

УДК 541.64:539.3

**ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ И ОТЖИГА НА ПРОЦЕССЫ  
ПЛАВЛЕНИЯ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ**

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

Методом ДСК изучено поведение при плавлении пленок ПП в зависимости от кратности вытяжки и от температуры растяжения и отжига. При использовании широкого интервала скоростей нагревания выявлены протекающие при сканировании образцов рекристаллизационные процессы. Определены действительные (при исключении рекристаллизации и перегрева) температуры и теплоты плавления образцов.

Известно, что складчато-цепные кристаллиты полимеров, полученные кристаллизацией растворов или расплавов в условиях значительных перехлаждений, метастабильны и во время экспериментов по плавлению подвергаются рекристаллизации, что осложняет определение действительной температуры плавления  $T_{\text{пл}}$  и теплоты плавления  $\Delta H_{\text{пл}}$  образцов [1–3]. Рекристаллизацию, как правило, удается исключить, применяя метод ДСК с широким интервалом скоростей нагревания  $v_n$ . Однако в ряде случаев даже очень большие ( $\geq 100$  град/мин) значения  $v_n$  оказываются недостаточными для ее подавления [4, 4].

Такое поведение очень характерно для метастабильных образцов ПП, полученных из расплава при высоких скоростях охлаждения, в условиях кристаллизации при низких температурах, а также вытянутых при относительно невысоких температурах. В то же время для более стабильных образцов ПП, в том числе отожженных или предельно растянутых при высоких температурах, в которых рекристаллизация при нагревании практически отсутствует, существует опасность завышения  $T_{\text{пл}}$  вследствие перегрева [5].

В настоящей работе методом ДСК исследовано поведение при плавлении пленок ПП различной предыстории — растянутых до различной кратности вытяжки  $\lambda$  при разных температурах  $T$ , а также подвергнутых отжигу. Цель работы — изучить влияние ориентации и отжига на протекание рекристаллизационных процессов в ПП и определить действительные температуры и теплоты плавления образцов.

Исходная нерастянутая пленка изотактического ПП толщиной  $\sim 400$  мкм была получена методом экструзии с раздувом [6]. Характеристики исходного ПП приведены в работе [7]. Пленку отжигали в воздушном термошкафу при 120, 140 и 160° в течение 30 мин, а затем охлаждали при 20° в свободном состоянии. Растяжение пленки вдоль направления экструзии проводили со скоростью 0,5 мин<sup>-1</sup> на испытательной машине «Инстрон-1122» также при 120, 140 и 160°. Растяжение проводили в две стадии, как в работе [8]. На первой стадии исходные образцы ПП вытягивали до полного перехода в шейку ( $\lambda=8$ –9), на второй — эти образцы растягивали до предразрывных удлинений  $\lambda$ , которые составляли  $\sim 18$ , 25 и 36 при 120, 140 и 160° соответственно.

Структурные данные для аналогичных неориентированных и растянутых при 145° образцов ПП, а также их физико-механические показатели (модуль, разрывная прочность) приведены в работе [8]. В настоящей работе, как и в работе [8], все образцы обладают  $\alpha$ -формой изотактического ПП с моноклинной элементарной ячейкой [9]. Растянутые образцы характеризовались с-осевой ориентацией кристаллитов.

Процесс плавления изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2 при  $v_n$  от 1,5 до 50 град/мин. Навески составляли 3–10 мг. Пленки плавили в свободном состоянии. Для этого их разрезали на кусочки размером  $\sim 1 \times 1$  мм, а для предотвращения прилипания пленок к алюминиевым чашечкам при

повышенных температурах их помещали между прокладками из ПТФЭ. В качестве стандарта для калибровки температурной шкалы и теплоты плавления использовали индий.  $T_{\text{пл}}$  и  $\Delta H_{\text{пл}}$  образцов ПП определяли с учетом рекристаллизации и перегрева [3]. За  $T_{\text{пл}}$  принимали температуру пика плавления  $T_{\text{п}}$  после экстраполяции  $T_{\text{п}}$  в зависимости от  $v_{\text{н}}^{1/2}$  на  $v_{\text{н}}=0$ .  $T_{\text{п}}$  и  $\Delta H_{\text{пл}}$  измеряли при таких  $v_{\text{н}}$ , когда отсутствовала рекристаллизация. Ошибка в измерении  $T_{\text{пл}}$  составляла  $\pm 1^\circ$ , а  $\Delta H_{\text{пл}} \pm 8$  Дж/г.

