

УДК 541.64:539.2

## СТАБИЛЬНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ

*А. В. Кенаров, А. В. Сидорович*

Исследована стабильность кристаллической структуры изотактического полипропилена (ПП), изотактического полистирола (ПС), ПЭТФ. Параметром стабильности была выбрана анизотропия показателя преломления сферолитов, оцениваемая опосредственно методом малоуглового рассеяния поляризованного света и непосредственным измерением в поляризационном микроскопе. Показано, что кристаллическая структура метастабильна как при температурах выше температуры кристаллизации  $T_{kp}$  (ПП, ПС, ПЭТФ), так и ниже  $T_{kp}$  (ПЭТФ). При охлаждении кристаллического ПЭТФ ниже  $T_{kp}$  обнаружен обратимый (при повышении температуры) эффект псевдоплавления сферолитов, выражющийся в существенном уменьшении двойного лучепреломления. Специальное рентгенографическое исследование показало, что псевдоплавление вызвано специфическими изменениями тонкой внутренней структуры сферолитов ПЭТФ при температурах ниже  $T_{kp}$ . Эффект псевдоплавления лучше проявляется при кристаллизации ПЭТФ из расплава.

Химическое строение полимеров, условия кристаллизации определяют морфологию и термодинамическую устойчивость надмолекулярной структуры кристаллических полимеров. Реальная кристаллическая структура метастабильна. Этим обусловлено многообразие морфологии кристаллизующихся полимеров. В сферолитно-кристаллизующихся полимерах наблюдается различие оптических знаков и модификаций элементарных решеток. При нагревании обнаружена инверсия оптических знаков сферолитов. Наличие структур различной степени стабильности проявляется в эффектах памяти, «холодной кристаллизации», «новой кристаллизации», перекристаллизации, последействия [1]. В связи с этим разработка методов регистрации стабильности надмолекулярных структур, установление их характеристик, зависимости от химического строения и параметров термического воздействия представляет научный и практический интерес. Подобного рода исследования с точки зрения установления общих закономерностей не проводились, хотя обращалось внимание на различные аспекты этой проблемы.

Для регистрации стабильности кристаллической структуры были использованы: а) метод малоуглового рассеяния поляризованного света (МРПС), позволяющий измерять валовую интенсивность прошедшего света ( $I_{hv}$ ) и фиксировать картины рассеяния при скрещенных поляроидах ( $H_v$ -дифрактограммы); б) поляризационная микроскопия для непосредственного определения двулучепреломления  $\Delta n$  по методике Бреннешеде [2]. В работе исследовали температурные зависимости  $I_{hv}$ ,  $H_v$  и  $\Delta n$  объектов различного химического строения при температурах как выше, так и ниже температуры кристаллизации  $T_{kp}$ .

**Объекты исследования:** изотактический полистирол (ПС) с  $M=9 \cdot 10^5$ , изотактический полипропилен (ПП) со степенью изотактичности 97%, ПЭТФ с  $M=17 \cdot 10^3$ . Полимер, находящийся между покровными стеклами толщиной 100  $\mu\text{мм}$ , прессовался в термостатируемом прессе до толщины 40  $\mu\text{мм}$  (ПС и ПЭТФ) или 200  $\mu\text{мм}$  (ПП). Охлаждение в жидком азоте приводило к стеклованию образцов ПС и ПЭТФ. Кри-

стализацию осуществляли в одной из камер воздушного термостата 5 (20–400°) установки МРПС (рис. 1). В случае кристаллизации из расплава полимер предварительно расплавляли в другой камере термостата и переводили в камеру кристаллизации. Температура расплава не превышала температуру термического разрушения (ПЭТФ – 250°, ПС – 280°), определявшуюся в дифференциальном сканирующем калориметре DSC-1B. Температуру камеры кристаллизации можно было поддерживать постоянной, повышать или понижать со скоростями 0,5 град/мин (режим 1) и 10–20 град/мин (режим 2). Кристаллизацию считали законченной по достижении  $I_{H_2}$

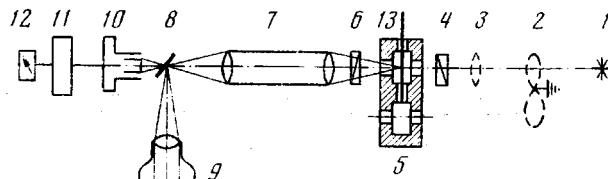


Рис. 1. Экспериментальная установка:

