

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 6

1975

УДК 541.64:548.23

## ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И СРЕДНЕГО ЛИНЕЙНОГО РАЗМЕРА КРИСТАЛЛИТОВ НА ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

*A. A. Ремизова, И. В. Кулешов, М. А. Мартынов*

Из экспериментальных данных по объемному расширению полипропилена для образцов как с разной кристалличностью и одинаковым размером кристаллитов, так и с различным размером кристаллитов с одинаковой степенью кристалличности, а также с разными и кристалличностью и размером кристаллитов в интервале температур  $-100 - +200^\circ$  следует, что температура плавления вне зависимости от степени кристалличности определяется размером кристаллитов. Температура стеклования зависит и от степени кристалличности и от среднего линейного размера кристаллитов. Изменение интервала плавления и скачка удельного объема при плавлении обусловлены исходной степенью кристалличности образца.

Различные свойства полимеров в значительной степени определяются их фазовым состоянием.

К основным свойствам, определяющим физическую структуру полимеров, могут быть отнесены: фазовый состав, степень кристалличности, тип надмолекулярной структуры, размер надмолекулярных образований (сферолитов, глобул, фибрillard, толщина ламелей, размер кристаллитов) и т. п.

Характер физических превращений и величины температур плавления  $T_{пл}$  и стеклования  $T_c$  определяются структурным многообразием полимеров, которое приводит к появлению аномалий на температурных зависимостях свойств в области превращений. Так, наблюдаемая экспериментально ширина температурного интервала плавления обусловлена множеством структурных особенностей полимеров: различной степенью кристалличности [1], наличием распределения по размерам надмолекулярных структур, например кристаллитов [2], одновременным существованием различных кристаллографических модификаций [3, 4] и др.

В работах [5–8] при изучении плавления поликарбоната, в работах [9, 10] – олигоэтиленгликольадипината, [11, 12] – полифурита (ПФ-1000 и ПФ-2000) было установлено, что  $T_{пл}$  закаленных образцов смешены в область более низких температур по сравнению с  $T_{пл}$  отожженных образцов. В работах [13, 14] по изучению плавления полиэтилена (ПЭ) и полипропиленоксида обнаружено, что  $T_{пл}$  не изменяется при любых видах тепловых обработок.

При исследовании влияния глубины закристаллизованности полиуретанов на основе диэтилен- и триэтиленгликолей (ПУДЭГ и ПУТЭГ) на характер изменения теплоемкости в области стеклования [15] авторами выяснено, что с увеличением глубины закристаллизованности  $T_c$  для образцов ПУДЭГ повышается, а для образцов ПУТЭГ остается постоянной.

Нами ранее было установлено [1], что в зависимости от степени кристалличности для образцов разветвленного ПЭ с увеличением последней  $T_c$  понижается. Отсюда следует, что, несмотря на то что влияние морфологических особенностей полимеров и их термической предыстории на характер

физических превращений изучалось многими авторами, до сих пор не ясно, какие структурные элементы ответственны за тот или иной характер физического превращения. В частности, слабо изучена роль надмолекулярных структур при сохранении одинаковой степени кристалличности [16].

Поэтому представляло интерес исследование зависимостей  $T_{\text{пл}}$ ,  $T_c$  и интервалов превращений от соотношения степени кристалличности и среднего линейного размера кристаллитов полимерных материалов.

В настоящей работе было проведено изучение термического объемного расширения образцов полипропилена (ПП) различной степени кристалличности с различным средним линейным размером кристаллитов.

Процесс плавления и стеклования изучали с помощью объемного индикаторного дилатометра, описанного в [17], по методике, предложенной в [1]. Исследования объемного расширения проводили в интервале температур  $-100 - +200^\circ$ .

Степень кристалличности определяли рентгеновским методом Германса и Вейдингера, подробно изложенным в [18, 19]. Съемки дифракционных кривых проводили

