

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Ерина Н. А., Кнуниц М. И., Баранов А. О., Прут Э. В.,
Ениколопян Н. С.

Исследовано влияние кратности вытяжки на температуру и теплоту плавления в свободном и изометрическом состояниях, а также напряжение усадки изотактического полипропилена. С ростом кратности вытяжки пик плавления расщепляется на несколько пиков. Температура плавления высокотемпературного пика в изометрическом состоянии выше, чем в свободном, а в случае низкотемпературного пика они одинаковы. Теплота плавления не зависит от условий плавления и возрастает с увеличением кратности вытяжки. Напряжение усадки также возрастает с увеличением кратности вытяжки.

Несмотря на большое количество работ, особенности плавления изотактического ПП раскрыты еще не полностью из-за сопутствующих процессов рекристаллизации и перегрева [1–3]. Ситуация существенно усложняется при анализе результатов плавления ориентированного ПП [1, 4–7].

В настоящей работе исследовано плавление в свободном и изометрическом состояниях изотактического ПП, ориентированного до высоких кратностей вытяжки λ . Цель работы — получить информацию о зависимости температуры $T_{\text{пл}}$ и теплоты плавления Q , а также напряжения усадки $\sigma_{\text{усад}}$ от кратности вытяжки ПП.

В работе исследовали ПП (индекс расплава 1,91 г/10 мин), ориентированный при 145° . Подробно условия ориентации описаны в работе [8].

Калориметрические измерения проводили с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-2М при скорости сканирования 16 град/мин и весе образца ~ 5 мг. Кривые плавления для образцов в изометрическом состоянии определяли следующим образом: ориентированную пленку наматывали на металлическую плоскую оправку и полученную катушку запрессовывали в ампулу [9]. Кривые плавления усредняли по пяти образцам при испытании в свободном состоянии и по семи образцам — в изометрическом. Если какой-либо пик проявлялся не во всех случаях, то его в расчет не принимали. Прибор калибровали по индии.

Для измерения напряжения усадки был изготовлен прибор следующей конструкции. Образец длиной 40 мм располагали в массивной цилиндрической медной печке (длиной 120 мм) с термоизолированными концами, что позволяло получить градиент температуры по образцу не более $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ град/мм. Измерительную термопару помещали непосредственно возле образца. Температуру повышали линейно с помощью блока программирования температуры от хроматографа ЛХМ-8МД.

Измерительный блок представлял консольно-закрепленную балку с наклеенными тензодатчиками, соединенными по мостовой схеме. После усиления сигнал с моста вместе с сигналом измерительной термопары подавали на двухкоординатный самописец, где непосредственно получали диаграмму напряжение усадки — температура.

Кривые плавления ориентированного ПП для различных λ представлены на рис. 1. Видно, что положение и форма кривых существенно зависят от условий эксперимента. На кривой плавления исходного ПП в свободном состоянии (рис. 1, а, кривая 1) проявляется один пик плавления с максимумом при 165° и плечом при 155° , которое исчезает при ориентации. Очевидно, что это плечо связано с наличием метастабильной неупорядоченной структуры [2].

При $\lambda=8$ основной пик плавления расщепляется на два (рис. 1, а, кривая 2): более интенсивный низкотемпературный ($\sim 165^\circ$) и высокотемпературный (~ 170 – 171°).

