

обработки исчезает полоса комплекса с переносом заряда и появляется люминесценция, характерная для «чистого» ПВК-0. В спектрах пленок высокомолекулярного ПВК и ПВК-0 без примесей термообработка в указанных условиях никаких изменений спектров не вызывает (рис. 4). По-видимому, с ростом молекулярной массы макромолекулы возрастают вероятность захвата молекул акцептора глобулами, из которых состоит пленка. В ПВК-0 термообработка приводит к упорядочению сравнительно коротких и жестких молекул; взаимодействие с акцептором при этом не наблюдается. При больших концентрациях примеси карбазола ($c_{\text{кп}} > 3\%$, $c_{\text{дис}} > 13\%$) пленки неоднородны, появляются кристаллиты, и в спектрах фотolumинесценции наблюдаются полосы, характерные для исходных чистых соединений.

Таким образом, интенсивность и форма спектров фотolumинесценции пленок ПВК определяется наличием примесей и энергией сродства их к электрону, а также условиями формирования и термообработки пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лопатинский В. П., Сироткина Е. Е. Винилирование карбазола винилацетатом и синтез полимеров 9-винилкарбазола — Изв. Томского политехн. ин-та, 1961, т. III, с. 44.
2. Klöpffer W. Transfer of Electronic Excitation Energy in Polyvinyl Carbazol.— J. Chem. Phys., 1969, v. 50, № 6, p. 2337.
3. Klöpffer W., Fischer D. Triplet Energy Transfer in Solid Solution and Films of Poly(vinylcarbazole).— J. Polymer. Sci. C, 1973, № 40, p. 43.
4. Рогачева С. С., Данилова В. И., Сироткина Е. Е. Исследование Д-А комплексов 9-поливинилкарбазола и олигомеров 9-винилкарбазола. Томск: 1974, 9 с. Рукопись деп. в ВИНИТИ, Деп. № 602-74.

Киевский институт физики АН УССР
Томский политехнический институт

Поступила в редакцию
23.VII.1980

УДК 541.64:532.78

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЧАСТИЧНОГО РАСПЛАВА ПРИ ОТЖИГЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф.

Известно, что отжиг ориентированных полимеров сопровождается процессом рекристаллизации, который включает образование частичного расплава и его последующую кристаллизацию. Существование частичного расплава проявляется на рентгенограммах под большими и малыми углами при высокотемпературных съемках полимера в изометрических условиях [1–4], а также на термограммах плавления ориентированных образцов после их отжига с последующей закалкой в виде дополнительного эндотермического пика [5, 6]. Для идентификации частичного расплава необходима непосредственная регистрация его прямыми теплофизическими методами при охлаждении образцов после отжига. Изучению процессов плавления при нагревании ориентированных полимеров посвящено значительное число работ [7–13], однако детально процессы кристаллизации частичного расплава при охлаждении ориентированных образцов не изучались. Поэтому цель данной работы состояла в том, чтобы методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучить кристаллизацию частичного расплава ориентированных образцов ПП при различных температурах и временах отжига.