На рис. 1 приведены термограммы плавления неориентированных пленок ПП при трех различных  $v_{\text{н}}$ . При высоких  $v_{\text{н}}$  ( $\geq 12$  град/мин) для исходной неотожженной пленки наблюдается широкий пик плавления с отчетливо выраженным низкотемпературным плечом. Отжиг при  $120^\circ$  не вносит заметных изменений в форму и положение максимумов. Отжиг при  $140^\circ$ , практически не изменяя положения основного максимума, приводит к смещению плеча в высокотемпературную сторону. После отжига при  $160^\circ$  обнаруживается один узкий пик плавления, смещенный на  $10^\circ$  в сторону более высоких температур.

Уменьшение  $v_{\text{н}}$  до 6,2 град/мин вызывает расщепление основного пика плавления в исходном, а также в отожженных при  $120$  и  $140^\circ$  образцах на два пика. При дальнейшем понижении  $v_{\text{н}}$  высота низкотемпературного пика уменьшается, а высокотемпературный растет. Это свидетельствует о том, что высокотемпературный пик имеет рекристаллизационную природу, т. е. относится к плавлению успевшей рекристаллизоваться во время сканирования части образца. Для пленки, отожженной при  $160^\circ$ , и при низких  $v_{\text{н}}$  наблюдается один пик. Очевидно, что этот образец характеризуется наиболее равновесной структурой, поэтому при нагревании в калориметре он не подвергается рекристаллизации.

Что касается низкотемпературного плеча, наблюдаемого при  $150$ – $155^\circ$  в случае высоких  $v_{\text{н}}$  на термограммах исходных и отожженных при  $120$  и  $140^\circ$  неориентированных пленок ПП, то оно становится малозаметным при низких  $v_{\text{н}}$ . Можно предположить, что это плечо является следствием сохранения небольшого количества исходной полимерной структуры с высокой степенью дефектности. Поэтому для определения  $T_{\text{пл}}$  неориентированных пленок ПП использовали лишь положение основного пика плавления.

Из полученных результатов следует, что в неориентированных пленках ПП рекристаллизация в значительной степени происходит лишь при  $v_{\text{н}} \leq 6,2$  град/мин. При больших  $v_{\text{н}}$  рекристаллизация при сканировании проходит не успевает, и становится возможным определение действительных  $\Delta H_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{пл}}$  образцов.

Рассмотрим кривые нагревания ориентированных пленок ПП (рис. 2). В образцах с  $\lambda=9$ , растянутых при  $120$  и  $140^\circ$ , при всех  $v_{\text{н}}$  видны множественные пики плавления, обусловленные совместным протеканием процессов частичного плавления и рекристаллизации. При высоких  $v_{\text{н}}$  преобладает первый, более низкотемпературный пик. При низких  $v_{\text{н}}$  – высокотемпературный, связанный, очевидно, с плавлением рекристаллизованной части образца. Оказалось, что рекристаллизацию в этих образцах нельзя предотвратить даже при  $v_{\text{н}}=50$  град/мин. Поэтому не удалось определить  $\Delta H_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{пл}}$  образцов, растянутых до  $\lambda=9$  при  $120$  и  $140^\circ$ . Из сопоставления площадей низко- и высокотемпературных пиков на кривых нагревания этих образцов следует, что рекристаллизация протекает интенсивнее в образцах, вытянутых при более низкой температуре.

В образце, растянутом до  $\lambda=9$  при  $160^\circ$ , на термограммах которого при всех используемых  $v_{\text{н}}$  присутствует один пик плавления, рекристаллизация, как следует полагать, отсутствует, поэтому можно определить действительные  $T_{\text{пл}}$  и  $\Delta H_{\text{пл}}$ .

В случае высокоориентированных пленок ПП при всех  $v_{\text{н}}$  наблюдался единственный пик плавления. Исключение составлял образец, растянутый при  $120^\circ$  до  $\lambda=18$ , в котором при  $v_{\text{н}}=12,5$  град/мин появлялся небольшой высокотемпературный пик, площадь которого возрастила с понижением  $v_{\text{н}}$  (рис. 3). Очевидно, что этот пик связан с рекристаллизацией образца при достаточно медленном нагревании в калориметре.