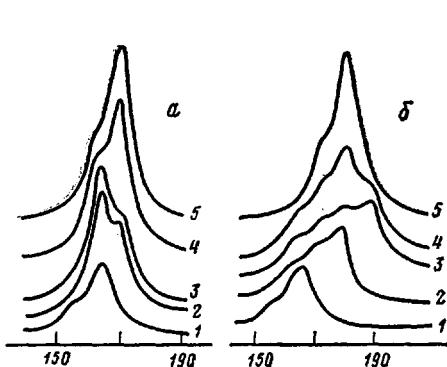


Рис. 1

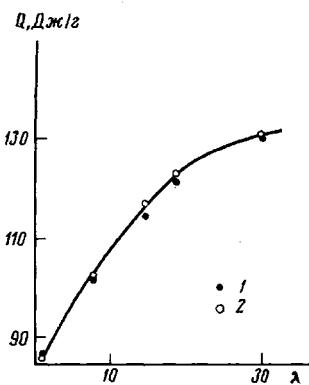


Рис. 2

Рис. 1. Кривые плавления ПП в свободном (а) и изометрическом состояниях (б) для $\lambda=1$ (1), 8 (2), 14 (3), 19 (4) и 30 (5)

Рис. 2. Зависимость Q от λ для образцов в свободном (1) и изометрическом состояниях (2)

При $\lambda=14$ положения низкотемпературного пика ($\sim 165^\circ$) и высокотемпературного плеча ($\sim 171^\circ$) практически не меняются (рис. 1, а, кривая 3).

При $\lambda=19$ низкотемпературный пик ($\sim 165^\circ$) проявляется как плечо высокотемпературного ($\sim 171^\circ$) (рис. 1, а, кривая 4). При этом интенсивность низкотемпературного пика падает, а высокотемпературного возрастает. При дальнейшей вытяжке ($\lambda=30$) высокотемпературный пик ($\sim 170^\circ$) сужается, интенсивность его увеличивается. Низкотемпературный пик при этом на кривой плавления не проявляется (рис. 1, а, кривая 5).

Таким образом, при ориентации температура плавления ПП возрастает и достигает 170° .

Если для исходных образцов кривые плавления в свободном и изометрическом состоянии аналогичны (рис. 1, а, б, кривые 1), то для изометрического плавления ориентированного образца с $\lambda=8$ (рис. 1, б, кривая 2) картина резко меняется: наблюдается широкий высокотемпературный пик с максимумом при 180° и плечами при ~ 165 и 171° . Хотя теплота плавления остается одной и той же при плавлении ПП в свободном и изометрическом состояниях (рис. 2), соотношение между интенсивностями высоко- и низкотемпературных пиков различно (рис. 1, а, б, кривые 2).

При $\lambda=14$ на кривой плавления ПП появляется дополнительно еще один пик при 190° (рис. 1, б, кривая 3). Однако при увеличении λ до 19 вместо этого пика наблюдается только плечо на фоне основного пика плавления (при 180°), интенсивность которого возрастает (рис. 1, б, кривая 4).

При дальнейшем увеличении λ до 30 высокотемпературный пик (180°) сужается и интенсивность его возрастает (рис. 1, б, кривая 5).

Таким образом, температура плавления высокоориентированного ПП в изометрическом состоянии равна 180° и превышает температуру плавления образцов в свободном состоянии на 10° . Аналогичный эффект наблюдали для волокон ПП (температура плавления в свободном и изометрическом состояниях 160 и 180° соответственно [7]). Разница между значениями $T_{\text{пл}}$ по сравнению с полученной в настоящей работе может быть обусловлена различиями как в условиях ориентации, так и в характеристиках материалов.

Особо следует отметить, что Q не зависит от условий плавления (рис. 2) и определяется только значением λ ; Q возрастает с увеличением кратности вытяжки вначале практически линейно, а при больших λ наклон зависимости $Q-\lambda$ изменяется. Аналогичное увеличение Q от λ наблюдали для сверхвытянутого ПЭ высокой плотности [10]. Однако между величинами Q для плавления ПЭ в свободном и изометрическом состояниях разница для всех λ была незначительная и практически постоянная.

Авторы работы [10] связывают этот факт с тем, что расплав для фиксированных образцов ориентирован.

Сопоставление полученных в настоящей работе результатов с литературными [4, 5] и нашими данными по структуре высокоориентированного ПП [8] позволяет сделать следующие выводы о влиянии кратности вытяжки на особенности его плавления.

