

УДК 541.64:539.2:536.4

ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА¹

© 2008 г. В. И. Селихова*, Н. П. Бессонова*, Е. В. Конюхова*,
Я. И. Одарченко*, Е. А. Синевич*, С. Н. Чвалун*, В. Rieger**

*Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

**University of Ulm, Albert-Einstein-Aller 11, 89081, Ulm, Germany

Поступила в редакцию 30.08.2007 г.

Принята в печать 01.02.2008 г.

Изучено строение, теплофизические и термомеханические свойства изотактического полипропилена различной молекулярной массы, синтезированного на металлоценовых катализаторах и содержащего разное количество стереодефектов. Тремя независимыми методами (РСА, ДСК и из макроскопической плотности) определены степень кристалличности и доля α - и γ -модификаций в медленно охлажденных и закаленных из расплава пленках, проанализированы изменения их фазовой структуры при отжиге и ориентации. Установлено, что увеличение числа стереодефектов приводит к росту доли кристаллитов γ -модификации и понижению кристалличности пленок (вплоть до 5%). Предположено, что образование γ -фазы связано с эпитаксиальной кристаллизацией и этому способствуют напряжения в цепях, возникающие при медленной кристаллизации расплава, а также после отжига ориентированных образцов. На основании полученных данных проведен анализ структурных и термодинамических характеристик как термопластичных, так и эластичных образцов изотактического полипропилена.

ВВЕДЕНИЕ

Использование металлоценовых катализаторов для синтеза изотактического ПП позволяет регулировать как молекулярную массу, так и число молекулярных изомерных дефектов и получать композиционно однородный полимер с их статистическим распределением вдоль цепи [1–3]. В зависимости от специфики металлоценового катализатора и от условий полимеризации полимер может содержать разное количество и комбинации стереодефектов (первичный энантиоморфизм) и региодефектов (вторичные мезо- и рацемические включения). Беспорядочное распределение дефектов в свою очередь влияет на среднюю длину кристаллизующихся полностью изотактических сегментов. Повышение концентрации дефектов, снижение степени изотактич-

ности приводят к изменению структурных и теплофизических характеристик ПП, в частности, к понижению степени кристалличности за счет уменьшения размеров и совершенства кристаллитов, а также к изменению надмолекулярной структуры, что проявляется в понижении температуры и теплоты плавления полимера [2, 4–6]. При этом коренным образом меняются и механические свойства. Наблюдается переход от жестких термопластичных материалов к высокоэластичным с большим удлинением при вытяжке. Так, при содержании изотактических пентад менее 40% кристалличность понижается до 10%, и полимер начинает проявлять эластомерные свойства [3, 5, 6]. Таким образом, изменяя концентрацию дефектов, можно получить набор полимеров с непрерывным изменением механических свойств от термопластов до эластомеров, в которых аморфная матрица усиlena трехмерной сеткой, образованной кристаллитами. Для формирования такой сетки важны размер, строение кристаллитов и их теплофизические характеристики.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32942).

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич); besson@cc.nifhi.ac.ru (Бессонова Наталья Павловна).

Изотактический ПП имеет сложное фазовое строение. Известны три различные кристаллические формы (α -, β -, γ -фазы). Обнаруживается в ПП и мезоморфная (смектическая) форма [7–11]. Промышленный изотактический ПП, полученный с применением традиционных гетерогенных каталитических систем Циглера–Натта, обычно кристаллизуется в наиболее распространенной моноклинной α -форме, а гексагональная β - и орторомбическая γ -формы появляются только при определенных условиях кристаллизации. В то же время образцы изотактического ПП, полученные на гомогенных металлоценовых катализаторах, легче образуют γ -форму. Обычно такие образцы состоят из смеси α - и γ -фаз. Структура орторомбической ячейки γ -фазы своеобразна – она имеет необычно большой размер, а оси макромолекул в соседних бислоях не параллельны, а наклонены под углом 80°. Исследование ПП различной ММ при постоянной концентрации дефектов, а также образцов с разным содержанием дефектов (изотактичность 95 и 90.8%, стерео- и региодефекты) показало, что дефекты, статистически распределенные вдоль цепи, благоприятствуют образованию γ -фазы [12]. В работе установлено, что содержание α - и γ -модификаций связано и с условиями кристаллизации. При изотермической кристаллизации доля γ -фазы проходит через максимум при определенной температуре кристаллизации в зависимости от содержания дефектов и ММ образцов. Там же рассмотрены термодинамические и кинетические аспекты образования γ -фазы. Отмечено, что быстрая кристаллизация расплава в ледяной воде или при 25°C приводит к образованию α -фазы, а в более тонких пленках – смектической формы. Аналогичный вывод был сделан в работах [3, 13]. Обнаружено, что неизотермическая кристаллизация при высоких скоростях охлаждения расплава дает α -фазу, в то время как низкие скорости охлаждения приводят к увеличению количества γ -фазы, при этом с ростом концентрации стереодефектов эта зависимость усиливается. Анализ плавления ПП [12, 13] привел к различным выводам. Так, в работе [12] было предположено, что пики плавления γ -фазы появляются при более низких температурах, чем α -фазы, хотя небольшая часть γ -криSTALLитов может сохраняться вплоть до полного плавления. В то же время в работе [13] в образцах со степенью изотактичности 94, 93 и 91% не было обнаружено отдельных пиков плавления α - и γ -фазы, и был