Полученные значения  $\Delta H_{\text{пл}}$  и  $T_{\text{пл}}$  представлены в таблице. Видно, что

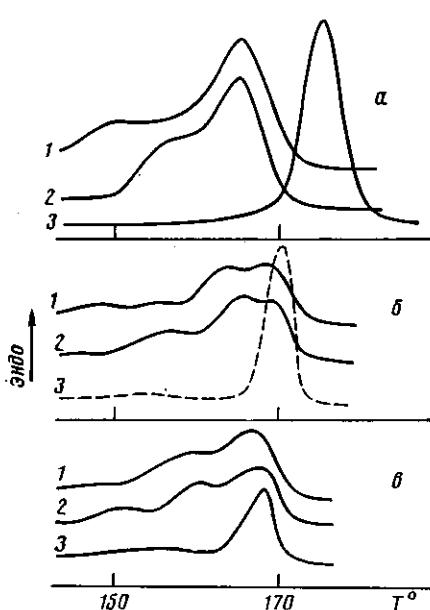


Рис. 1

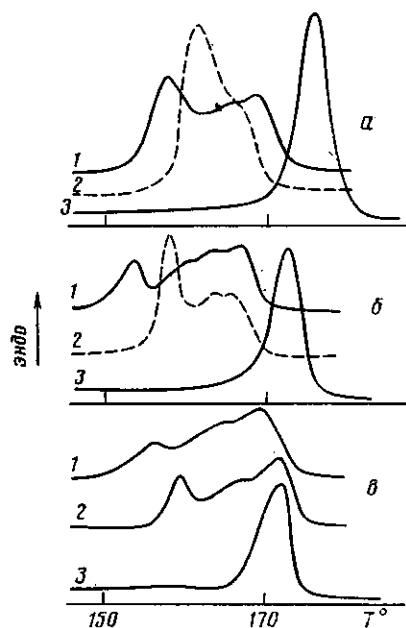


Рис. 2

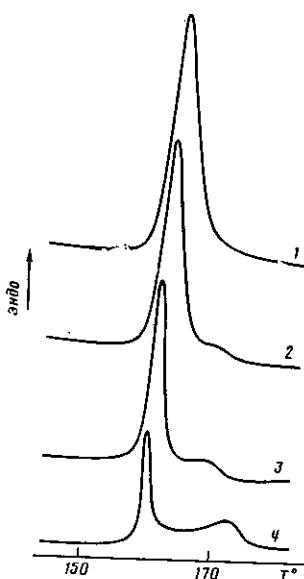


Рис. 3

отжиг неориентированных пленок ПП не приводит к большому возрастанию  $\Delta H_{\text{пл}}$ . В то же время после отжига при  $160^\circ$  наблюдается значительное повышение  $T_{\text{пл}}$ . Следует отметить, что  $T_{\text{пл}}$  исходного и отожженных при  $120$  и  $140^\circ$  образцов, измеренная по положению основного пика плавления, составляет  $158$  и  $159^\circ$  соответственно. Отжиг при  $160^\circ$ , однако, оказывается возможным, поскольку часть наиболее совершенных кристаллитов не плавится и при температуре, превышающей пик плавления. Эти кристаллиты, по-видимому, служат зародышами, на которых при охлаждении происходит кристаллизация частичного расплава.

Согласно полученным данным, исходные и отожженные при  $120$  и  $140^\circ$  неориентированные пленки ПП подвергаются рекристаллизации при  $v_a \leq 6,2$  град/мин. Неориентированный образец, отожженный при  $160^\circ$ , стабилен и не рекристаллизуется во время калориметрических измерений.