Различное поведение ориентированного ПП при плавлении в зависимости от кратности вытяжки вызвано, по всей видимости, изменением степени совершенства кристаллитов, структуры аморфных областей и конформации проходных цепей в процессе вытяжки.

Высокотемпературный пик, вероятно, связан с плавлением совершенных кристаллитов и напряженных проходных цепей в аморфных областях микрофибрилл. В связи с этим интенсивность пика увеличивается с ростом кратности вытяжки.

Температура плавления в изометрическом состоянии (180°) выше, чем в свободном (170°), поскольку при нагревании в фиксированном состоянии сверхвысокомодульной пленки, имеющей отрицательный коэффициент теплового расширения в направлении *c*-оси, возникают значительные напряжения, которые и приводят к увеличению $T_{\text{пл}}$ [11].

Низкотемпературный пик, очевидно, связан с плавлением дефектных, несовершенных кристаллитов и макромолекул в межфибриллярных областях. Поэтому $T_{\text{пл}}$ в изометрическом и свободном состояниях совпадают ($163-165^\circ$), и этот пик практически пропадает при $\lambda=30$, так как при $\lambda>20$ в процессе вытяжки существенную перестройку претерпевают межфибриллярные области с образованием высококристаллической структуры и большого числа пустот [8]. Последнее подтверждается данными оптической и электронной микроскопии [10] при наблюдении разрушения высокоориентированных пленок ПП. Даже если заранее нанести трещину в трансверсальном оси вытяжки направлении и затем нагружать образец, то рост трещины происходит вдоль оси нагружения по межфибриллярным областям. Высокоориентированные образцы разрушаются, расслаиваясь на отдельные волоконца.

Были получены также зависимости $\sigma_{yc}(T)$ для разных λ при двух скоростях нагревания (3 и 6 град/мин). До $\sim 65^\circ$, независимо от λ и скорости нагревания образца, $\sigma_{yc}=0$; затем σ_{yc} возрастает с увеличением температуры, достигая максимального значения $\sigma_{yc}^{\text{макс}}$, после чего σ_{yc} уменьшается вплоть до разрыва образца (рис. 3).

Температура, при которой напряжение усадки достигает максимального значения $T_{\text{макс}}$, имеет тенденцию возрастать с увеличением кратности вытяжки (таблица). Аналогичная зависимость наблюдается и для температуры разрыва образца T_p . Это, по-видимому, связано с ростом предела прочности σ_p при высоких температурах вследствие повышения совершенства кристаллитов и увеличением числа напряженных проходных цепей с ростом λ . Таким образом, условие разрыва пленки $\sigma_{yc} \geq \sigma_p$ выполняется при более высокой температуре.

При этом с увеличением λ , конечно, возрастает и $\sigma_{yc}^{\text{макс}}$. Так, при увеличении λ от 9 до 20 значение $\sigma_{yc}^{\text{макс}}$ возрастает от 10 до 27,5 МПа.

Влияние кратности вытяжки и скорости нагревания на температуры и напряжения усадки

λ	w , град/мин	T_0 , $^\circ$	$T_{\text{макс}}$	T_p , $^\circ$	$\sigma_{yc}^{\text{макс}}$
9	3	68	153	169	10,0
9	6	65	152	167	11,7
13	3	69	160	175	17,0
13	6	69	158	—	18,5
20	3	65	165	190	27,5
30	6	68	190	200	29

Примечание. w — скорость повышения температуры, T_0 — температура, при которой начинается рост напряжения усадки.