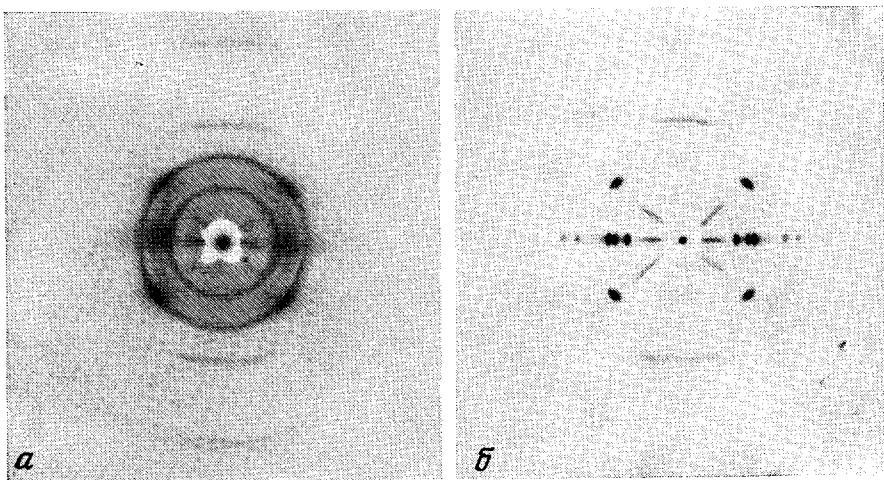


Рис. 4. Рентгенограммы исходной растянутой (а) и отожженной при 170° (б)
пленок III

Неориентированные пленки ПП ($[\eta]_{\text{декалин}}^{135^\circ} = 2,64$) растягивали при 20° со скостью движения нижнего зажима 10 мм/мин до предельной степени удлинения, которая составляла при данных условиях растяжения $\sim 500\%$. Отжиги проводили как в термошкафу, так и непосредственно в дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2. Пленки при отжиге находились в изометрических условиях. Для калориметрического изучения узкие полоски пленок наматывали на обрезанные крышечки из алюминиевой фольги и, заправив оба свободных конца под намотанную пленку, запечатывали образец в стандартную чашечку из такой же фольги. При таком способе закрепления пленки не обрывались и не усаживались вплоть до полного плавления. Время отжига образцов в калориметре варьировали от 1 до 120 мин. Скорости нагревания образцов до температуры отжига v_n и охлаждения после изотермического выдерживания в калориметре v_0 изменяли от 3 до 25 град/мин. Температуры и теплоты плавления образцов ПП определяли методом ДСК [14]. Отжиги в термошкафу проводили путем быстрого внесения рамок с укрепленными в них образцами в шкаф с соответствующей температурой. Охлаждение образцов в шкафу было достаточно медленным (~ 1 град/мин). После прогревания пленок при предельных температурах отжига, составляющих $165-170^\circ$, они прогибались в рамках из-за эффекта удлинения при медленном охлаждении [15]. Более высокие температуры отжига вызывали, как правило, обрыв образцов. Рентгенографическое исследование исходных расщупных и отожженных пленок ПП проводили при комнатной температуре фотографическим методом на CuK_α -излучении, фильтрованном никелем.

В результате отжига пленки ПП показали существенные изменения кривых плавления. Так, например, после двухчасового отжига при 168° в шкафу наблюдали значительное сужение пика плавления, возрастание его интенсивности и смещение его в сторону более высоких температур по сравнению с исходным расщупным образцом. Температуры плавления исходных и отожженных образцов составляли соответственно 160 и 169° при плавлении в свободном состоянии и 168 и 176° в изометрических условиях. Теплота плавления после отжига повышалась с $19,1$ до $25,6$ кал/г. Пик кристаллизации после полного плавления образцов одинаков. Температура кристаллизации расплава лежала при 108° , т. е. переохлаждение, отсчитанное от температуры плавления образца, составляло $50-60^\circ$.

Если образец не доводить до полного плавления, а, сделав остановку на несколько градусов ниже пика плавления, начать охлаждение, то изотермический пик появляется при $135-145^\circ$. В этом случае кристаллизация происходит при переохлаждении в ~ 2 раза меньше, чем в случае полного расплава. Величина пика кристаллизации зависит от температуры и времени отжига. Пик кристаллизации отчетливо выражается только при температурах отжига выше 150° , когда в образце имелось достаточное количество незакристаллизованного расплава (рис. 1). Кривые охлаждения рис. 1 позволяют сделать заключение, что отжиги образцов ПП при температурах до 140° не сопровождаются заметными экзоэффектами при охлаждении.