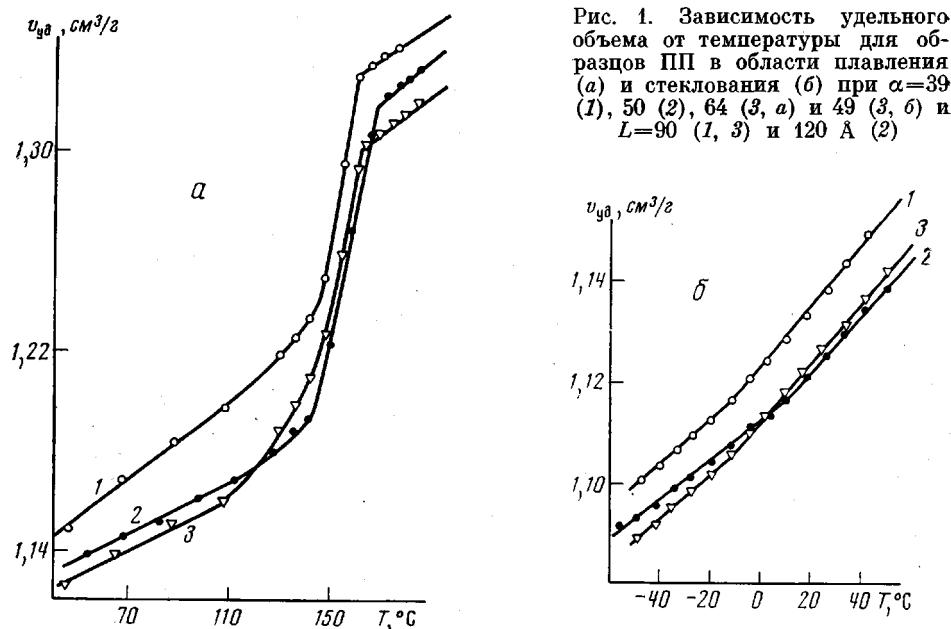


Рис. 1. Зависимость удельного объема от температуры для образцов ПП в области плавления (а) и стеклования (б) при  $\alpha=39$  (1), 50 (2), 64 (3, а) и 49 (3, б) и  $L=90$  (1, 3) и 120 Å (2)

на рентгеновской установке УРС-50 ИМ на медном излучении, фильтрованном никелем. Ошибка в определении степени кристалличности образцов составляла  $\pm 2\%$ . Размеры кристаллитов определяли по методу Шеррера [20] с использованием кальцита и каменной соли. Точность определения составляла  $\pm 10$  Å.

Различные надмолекулярные структуры в блочных образцах ПП получали из расплава путем изменения скорости охлаждения при прессовании. Для исследования использовали ПП «моплен» в виде гранул. Образцы прессовали при давлении  $150 \text{ кг}/\text{см}^2$  и выдержке при  $240^\circ$  в течение 30 мин. Скорость охлаждения пресс-формы изменяли в пределах 0,4–600 град/мин. В результате было получено три типа блочных образцов изотактического ПП со степенью кристалличности  $\alpha=39$ , 49, 53% и средним линейным размером кристаллитов  $L=90$ , 95, 120 Å. Так как точность определения размера кристаллитов составляет  $\pm 10$  Å, это позволяет считать, что средний линейный размер кристаллитов указанных образцов ПП является одинаковым. Образец с  $\alpha=64\%$  и  $L=99$  Å был получен охлаждением из расплава при  $240^\circ$  и атмосферном давлении. Для получения образца с  $\alpha=50\%$  и  $L=120$  Å прессованные пластины ПП подвергали отжигу в течение 30 час. при  $150^\circ$ .

Все исследованные образцы можно разделить на три группы: образцы с различной степенью кристалличности и разным размером кристаллитов; образцы одинаковой степени кристалличности и разного размера кристаллитов; образцы различной степени кристалличности с одинаковым размером кристаллитов.

На рис. 1 представлены зависимости удельного объема для различных образцов ПП в области плавления и стеклования. Зависимости удельного объема от температуры для образцов ПП с  $\alpha=49$  и 53% и  $L=90$  и 95 Å на рисунке не изображены (таблица), чтобы его не загромождать.

На рис. 1 видно, что плавление происходит в достаточно широком интервале температур; в области плавления имеет место скачок объема, а  $T_c$  соответствует довольно резкий излом кривой объем — температура. По полученным экспериментальным данным нами были определены  $T_{пл}$  и  $T_c$ , ширина температурного интервала плавления и скачок удельного объема при плавлении по методу, описанному в работе [1].

Видно, что указанные параметры зависят как от степени кристалличности, так и от среднего линейного размера кристаллитов.