сделан вывод о том, что эти модификации имеют очень близкие температуры плавления.

Изучение полиморфизма и кристалличности изотактического ПП с высоким содержанием стереодефектов (изотактичность 37, 48, 57 и 98%) и относительно невысокой ММ было проведено в работе [3]. Однако в ней отсутствуют данные о теплофизическом поведении образцов. Таким образом, несмотря на значительное число проведенных исследований, многие вопросы остаются невыясненными, например, механизм возникновения и роста кристаллитов γ -фазы, соотношение процессов плавления и рекристаллизации, зависимость степени кристалличности образцов ПП от изотактичности и ММ.

В настоящей работе проведено изучение структуры и теплофизических свойств изотактического ПП с различными ММ, количеством стереодефектов, термической предысторией (медленное охлаждение, закалка, отжиг) и соответственно с разной морфологией.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленной задачи были исследованы образцы изотактического ПП, синтезированные с применением металлоценовых катализаторов. Детали синтеза представлены в работе [3]. Степень изотактичности образцов определяли по содержанию пентад [mmmm], и она изменялась от 25 до >95% (M25–M95), а $M_w = (0.8–15.0) \times 10^5$ при $M_w/M_n \sim 2$. Исследования проводили на пленках толщиной 0.5–0.7 мм, полученных прессованием расплава исходных образцов в рамке на полиимидной пленке под давлением 15 МПа с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры (средняя скорость охлаждения в интервале 120–50°C составляла ~3 град/мин) либо быстрой закалкой расплава в ледяной воде. В зависимости от степени изотактичности температура прессования составляла 100–205°C. Для сравнения использовали пленки ПП с $M_w = 3 \times 10^5$ и изотактичностью >95%, синтезированного с использованием катализатора Циглера–Натта (ЦН95).

Условные обозначения образцов, их изотактичность и значения M_w приведены в таблице. Медленно закристаллизованные образцы изотактического ПП разной степени изотактичности

Значения плотности, теплоты плавления, доли γ -фазы и степени кристалличности медленно охлажденных и закаленных образцов изотактического ПП разной стереорегулярности и ММ

Образец	Изотактичность*, %	$M_w \times 10^{-5}$	ρ , г/см ³	ΔH , Дж/г	X_γ , %	K_x , %	K_p , %		$K_{\Delta H}$, %
							K_p^v	K_p^m	
M25-K	25	1.5	0.855	5.0	0	0	5.7	6.2	3
M29-K	29	10	0.854	0	0	0	5.0	5.4	0
M50-K	50	0.8	0.880	54.5	89	38	36	38	33
M72-K	72	10	0.897	89.1	82	62	56	59	54
M78-K	78	13	0.900	87.5	90	59	61	63	53
M82-K	82	2	0.900	90.8	79	63	60	63	55
M95-K	>95	15	0.910	113.0	29	69	72	73	68.5
ЦН95-K	>95	3	0.915	145.2	19	75	76	77	80
M25-3	25	1.5	0.854	0	0	0	5.0	5.5	0
M29-3	29	10	0.856	0	0	6	6.8	7.4	0
M50-3	50	0.8	0.873	44.6	0	29	26.0	27.8	27
M78-3	78	13	0.883	54.0	0	35	35.5	40.8	32.7
M82-3	82	2	0.880	63.0	0	44	35.1	37.2	38.2
M95-3	>95	15	0.896	84.2	0	52	53.7	56.1	51
ЦН95-3	>95	3	0.900	97.4	0	64	58.2	60.5	59

* Доля стереорегулярных сегментов цепей по данным ЯМР.