При охлаждении от 150° появлялся пик кристаллизации, который увеличивался при более высоких температурах отжига. После отжига в ин-

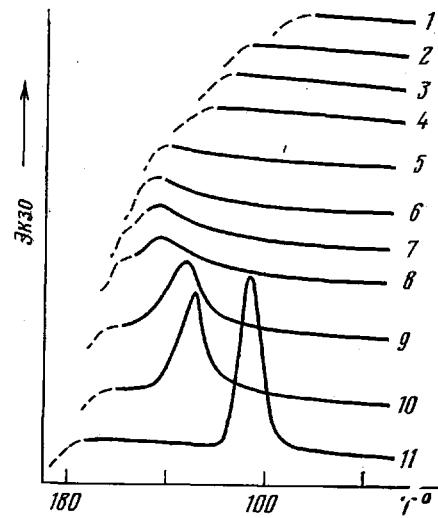


Рис. 1. Кривые охлаждения ориентированного ПП после ступенчатого отжига в калориметре при $v_n=12,5$ град/мин в изометрическом состоянии. $v_0=25$ град/мин. Время отжига 2 мин. Охлаждение от 100 (1), 120 (2), 130 (3), 140 (4), 150 (5), 160 (6), 165 (7), 170 (8), 173 (9), 175 (10) и 180° (11). Штриховая линия — приборный эффект

тервале температур 165–170° пики практически совпадают. При дальнейшем повышении температуры отжига экзотермический пик возрастал по площади и смещался к более низким температурам, приближаясь к пику кристаллизации полностью расплавленного образца (охлаждение от 180°). С увеличением времени отжига пик кристаллизации уменьшался, поскольку все большая часть расплава кристаллизовалась во время изотермического выдерживания образца в калориметре (рис. 2). После двух-

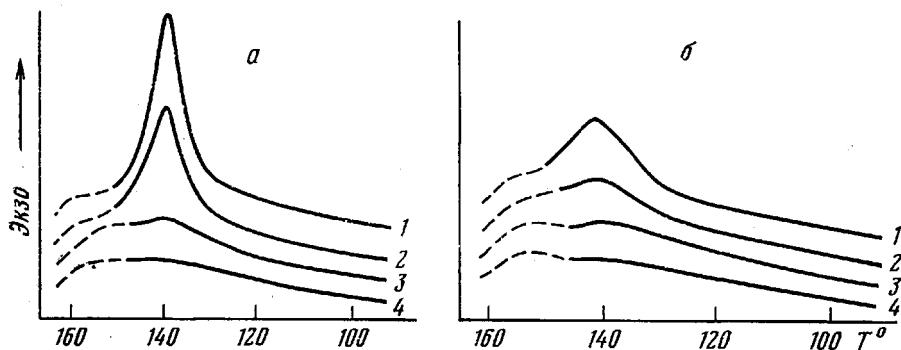


Рис. 2. Кривые охлаждения ориентированных пленок ПП после отжига в калориметре в изометрическом состоянии в течение 1 (1), 10 (2), 60 (3) и 120 мин (4) при 164° (а) и 161° (б). $v_0=12,5$ град/мин; $v_a=25$ град/мин

часового прогревания пик кристаллизации на кривых охлаждения очень мал.

Таким образом, по экзотермическому эффекту можно судить об оставшейся части расплава и об ее изменении с изменением времени и температуры отжига. К сожалению, количественные измерения теплот кристаллизации частично расплавленных образцов затруднительны из-за приборного эффекта, возникающего при переходе с изотермического режима на режим охлаждения и продолжавшегося ~40 с. Именно с приборным эффектом связано в большой степени появление высокотемпературных плеч на пиках кристаллизации частичного расплава (на рис. 1 и 2 область влияния приборного эффекта обозначена штриховой линией).