1 — гелий-неоновый лазер ( $P=25$  мвт,  $\lambda=6328$  Å); 2 — модулятор (частота модуляции 800 Гц); 3 — оптический блок для ортоскопического или коноскопического режимов наблюдения; 4, 6 — поляризатор и анализатор; 5 — проточный воздушный термостат (точность терmostатирования  $\pm 2^\circ$ ); 7 — объектив (апертурный угол 35°); 8 — полупрозрачное зеркало; 9 — кинокамера; 10 — фотоумножитель (ФЭУ-51); 11 — усилитель переменного тока; 12 — двухкоординатный потенциометр; 13 — препаратоводитель с термопарой

стационарных значений (скорости роста сферолитов исследованных полимеров изучали в работах [3–5]). Температуру полимерного образца и  $I_{H_2}$  регистрировали двухкоординатным самописцем 12, а  $H_2$ -дифрактограммы — кинокамерой 9. Узлы установки 1–8 служили для модуляции излучения лазера 1 и подачи рассеянного образцом света к узлу регистрации.

На рис. 2 приведены температурные зависимости  $I_{H_2}$ , после изотермической кристаллизации ПП и ПС. Повышение температуры (в режиме 1) кристаллического полимера практически не сказывается на величине  $I_{H_2}$ , вплоть до температуры плавления  $T_{\text{пп}}$ . Охлаждение полимера (в любом режиме) значительно ниже  $T_{\text{кр}}$  также не влияет на  $I_{H_2}$ . Кривые плавления (рис. 2, б) показывают, что при выбранном режиме нагрева  $T_{\text{пп}}$  различаются от 204 до 210° в соответствии с ростом  $T_{\text{кр}}$ . Если нагрев кристаллического полимера осуществлять достаточно быстро (режим 2), плавление наступает значительно раньше. Плавление ПС, кристаллизуемого при 178 и 155°, происходит при 193 и 182° соответственно (кривые 1 и 2 на рис. 3, а). Правая часть кривой 2 показывает, что предшествующее плавление произошло в области температур, где еще в принципе возможна кристаллизация, отражая по существу эффекты «частичного плавления» и «новой» кристаллизации (в терминах Цахмана [1]). Прогрев ПЭТФ, осуществленный после кристаллизации при 112°, приводит к «частичному» плавлению при 130–150° и 162–180° и «новой» кристаллизации при 150–162° и 180–190° (кривая 2 на рис. 3, б). Мультиплетный характер правой части кривой 2, видимо, также отражает указанные кристаллизационные эффекты. Они наблюдались как при кристаллизации из стеклообразного состояния, так и расплава.

$H_2$ -дифрактограммы ПП, ПС, ПЭТФ принципиально не отличаются и соответствуют картинам рассеяния на сферолитных надмолекулярных структурах [6].  $H_2$ -дифрактограммы ПЭТФ, сопровождающие кристаллизацию (рис. 4, а) и плавление (рис. 4, б), отличаются тем, что в первом случае интенсивность рефлексов нарастает и до определенного предела уменьшается угол рассеяния, во втором — уменьшается яркость рефлексов, но угол рассеяния практически не меняется.

Температурная зависимость  $I_{H_2}$  ПЭТФ в режиме 1 (кривая 1 на рис. 3, б) существенно отличается от аналогичных зависимостей для ПП и ПС (рис. 2). По мере подъема температуры  $I_{H_2}$  не остается постоянной,

а неуклонно растет вплоть до температур 190–200° с последующим резким снижением в виде мультиплетной кривой в области  $T_{\text{пп}}$ . Наблюдение процесса отжига ПЭТФ при аналогичных условиях в поляризационном микроскопе показало, что существенные морфологические изменения отсутствуют, т. е. неизменными остаются положения рефлексов  $H_v$ -дифрак-