Как следует из рис. 2, для образцов ПП с близкими размерами кристаллитов, несмотря на различную степень кристалличности, температура плавления остается постоянной и возрастает главным образом при значительном

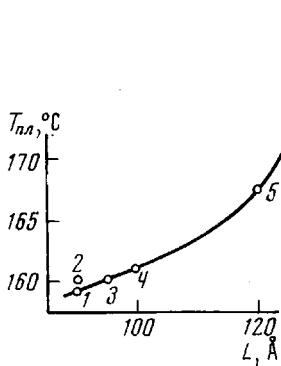


Рис. 2. Зависимость  $T_{пл}$  образцов ПП от  $L$  при  $\alpha=39$  (1), 49 (2), 53 (3), 64 (4) и 50% (5)

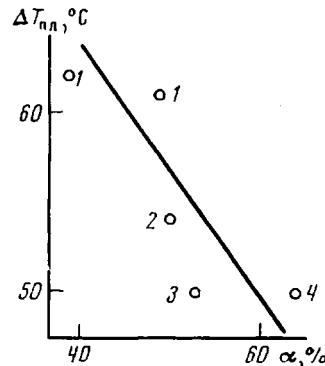


Рис. 3. Зависимость температурного интервала плавления образцов ПП от  $\alpha$  при  $L=90$  (1), 120 (2), 95 (3) и 99 Å (4)

увеличении размера кристаллитов. Следует обратить внимание при этом, что образец с самым большим размером кристаллитов (120 Å) имеет небольшую степень кристалличности (50%). Отсюда можно сделать вывод, что размер кристаллитов является преобладающим структурным фактором, влияющим на  $T_{пл}$  ПП. Вне зависимости от  $\alpha$  с увеличением среднего линейного размера кристаллитов  $T_{пл}$  повышается.

С учетом сказанного выше становится понятным возрастание  $T_{пл}$  в зависимости от  $\alpha$ , обнаруженное нами в [1]. В исследованных образцах ПЭ степе-

#### Некоторые физические характеристики ПП

$L, \text{Å}$	$\alpha, \%$	Плотность при $25^\circ, \text{г/см}^3$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta v, \text{см}^3/\text{г}$
90	39	0,884	159	62	0,133
90	49	0,892	160	61	0,150
95	53	0,894	160	50	0,149
99	64	0,904	161	50	0,144
120	50	0,892	167,5	54	0,147

нь кристалличности и размер кристаллитов изменились в одну сторону: с увеличением  $\alpha$  увеличивался средний размер кристаллитов, что и привело к повышению  $T_{пл}$ .

Из рис. 3 видно, что на температурный интервал плавления основное влияние оказывает степень кристалличности. Интервал сужается с увеличением  $\alpha$  и не зависит от  $L$ .

Как известно, интервал плавления полимеров определяется, с одной стороны, температурой, при которой образец полностью переходит в аморфное состояние, т. е.  $T_{пл}$ , с другой — точкой, начиная с которой зависитимость

удельного объема от температуры перестает быть линейной, что соответствует началу предплавления образца.

Мы установили, что с увеличением  $L$  температура плавления повышается и остается постоянной при одинаковом размере кристаллитов вне зависимости от  $\alpha$ . Вместе с тем увеличение  $\alpha$  приводит к сужению интервала плавления. Таким образом, у образцов с одинаковым средним линейным размером кристаллитов сужение интервала плавления обусловлено увеличением  $\alpha$  при постоянной температуре плавления.

Отсюда следует, что изменение интервала плавления обусловлено сдвигом нижней границы области плавления, определяемой исходной степенью кристалличности образца.

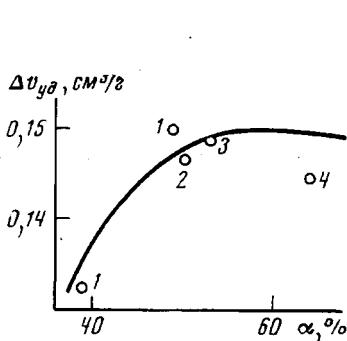


Рис. 4. Зависимость скачка объема при плавлении от  $\alpha$  при  $L=90$  (1), 120 (2), 95 (3) и 99 Å (4)

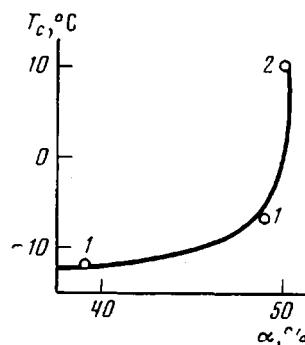


Рис. 5. Зависимость  $T_c$  ПП от  $\alpha$  при  $L=90$  (1) и 120 Å (2)

Эти данные, как нам кажется, позволяют объяснить расхождение экспериментальных результатов, обсуждаемое в начале статьи. Постоянство температуры плавления ПЭ и полипропиленоксида, наблюдаемое авторами при всех режимах тепловой обработки, объясняется тем, что используемые в этих работах режимы тепловой обработки являлись недостаточными для существенных изменений размера кристаллитов, что и привело к отсутствию зависимостей параметров плавления.