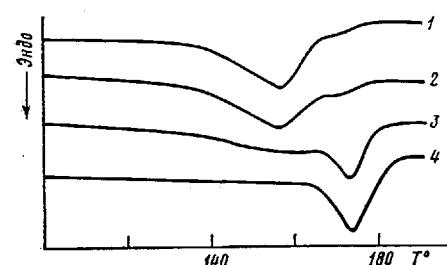


Рис. 3. Кривые плавления образцов ПП после отжига при 164° в изометрических условиях в течение 1 (1), 10 (2), 60 (3) и 120 мин (4); $v_a=25$ град/мин. Плавление в свободном состоянии

переохлаждении, чем полный расплав. Видно, что количество оставшегося расплава уменьшается с возрастанием времени отжига. По пику кристаллизации при охлаждении образца можно подобрать такое время отжига, когда практически весь частичный расплав закристаллизуется непосредственно при температуре отжига. В этом случае отожженный образец при повторном нагревании будет показывать один высокотемпературный пик плавления (рис. 3, кривая 4). При меньших временах отжига наблюдали и низкотемпературный пик плавления (рис. 3, кривые 1–3), связанный с плавлением части образца, оставшейся незакристаллизованной во время отжига и закристаллизовавшейся затем при охлаждении.

О происхождении частичного расплава и его кристаллизации можно судить по фоторентгенограммам образцов. Исходная пленка ПП содержала наряду с хорошо ориентированными, но мелкими и дефектными кристаллитами значительное количество неориентированной фазы (рис. 4, а). После отжига рефлексы становились более четкими и узкими, а кольца постепенно исчезали, так что после прогревания при 150° все кристаллиты уже обладали высокой степенью *c*-осевой ориентации, которая сохранялась вплоть до 170° (рис. 4, б). Это свидетельствует о том, что образование частичного расплава связано с плавлением некоторой части кристаллитов и с эпитаксической кристаллизацией расплавленной части на высокоориентированном фибрillярном материале. Лишь при более высокой температуре *c*-осевая ориентация ухудшалась, появлялась неориентированная часть и *a*-осевая текстура. Полная потеря ориентации наступала при 176°, что совпадало с температурой плавления отожженного образца в изометрических условиях.

Таким образом, результаты данного исследования показывают, что при отжиге ориентированного ПП в изометрических условиях количество частичного расплава увеличивается с повышением температуры отжига и уменьшается со временем отжига. Частичный расплав в отличие от полного расплава полимера кристаллизуется при значительно меньшем переохлаждении, что, очевидно, связано с эпитаксической кристаллизацией расплавленной части на сохранившемся высокоориентированном фибрillярном материале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Каргин В. А. Докл. АН СССР, 1969, т. 187, № 1, с. 126.
2. Fischer E. W. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1969, B. 231, № 1–2, S. 458.
3. Бруснцова В. Г., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1874.
4. Озерин А. Н., Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Баулин А. А., Иванчев С. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1808.
5. Fischer E. W., Hinrichsen G. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1966, B. 213, № 1–2, S. 28.
6. Maeda M., Ishikawa Keizo, Ishikawa Kinzo. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 11, p. 1865.
7. Peterlin A., Meinel G. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 10, p. 3028.
8. Illers K. H. Angew Makromolek. Chem., 1970, B. 12, S. 89.
9. Clough S. B. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, № 9, p. 2141.
10. Бруснцова В. Г., Василевская Л. П., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1109.
11. Samuels R. J. J. Polymer Sci. A-2, 1975, v. 13, № 7, p. 1417.
12. Yeh G. S. Y., Hosemann R., Loboda-Čačkovic I., Čačkovic H. Polymer, 1976, v. 17, № 4, p. 309.
13. Pennings A. J., Zwijsenborg A. J. Polymer Sci. A-2, 1979, v. 17, № 6, p. 1011.
14. Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 759.
15. Зубов Ю. А., Константинопольская М. Б., Селихова В. И., Коробко А. П. Сокольский В. А., Трифонов А. С., Крюков А. В., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 5, с. 1078.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23.VII.1980