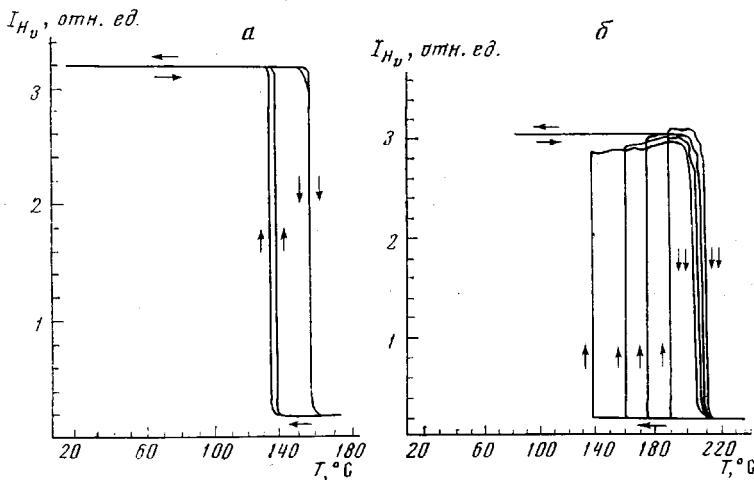


Рис. 2.  $I_{H_v}$  для ПП (а) и ПС (б) выше и ниже  $T_{\text{пп}}$  после кристаллизации из расплава

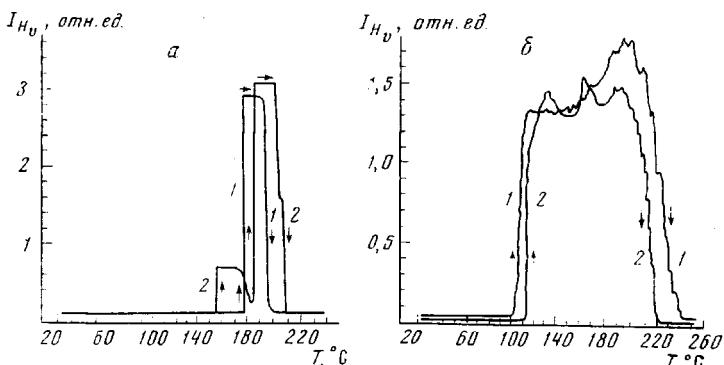


Рис. 3. Влияние «частичного» плавления и «новой» кристаллизации на  $I_{H_v}$  ПС (а) и ПЭТФ (б); кристаллизация из стеклообразного состояния; пояснение кривых см. в тексте

тограмм относительно плоскости пропускания анализатора, оптический знак и размеры сферолитов. Рост значений  $I_{H_v}$  по мере подъема температуры значительно, если кристаллизация ПЭТФ осуществляется из расплава (рис. 5, кривая 2). Особого внимания заслуживает специфическое по сравнению с ПП и ПС поведение кристаллического ПЭТФ при понижении температуры (относительно  $T_{\text{пп}}$ ). Из рис. 5 видно, что при этом происходит значительное уменьшение  $I_{H_v}$ , вплоть до 30% от исходного (при  $T_{\text{пп}}$ ) значения. Уменьшение значений  $I_{H_v}$  значительно, если кристаллизацию проводили из расплава. Изменения интенсивностей  $H_v$ -дифрактограмм при понижении температуры кристаллического ПЭТФ (рис. 6, а, б) и плавлении (рис. 4, б, кадры в–з на рис. 6) аналогичны, (см. вклейку к стр. 2400).

Параллельные наблюдения в поляризационном микроскопе показали неизменность морфологии и размеров сферолитов в процессе кажущегося плавления сферолитов с понижением температуры. Наблюдаемый эффект псевдоплавления воспроизводили при неоднократном повторении циклов

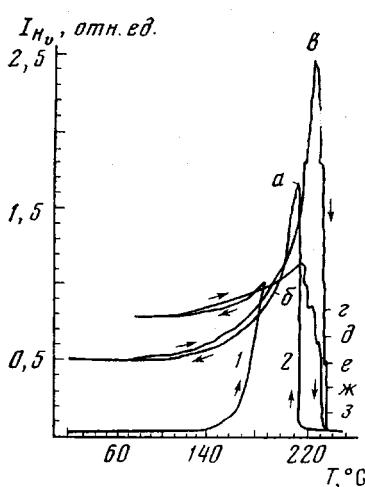


Рис. 5.  $I_{H_v}$  ПЭТФ ниже и выше  $T_{kp}$  после кристаллизации из стеклообразного состояния (1) и расплава (2)

$\Delta\alpha$  следующим образом связана с анизотропией показателя преломления  $\Delta n$  [8]

$$\Delta n = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\bar{n}^2 - 2)^2}{\bar{n}^2} \cdot K \Delta d,$$

где  $\bar{n}$  — средний показатель преломления,  $K$  — коэффициент пропорциональности.

