, низкие значения T_c медленно охлажденных из расплава образцов (С-2, С-4, Ш-8 и т. д.) предположительно можно объяснить тем, что при таком режиме охлаждения контакт между соседними ламелями ослабляется, наиболее напряженные проходные молекулы успевают отрелаксировать еще в области 100–160° за счет подвижности внутри ламелей, а образование микротрещин снижает конформационный размер релаксирующей подсистемы и тем самым также облегчает процесс β -релаксации. Хранение полиолефинов при комнатных температурах также сопровождается постепенным упорядочением их структуры. Однако в этом случае проходные цепи, по-видимому, достаточно жестко закреплены. В результате будет происходить постепенное увеличение напряженности тяжей, соединяющих складчатые поверхности ламелей, и связанное с этим увеличение T_c .

В заключение остановимся на интересных данных, полученных при отжиге образца Ш-1. На кривой высыревивания образца Ш-1 β -максимум практически отсутствует. Низкая интенсивность β -перехода характерна и для других полиолефинов, полученных кристаллизацией из разбавленных растворов (см., например [19, 20]). По-видимому, это определяется образованием более регулярной поверхности ламели, а также отсутствием межламельярных контактов. В результате в полимере не образуются достаточно большие по объему участки с неупорядоченным расположением макромолекул, в которых был бы возможен коллективный β -процесс.

Характерно, что релаксационные свойства образца Ш-1 меняются с ростом температуры отжига в два этапа: в области 160 и 182–185°. Возможно, этот результат указывает на существование в исходном Ш-1 структурных элементов с различной температурой плавления.

Институт химической физики АН СССР
Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Miller, *Polymer*, 1, 135, 1960.
2. R. W. Wilkinson, M. Dole, *J. Polymer Sci.*, 58, 1089, 1962.
3. B. L. Beck, A. A. Hiltz, J. R. Knox, *SPE Trans.*, 3, 279, 1963.
4. E. Passaglia, G. M. Martin, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, A68, 519, 1964.
5. Tasaku Wada, Tasuko Hotta, Rynji Susuki, *J. Polymer Sci.*, C23, 583, 1968.
6. В. Г. Никольский, *Sov. Sci. Rev.*, 3, 77, 1972.
7. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., A9, 2275, 1967.
8. Н. А. Миронов, В. Г. Никольский, Заводск. лаб., 39, 1272, 1973.
9. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
10. Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., B13, 810, 1971.
11. В. Г. Никольский, Г. И. Бурков, *Химия высоких энергий*, 5, 416, 1971.
12. E. Passaglia, *SPE Trans.*, 4, 169, 1964.
13. S. G. Turley, H. Kekkula, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 2693, 1965.
14. Naoshi Kusumoto, *J. Polymer Sci.*, C23, 837, 1968.
15. В. А. Аулов, Диссертация, 1971.
16. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968.
17. Nishioka Atsuo, Koike Tasuhiro, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 416, 1960.
18. K. D. Keith, F. I. Padden, *J. Appl. Phys.*, 35, 1270, 1285, 1964.
19. Л. А. Осинцева, Л. Ю. Златкевич, М. Б. Константинопольская, В. Г. Никольский, В. А. Сокольский, А. В. Крюков, Высокомолек. соед., A15, 340, 1974.
20. K. Illers, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, 231, 662, 1969.