(25, 29, 50, 72, 78, 82 и >95%) обозначены как M25-K–M95-K, а закаленные образцы – теми же символами, но с буквой “З” вместо “К”.

Структурные и теплофизические характеристики образцов измеряли с применением рентгеновских и термических (ДСК и ТМА) методов. Картину рентгеновского рассеяния ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) фиксировали на пленку (плоско-кассетная камера, установка УРС-3), а вышеугловые дифрактограммы получали с помощью установки ДРОН-3 ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, изогнутый кварцевый монохроматор). Размер кристаллитов определяли по формуле Селякова–Шерера с учетом инструментального уширения пиков.

Рентгеновскую степень кристалличности K_x рассчитывали из полученных дифрактограмм, вычитая из общей картины рассеяния аморфное гало. В качестве аморфного образца использовали M29-K, у которого отсутствовал пик плавления на кривых ДСК, а аморфное гало было более симметричное, чем у M25-K. Как для аморфного, так и для кристаллических образцов сначала вычитали базовую линию в диапазоне углов $2\theta = 9^\circ - 27^\circ$. Аморфное гало нормировали таким образом, чтобы крылья кривых рассеяния совпадали. Ве-

совой коэффициент определяли из отношения минимума интенсивности между рефлексами 110 и 040 α -фазы и максимумом аморфного гало, которые близки по положению. Однако интенсивность рассеяния в этой области складывается не только из аморфного гало, но и из крыльев соседних пиков, что особенно заметно для образцов с широкими перекрывающимися пиками. По этой причине, а также вследствие наличия мезофазы аморфное гало многих образцов, особенно закаленных, в максимуме не касается минимума между пиками общей кривой рассеяния.

Относительную долю γ -фазы X_γ в образцах определяли по отношению площади рефлекса 117 γ -формы к суммарной площади этого пика и рефлекса 130 α -модификации. Для повышения точности результатов использовали программу PEAKSOLVE для разделения пиков, при этом форма пика представляла собой смешанное распределение Гаусса и Лоренца.

Малоугловые исследования проводили на установке КРМ-1 со щелевой коллимацией ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение). Коллимационную поправку рассчитывали с помощью программы SYRENA с учетом ширины щели и расстояния образец–счетчик.

Характеристики фазовых переходов в ПП (температуру и теплоту плавления) получали с помощью микрокалориметров "Perkin-Elmer" (модель DSC-7) и "Mettler TA-3000". Точность измерения температуры и теплоты плавления ΔH составляла $\pm 2^\circ\text{C}$ и $\pm 5\%$ соответственно. Значение ΔH оценивали по площади эндотермических пиков. Степень кристалличности $K_{\Delta H}$ определяли по отношению измеренной теплоты плавления к теплоте плавления α -фазы ПП (165 Дж/г) [14].

Плотность образцов ρ измеряли флотационным методом в смесях воды и этилового спирта при 20°C , погрешность – не более $0.002 \text{ г}/\text{см}^3$. По значениям плотности рассчитывали K_ρ'' и K_ρ^V – массовую и объемную степень кристалличности. Для этого использовали значения плотности кристаллической α -модификации изотактического ПП ($\rho_k = 0.936 \text{ г}/\text{см}^3$ [7]) и рассчитанное из параметров элементарной ячейки γ -фазы [11] $\rho_k = 0.931 \text{ г}/\text{см}^3$, а также плотности аморфной фазы $\rho_a = 0.850 \text{ г}/\text{см}^3$. Кроме того, при определении степени кристалличности по плотности учитывали долю α - и γ -фазы в исследуемом материале.

Термомеханические испытания проводили на установке ТМА-40, входящей в комплект "Mettler TA-3000", по стандартной методике. Величина нагрузки составляла 0.02 и 0.05 Н, скорость нагревания – 10 град/мин, температурный интервал измерений 100 – 200°C .