В таком случае  $\Delta n^2$  или просто  $\Delta^2$  (разность хода обычного и необыкновенного лучей) определяет величину  $I_{H_v}$ . В таблице приведены значения  $\Delta$  отдельных сферолитов ПЭТФ, ПС и квадраты отношений  $\Delta$  при соответствующей температуре к максимальной  $\Delta_{\max}$ , наблюданной в данном цикле плавление (стеклование) — кристаллизация. Ход температурной зависимости  $\Delta/\Delta_{\max}$  (рис. 8) позволяет качественно объяснить обнаруженный эффект псевдоплавления кристаллического ПЭТФ уменьшением  $\Delta n$  с понижением температуры.

#### Температурная зависимость $\Delta$ ПС и ПЭТФ

Полимер	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta$	$\Delta/\Delta_{\max}$	$(\Delta/\Delta_{\max})^2$	Полимер	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta$	$\Delta/\Delta_{\max}$	$(\Delta/\Delta_{\max})^2$
ПЭТФ *	165	100,55	0,807	0,651	ПЭТФ **	180	155,4	0,875	0,765
	170	109,5	0,879	0,772		178	177,0	1,0	1,0
	174	109,5	0,879	0,772		164	135,3	0,764	0,584
	185	124,6	1,0	1,0		130	109,5	0,619	0,383
	198	118,8	0,954	0,91		90	113,2	0,639	0,408
	200	109,5	0,879	0,772		30	92	0,52	0,27
	206	105,9	0,85	0,722		150	245,9	1,0	1,0
	210	95,4	0,766	0,587		125	245,9	1,0	1,0
	215	63,0	0,506	0,255		30	245,9	1,0	1,0
	217	48,7	0,39	0,152		145	245,9	1,0	1,0
Распластование									

\* Кристаллизация из стеклообразного состояния; \*\* из расплава.

плавление (стеклование) — кристаллизация. Кривая 2 на рис. 7 отражает изменение прозрачности  $I$  ПЭТФ, кристаллизованного из расплава, измеренной в неполяризованном свете. Изменения прозрачности с понижением температуры (относительно  $T_{kp}$ ) и в ходе обратного подъема температуры равны 15 ( $\Delta I/I_0$ ) и 31% ( $\Delta I'/I_0$ ) соответственно. Аналогичные изменения  $I_{H_v}$  равны 41 ( $\Delta I_{H_v}/I_{0H_v}$ ) и 75% ( $\Delta I_{H_v}'/I_{0H_v}$ ), что можно видеть из кривой 1 на рис. 7. Следовательно, изменения прозрачности кристаллического ПЭТФ в процессе «дополнительной» кристаллизации [1] не может полностью объяснить наблюдаемое изменение величины  $I_{H_v}$ .

Как следует из теории МРПС [7], прохождение линейно-поляризованного света при неизменном числе и размерах сферолитов зависит только от квадрата разности поляризуемостей  $\Delta\alpha^2 = (\alpha_i\alpha_n)^2$  элементов объема сферолитов. В свою очередь

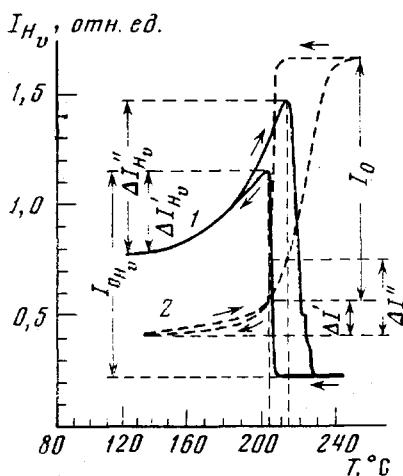


Рис. 7

Рис. 7.  $I_{H_v}$  (1) и прозрачность  $I$  (2) ПЭТФ выше и ниже  $T_{kp}$  при кристаллизации из расплава