Образцы, растянутые при  $120$  и  $140^\circ$  до перехода в шейку ( $\lambda=9$ ), отличаются повышенной метастабильностью по сравнению с неориенти-

Рис. 1. Термограммы плавления исходных и отожженных при  $120$  (1),  $140$  (2) и  $160^\circ$  (3) неориентированных пленок ПП при  $v_a=25$  (а),  $6,2$  (б) и  $1,5$  град/мин (в)

Рис. 2. Термограммы плавления растянутых до  $\lambda=9$  при  $120$  (1),  $140$  (2) и  $160^\circ$  (3) пленок ПП при  $v_a=25$  (а),  $6,2$  (б) и  $1,5$  град/мин (в)

Рис. 3. Термограммы плавления растянутых до  $\lambda=18$  при  $120^\circ$  пленок ПП при  $v_a=25$  (1);  $12,5$  (2);  $6,2$  (3) и  $1,5$  град/мин (4)

**Теплоты и температуры плавления нерастянутых и растянутых пленок ПП**

$\lambda$	$T^\circ *$	$\Delta H_{\text{пл.}}$ , Дж/г	$T^\circ_{\text{пл}}$	$\lambda$	$T^\circ *$	$\Delta H_{\text{пл.}}$ , Дж/г	$T^\circ_{\text{пл}}$
1	—	86,5	158	9	120	—	—
	120	90,7	158	9	140	—	—
	140	95,3	159	9	160	99,5	166
	160	97,4	165	18	120	123,3	158
				25	140	133,3	162
				36	160	141,3	167

*Примечание.*  $T$  — температура отжига для нерастянутой пленки и температура растяжения для ориентированной пленки.

рованными образцами. Они рекристаллизуются даже при  $v_a=50$  град/мин, поэтому оказалось невозможным определение их действительных температур и теплот плавления. Пленка, вытянутая до  $\lambda=9$  при  $160^\circ$ , более стабильна и не подвергается рекристаллизации в процессе нагревания. Значения  $\Delta H_{\text{пл.}}$  и  $T_{\text{пл.}}$  этой пленки близки к соответствующим характеристикам неориентированного образца, отожженного при  $160^\circ$ .

Для образцов, вытянутых до предразрывных  $\lambda$ , характерны высокие значения  $\Delta H_{\text{пл.}}$ ;  $T_{\text{пл.}}$  этих образцов, однако, мало отличаются от  $T_{\text{пл.}}$  соответствующих им неориентированных и растянутых до  $\lambda=9$  образцов. Высокие значения  $\Delta H_{\text{пл.}}$  в высокоориентированных пленках ПП, приближающиеся к  $\Delta H_{\text{пл.}}$  полностью кристаллического ПП [10, 11], можно приписать дополнительному вкладу в теплоту плавления ориентированной аморфной фазы. Поскольку по мере увеличения  $\lambda$  растет количество выпрямленных проходных цепей в аморфных областях ПП [8], их вклад в  $\Delta H_{\text{пл.}}$  для высокоориентированных образцов может быть очень значительным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bair H. E., Husebay T. W., Salovey R. // Analytical Calorimetry. 1968. P. 31.
2. Сочава И. В., Смирнова О. И. // Физика твердого тела. 1973. Т. 15. № 10. С. 3003.
3. Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 759.
4. Селихова В. И., Ширец В. С., Зубов Ю. А., Ро Е. А., Степанов В. Н. // Препринты III Междунар. симпос. по хим. волокнам. Т. 1. Калинин, 1981. С. 82.
5. Hellmuth E., Wunderlich B. // J. Appl. Phys. 1965. V. 39. № 10. P. 3039.
6. Фридман М. Л., Прут Э. В. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 309.
7. Баранов А. О., Ерина Н. А., Крючков А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 4. С. 900.
8. Турецкий А. 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. Т. 28. № 10. С. 2141.
9. Natta G., Pino P., Corradini P. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 1708.
10. Слонимский Г. Л., Годовский Ю. К. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 4. С. 621.
11. Вундерлих Б. // Физика макромолекул. Т. 3. М., 1984. С. 90.

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

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18.IX.1987

#### EFFECT OF ORIENTATION AND ANNEALING ON MELTING AND RECRYSTALLIZATION OF POLYPROPYLENE

Selikhova V. I., Baranov A. O., Zubov Yu. A., Bakeev N. F.

#### Summary

The melting behaviour of PP films has been studied by DSC method for various degrees of stretching and temperatures of stretching and annealing of a polymer. Recrystallization proceeding in the course of samples scanning was revealed by usage of the wide range of heating rates. The true (after exclusion of recrystallization and superheating) temperatures and heats of samples melting were found.