Для уменьшения эффекта дополнительной кристаллизации или рекристаллизации образцов, связанной с хранением, все измерения выполняли на свежеприготовленных образцах, а закаленные образцы хранили в холодильнике при 0°C . Для оценки изменений, связанных с хранением, некоторые образцы исследовали повторно через определенный промежуток времени. Образцы отжигали в вакуумном термошкафу с последующим медленным охлаждением под вакуумом либо закалкой в ледяной воде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурные исследования в больших углах показали, что пленки ПП содержат кристаллические α - и γ -модификации и аморфную фазу (рис. 1). В медленно охлажденных образцах ЦН95-К и М95-К наблюдаются (рис. 1а)

достаточно узкие и хорошо разрешимые рефлексы, которые с увеличением количества стереодефектов расширяются, что свидетельствует о понижении размеров и(или) возрастании дефектности кристаллитов. Исключение составляет второй интенсивный пик, который с уменьшением изотактичности не расширяется. Одновременно вследствие появления большого количества γ -фазы и наложения этих рефлексов на пики α -фазы происходит перераспределение интенсивности, изменяется и высота изолированных рефлексов 130 α -формы и 117 γ -формы. Пики двух первых перекрывающихся рефлексов 110 $_\alpha$ и 111 $_\gamma$ заметно смещаются в сторону меньших углов дифракции при росте числа стереодефектов, что соответствует увеличению межплоскостных расстояний, однако из-за перекрывания рефлексов α - и γ -фазы точно определить их значения не представляется возможным. Доля γ -фазы X_γ увеличивается с 19% в образце ЦН95-К до 27% в М95-К и далее повышается до 80–90% в образцах от М82-К до М50-К (таблица). На дифрактограммах М29-К и М25-К кристаллические рефлексы отсутствуют, наблюдается широкое аморфное гало, более асимметричное в М25-К.

На дифрактограммах закаленных образцов (рис. 1б) рефлексы даже в М95-З сильно расширены и перекрываются. Отсутствие заметного рассеяния в области рефлекса 117 γ -фазы позволяет сделать вывод о том, что в закаленных образцах от М95-З до М50-З присутствуют α -фаза и смектическая форма, количество которой изменяется в зависимости от изотактичности и ММ. На фоне сильного аморфного гало видны кристаллические рефлексы α -фазы: узкое кольцо 040 и другие более широкие рефлексы, при этом близко расположенные дифракционные кольца α -фазы 111 и 041, 131 перекрываются, образуя один максимум при $2\theta = 21.54^\circ$. Закаленные пленки М29-З и М25-З аморфны и показывают асимметричное гало с максимумом при $2\theta = 15.8^\circ\text{C}$, как и в медленно охлажденных образцах. Образцы с низкой изотактичностью нестабильны и кристаллизуются при хранении: в М25 и М29 через некоторое время (около 30 суток) появляется небольшое количество α -фазы, в закаленных пленках М50-З доля образующейся α -фазы заметно выше.

Таким образом, сопоставление структуры образцов, полученных медленным охлаждением