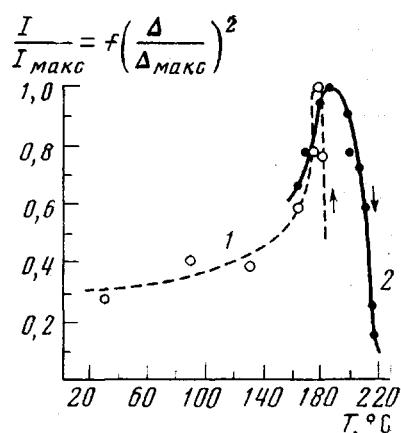


Рис. 8

Рис. 8. Гипотетическая температурная зависимость  $I_{H_v}$  (в относительных единицах) как функция двойного лучепреломления сферолитов ПЭТФ; 1 — кристаллизация из расплава; 2 — из стеклообразного состояния

С целью выяснения структурных изменений в кристаллическом ПЭТФ производили рентгенографическое исследование ПЭТФ при температурных режимах, аналогичных режимам измерения  $I_{H_v}$ \*. Было обнаружено, что триклиновая элементарная ячейка ПЭТФ при этом не меняется. Однако температурные смещения рефлексов свидетельствуют о существенной анизотропии коэффициента термического расширения решетки ( $3 \cdot 10^{-5}$  для направления  $0\bar{1}\bar{1}$  и  $18 \cdot 10^{-5}$  для  $\bar{1}\bar{1}0$ ). На фоне роста степени кристалличности при охлаждении кристаллического ПЭТФ наблюдается значительное перераспределение интенсивности рефлексов. При рентгенографическом исследовании ПП и ПС температурные изменения аналогичного характера обнаружены не были.

Как следует из экспериментальных данных, стабильность кристаллической структуры при температурах выше  $T_{kp}$  существенно зависит от режима нагрева полимера. Процесс плавления определяется конкретным соотношением скорости подъема температуры и времени образований новой кристаллической структуры. При благоприятных условиях (для ПС и ПЭТФ) возможно выделить кристаллизационные эффекты «частичного» плавления и «новой» кристаллизации, что отражает метастабильность сформировавшейся кристаллической структуры. Степень равновесности процесса рекристаллизации при постоянной скорости нагрева непрерывно меняется, о чем свидетельствует мультиплетный характер температурной зависимости  $I_{H_v}$  ПЭТФ. На метастабильный характер кристаллической структуры полимеров указывают работы и других авторов. В частности, методом ДТА показан мультиплетный характер плавления ПЭТФ [9], ПС [10], полихлоропрена [11].  $H_v$ -дифрактограммы и микроскопические наблюдения в процессе плавления свидетельствуют об известной автономности [12] разных уровней структуры сферолитов, что согласуется с микроскопическими наблюдениями авторов [13]. В случае неблагоприят-

\* Авторы глубоко признательны В. К. Лаврентьеву, выполнившему рентгенографические исследования.

ного соотношения скоростей нагрева и рекристаллизации (для ПП) температурные зависимости  $I_{H_v}$  имеют вырожденный П-образный характер.

Изменение рентгеновской степени кристалличности обратимое, изменение прозрачности ПЭТФ при температурах, отличных от  $T_{kp}$ , отражает по существу эффекты «дополнительной» кристаллизации при понижении температуры ниже  $T_{kp}$  и «частичного» плавления при последующем подъеме температуры. Очевидно, что изменение прозрачности полимера значительно искажает ход температурной зависимости  $I_{H_v}$ , которая адекватно отражает изменение двойного лучепреломления лишь на первых этапах кристаллизации. На основании непосредственных измерений двойного лучепреломления, свободных от брутто-эффекта при изменении  $I_{H_v}$ , можно предположить существование специфических изменений тонкой внутренней структуры сферолитов кристаллического ПЭТФ при температурах, отличных от  $T_{kp}$ . Рентгенографические исследования ПЭТФ при аналогичных температурных режимах подтверждают это предположение. Количественные различия эффекта псевдоплавления, наблюдаемые при кристаллизации из расплава и стеклообразного состояния, свидетельствуют о существенных различиях структуры расплава и «замороженного» расплава.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 IV 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Цахман, Химия и технология полимеров, 1966, № 5, 3; F. J. Padden, Jr., H. D. Keith, J. Appl. Phys., 30, 1479, 1959; H. D. Keith, F. J. Padden, Jr., N. M. Walter, H. W. Wyckoff, J. Appl. Phys., 30, 1485, 1959.
2. W. Brenschede, Kolloid-Z., 114, 35, 1949.
3. А. В. Кенаров, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A11, 1725, 1969.
4. А. В. Кенаров, Диссертация, 1971.
5. А. В. Кенаров, В. Г. Баранов, Г. К. Ельяшевич, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 199, 854, 1971.
6. Сб. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966.
7. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys., 31, 1873, 1960.
8. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 346.
9. R. G. Roberts, J. Polymer Sci., B8, 381, 1970.
10. P. J. Femstra, T. Kooistra, G. Challa, J. Polymer Sci., 10, A-2, 823, 1972.
11. И. В. Сочава, Г. И. Церегели, Высокомолек. соед., A13, 1501, 1971.
12. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, под ред. С. Я. Френкеля, «Химия», 1968, доп. 1.
13. H. G. Zachmann, H. A. Snart, Makromolek. Chem., 41, 148, 1960.