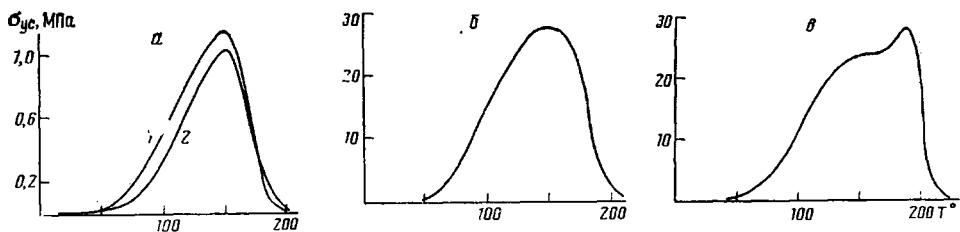


Рис. 3. Зависимость σ_{yc} от T для ПП с $\lambda=9$ (а); 19,7 (б) и 30,5 (в). а: скорость нагревания 3 (1) и 6 град/мин (2)

Оказалось, что $\sigma_{yc}^{\text{макс}}$ также зависит от скорости нагревания: при повышении скорости нагревания в 2 раза $\sigma_{yc}^{\text{макс}}$ увеличивается на 10%, т. е. напряжение усадки, имея энтропийную природу, существенно зависит от скорости релаксационных процессов [12].

При более высоких кратностях вытяжки ($\lambda > 20$) вид кривых $\sigma-T$ изменяется: максимум, о котором шла речь выше, вырождается в плато (23,2 МПа при 3 град/мин и 24,5 МПа при 6 град/мин). При повышении температуры на плато наблюдается пик σ_{yc} (25 МПа при 3 град/мин и 29 МПа при 6 град/мин), после которого следует разрыв образца. Такое поведение сверхвытянутого образца ($\lambda=30$), по всей видимости, можно объяснить его структурой. При $\lambda=30$ микрофибрилла состоит из ориентированных кристаллитов и напряженных проходных цепей, как связывающих соседние кристаллиты, так и проходящих через несколько кристаллитов. Вероятно, в последнем случае такие напряженные проходные цепи образуются при «вытаскивании» макромолекул из кристаллитов и разворачивании складок. Эти цепи будут, по всей вероятности, затруднять релаксацию макромолекул при плавлении, и они приведут к появлению пика на плато при $\sim 190^\circ$ (рис. 3, в).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. М., 1984. 488 с.
2. Guerra G., Petraccone V., Corradini P., De Rosa C., Napolitano R., Pirozzi B. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 6. P. 1029.
3. Petraccone V., De Rosa C., Guerra G., Tuzzi A. // Makromolec. Chem. Rapid Commun. 1984. V. 5. № 10. P. 631.
4. Tanaka H., Takagi N., Okajima S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1974. V. 12. № 12. P. 2721.
5. Samuels R. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 7. P. 1417.
6. Maeda J., Nakayama K., Kanetsuna H. // Polymer J. 1982. V. 14. № 4. P. 295.
7. Селихова В. И., Ширец В. С., Зубов Ю. А., Род Е. А., Степанов В. Н. // Препринты III Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. 1. Калинин, 1981. С. 82.
8. Турецкий А., Баранов А. О., Чвалун С. Н., Ерина Н. А., Зубов Ю. А., Прут Э. В., Бакеев Н. Ф., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А, 1986.
9. Pals D. T. F., Van Der Zee P., Albers Y. H. M. // J. Macromolec. Sci. B. 1972. V. 6. № 4. P. 739.
10. Smook J., Pennings J. // Colloid and Polymer Sci. 1984. V. 262. № 9. P. 712.
11. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М., 1982. 280 с.
12. Capaccio G., Ward I. M. // Colloid and Polymer Sci. 1982. V. 260. № 1. P. 46.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию:
25.VII.1985

FEATURES OF MELTING OF HIGH-ORIENTED POLYPROPYLENE

Yerina N. A., Knunyants M. I., Baranov A. O., Prut E. V.,

Yenikolopyan N. S.

S u m m a r y

Influence of stretching multiplicity on temperature and heat of melting of isotactic PP in free and isometric states and on its shrinkage stress has been studied. With increasing of stretching multiplicity the melting peak is splitted to several peaks. For the high-temperature peak the melting points in isometric state are higher than in free one, while for the low-temperature peak they are equal. The melting heat does not depend on melting conditions and is increased with increasing of stretching multiplicity as well as the shrinkage stress.