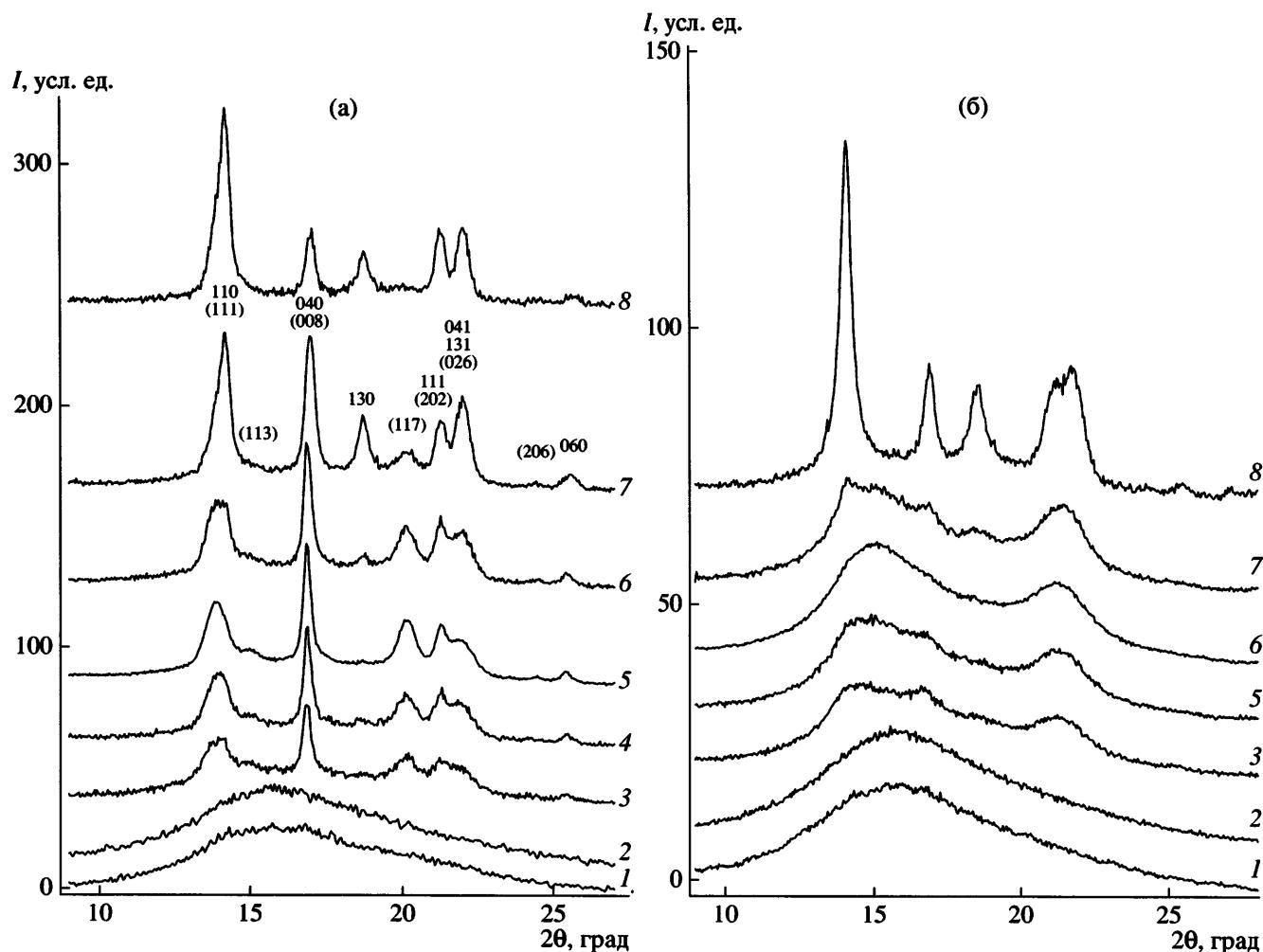


Рис. 1. Дифрактограммы медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов М25 (1), М29 (2), М50 (3), М72 (4), М78 (5), М82 (6), М95 (7) и ЦН95 (8). Цифры у пиков – индексы hkl для α -фазы и γ -фазы (в скобках).

или закалкой расплава, показывает, что кроме существенного отличия в надмолекулярной структуре (размерах и(или) дефектности кристаллитов) они различаются и по фазовому составу – первые содержат смесь α - и γ -фаз, а вторые – лишь α -модификацию.

Изменение структуры исследуемых образцов связано не только с разной изотактичностью и с различными условиями кристаллизации, но и с влиянием ММ, роль которой проявляется в кинетике кристаллизации или рекристаллизации. Так, закалка низкомолекулярных образцов более эффективна, чем высокомолекулярных. Например, в образце М82-З (рис. 1б) кристаллические рефлексы α -фазы из-за расширения, перекрывания и присутствия мезофазы выражены заметно хуже, чем в других закаленных образцах. Образец

достаточно стабилен – его дифракционная кривая не изменяется даже после хранения в течение 140 суток. Высокие значения ММ благоприятны для образования γ -фазы в медленно охлажденных образцах. Наибольшее количество γ -фазы содержит высокомолекулярный М78-К. Но даже в М95-К доля γ -фазы значительна. Меньше всего γ -модификации, как и следовало ожидать, наблюдается в ЦН95-К (таблица).

Рассчитанная из дифрактограмм степень кристалличности K_x для медленно охлажденных образцов понижается при уменьшении степени изотактичности с 69% для М95-К до 38% для М50-К. Отметим, что K_x для ЦН95-К составляет около 75% (таблица). Для закаленных образцов значение K_x ниже, чем для медленно охлажденных той же изотактичности.