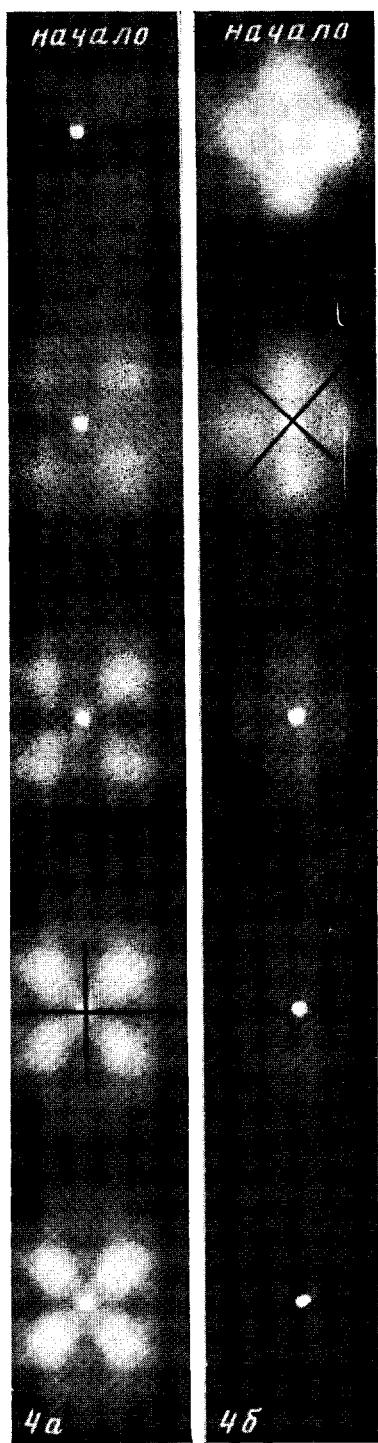


Рис. 4.  $H_v$ -дифрактограммы в процессе роста (а) и плавления (б) сферолитов ПЭТФ (плоскости пропускания анализатора и поляризатора показаны линиями на рефлексах)

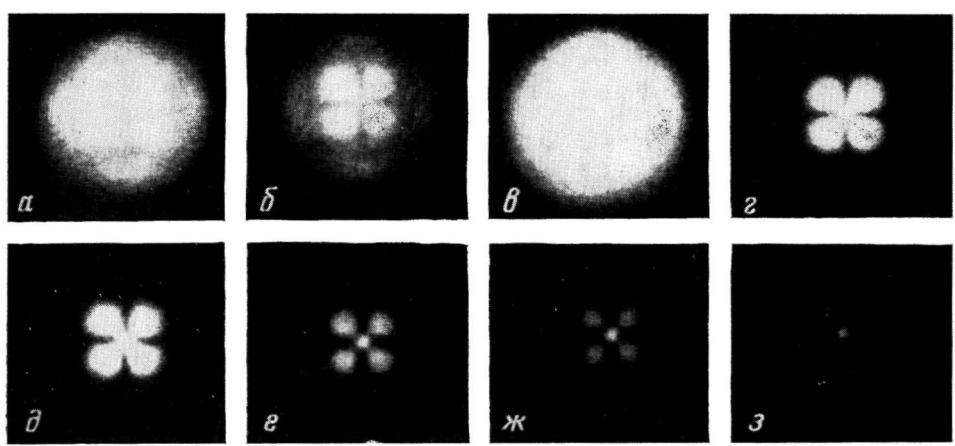


Рис. 6.  $H_v$ -дифрактограммы ПЭТФ, соответствующие точкам  $a - z$  на рис. 5