Из рис. 4 видно, что скачок удельного объема при плавлении достигает наибольшего значения у образцов ПП с более высокой степенью кристалличности. Как видно из рис. 1, а, различие скачков объема при плавлении ПП главным образом связано с различием удельного объема твердой фазы, обусловленным разной плотностью образцов.

Температура стеклования повышается как с увеличением степени кристалличности при постоянном размере кристаллитов, так и с увеличением размера кристаллитов при постоянном значении  $\alpha$  (рис. 5). Однако размер кристаллитов оказывает большее влияние на  $T_c$ , чем  $\alpha$ .

Полученные экспериментальные результаты по зависимости  $T_c$  от  $\alpha$  и  $L$  можно объяснить, исходя из модели, используемой в работах Фишера и Цахмана [21, 22], где в качестве модели использован полимер, состоящий из кристаллитов и «дефектных граничных» слоев между ними. «Дефектный граничный» слой образован молекулами, выходящими из кристаллитов и входящими в него или в соседний кристаллит. Полимерная молекула может быть закреплена одним концом в кристаллите, другой конец ее остается свободным. Возможно закрепление молекулы двумя концами на грани одного кристаллита или на противоположных гранях двух кристаллитов.

Повышение  $T_c$  при увеличении  $\alpha$  в рамках данной модели может быть объяснено следующим образом: увеличение  $\alpha$  соответствует увеличению количества кристаллитов, если размер кристаллита постоянен. Увеличение ко-

личества кристаллитов приводит к тому, что все большее число молекул «дефектного» слоя оказываются закрепленными хотя бы одним концом, т. е. увеличение  $\alpha$  приводит к качественному изменению «дефектного» слоя, который мы связываем с процессом стеклования. А именно такое изменение «дефектного» слоя приводит к повышению жесткости системы, что в свою очередь влияет на  $T_c$ , смещаая ее в область более высоких температур.

Увеличение размера кристаллитов при постоянной степени кристалличности соответствует, с одной стороны, тому, что все большее число молекул будет закреплено двумя концами, так как при агрегации кристаллита большего размера свободный конец молекулы находится в более жестких условиях; при этом повышается вероятность того, что он будет закреплен либо одной и той же гранью кристаллита, либо на противоположных гранях различных кристаллитов; с другой стороны, тепловое движение самих кристаллитов больших размеров не так интенсивно, как малых кристаллитов. Все это приводит к повышению жесткости системы, а значит, и повышению  $T_c$ , что мы наблюдали экспериментально при исследовании структурного стеклования ПП.

При одновременном возрастании  $\alpha$  и  $L$  при переходе от одного образца ПП к другому на повышение  $T_c$  оказывают влияние одновременно оба механизма.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина  
Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
15 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, А. А. Ремизова, И. В. Кулешов, М. А. Мартынов, Высокомолек. соед., A15, 2480, 1973.
2. В. А. Кагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
3. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, С. С. Крафчик, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A15, 1297, 1973.
4. W. W. Doll, J. B. Lando, J. Macromolec. Sci., B4, 889, 1970.
5. H. Schnell, Angew. Chemie, 68, 633, 1956.
6. H. Schnell, Industr. and Engng Chem., 51, 157, 1959.
7. H. Schnell, Plast. Inst. (London) Trans. I, 28, 143, 1960.
8. W. F. Christopher, SPF Journal, 14, 31, 1958.
9. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., A11, 237, 1969.
10. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Л. И. Маклаков, Н. П. Аношина, И. О. Мургашина, В. И. Коваленко, Высокомолек. соед., A9, 1672, 1967.
11. M. Cesari, Makromolek. Chem., 83, 196, 1965.
12. K. Jamada, Makromolek. Chem., 83, 113, 1965.
13. L. Mandelkern, Rubber Chem. Technol., 32, 1392, 1949.
14. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A9, 845, 1967.
15. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.
16. Ю. В. Зеленев, Диссертация, 1971.
17. Г. М. Бартенев, А. А. Ремизова, Труды первого Всесоюзного симпозиума, Ленинград, 1966, стр. 129.
18. P. H. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 44–46, 24, 1961.
19. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.
20. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, ГИТЛ, 1952, стр. 127.
21. E. W. Fischer, Kolloid-Z., 218, 97, 1967.
22. E. Schrader, H. G. Zachmann, Kolloid-Z., 241, 1015, 1970.