Средний эффективный размер кристаллитов, полученный из интегральной полуширины второго наиболее узкого интенсивного максимума, включающего в себя рефлексы 040 α -фазы и 008 γ -фазы, составил около 30 нм. Неизменность положения этой линии и ее малая полуширина указывают на то, что межплоскостные расстояния 040 α -фазы и 008 γ -фазы практически не зависят от стереорегулярности цепи. Попытки оценить размер кристаллитов из полуширины первой дифракционной линии (рис. 1а), которая представляет собой два перекрывающихся рефлекса 110 $_{\alpha}$ и 111 $_{\gamma}$, не имеют смысла из-за того, что рефлексы отличаются не только положением максимумов, но и относительной интенсивностью. Размеры кристаллитов α -фазы для двух наиболее регулярных образцов М95-К и ЦН95-К были определены также из полуширины изолированного рефлекса 130, они составили 24 и 28 нм соответственно. Размеры кристаллитов γ -фазы в направлении, перпендикулярном плоскости (117), были оценены для менее регулярных образцов М50-К до М82-К, и они оказались значительно меньшими и равными 10–14 нм. Таким образом, кристаллиты и в α -, и в γ -фазах характеризуются хорошим упорядочением лишь в направлении, перпендикулярном плоскостям бислоев – плоскость (0k0) в первой и (00l) во второй фазах. Наблюдаемый факт можно объяснить особенностями строения кристаллической решетки ПП, структурной единицей которой является бислой, состоящий из правых и левых спиралей. Направление цепей в соседних бислоях α -фазы параллельно и характеризуется регулярным чередованием правых и левых спиралей, в то время как в γ -фазе соседние цепи в смежных бислоях обладают одинаковым направлением вращения спиралей. При уменьшении изотактичности и возникновении как трансляционных, так и поворотных дефектов упаковки цепей в слоях порядок в направлении, перпендикулярном им, практически не меняется. Появление смектической фазы в образцах закаленного ПП также связано с отсутствием корреляции между соседними слоями.

О разной надмолекулярной структуре образцов свидетельствуют картины малоуглового рентгеновского рассеяния. На кривых рассеяния всех образцов за исключением некоторых закаленных наблюдали малоугловые максимумы различной интенсивности. Лучше всего максимумы

были выражены на кривых для низкомолекулярных образцов М50 и М82, а также ЦН95 (рис. 2). В медленно охлажденных образцах большой период составляет 10–13 нм для образцов от М25-К до М82-К, повышаясь до 16 и 20 нм в М95-К и ЦН95-К. Интенсивность малоуглового рефлекса понижалась по мере роста числа стереодефектов. Однако даже при степени кристалличности менее 5% наблюдался слабый малоугловой максимум. Такое поведение малоуглового рассеяния связано с особенностями надмолекулярной структуры исследуемых образцов, в которых стопки дефектных кристаллических ламелей находятся в аморфной матрице, и доля последней монотонно растет с увеличением числа стереодефектов. Важно отметить, что в закаленных образцах большой период слегка меньше и равен 9–10 нм для всех образцов, кроме ЦН95-З, в котором он составляет 12 нм. Заметим, что интенсивность рассеяния закаленными образцами ниже, чем медленно охлажденными, вероятно, из-за меньшего контраста в электронных плотностях кристаллических и аморфных областей. Таким образом, на основании малоугловых данных можно сделать заключение о большей толщине ламелей складчатых кристаллитов в медленно охлажденных образцах по сравнению с закаленными, а также о росте толщины ламелей складчатых кристаллитов с увеличением степени изотактичности.

Обнаруженные рентгеновским методом изменения степени кристалличности при понижении изотактичности как в медленно охлажденных, так и в закаленных образцах ПП находят свое подтверждение и в изменении макроскопической плотности образцов ρ . Значения ρ уменьшаются, причем при той же степени изотактичности в закаленных пленках они существенно ниже, чем в медленно охлажденных (таблица). Рассчитанная из плотности степень кристалличности K_p соответственно понижается с уменьшением изотактичности образцов и находится в хорошем соответствии с K_x . Отметим, что при хранении образца М50 наблюдается увеличение плотности как медленно охлажденных, так и закаленных пленок, которое составляет соответственно 5 и 7% при хранении в течение 1 года, что выше точности определения плотности. Интересно отметить, что несмотря на разный фазовый состав исследуемых образцов (содержание α -, γ -модификаций и

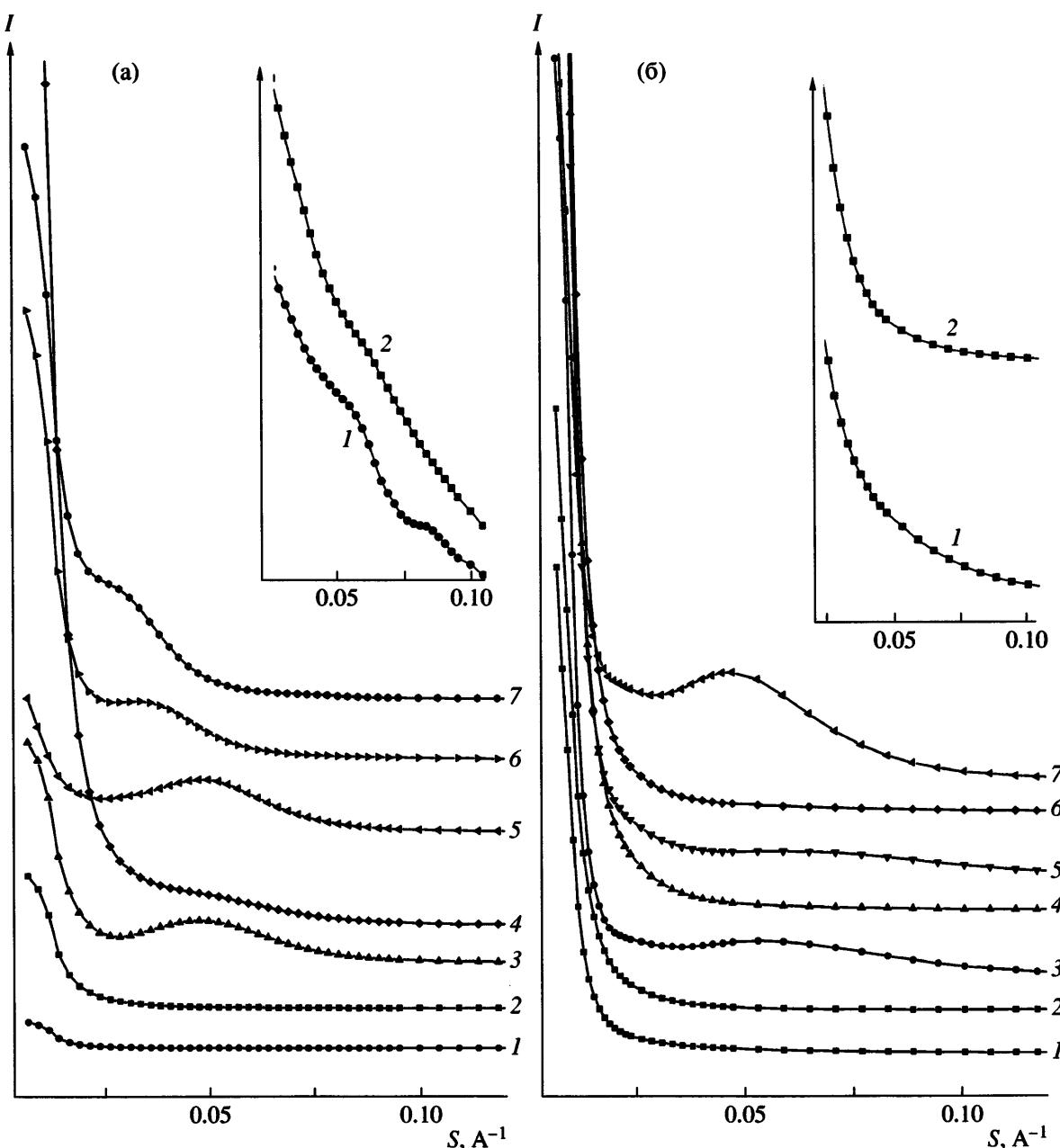


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов М25 (1), М29 (2), М50 (3), М78 (4), М82 (5), М95 (6) и ЦН95 (7). На вставках изображены увеличенные кривые для образцов М25 и М29 в логарифмическом масштабе, указывающие на существование максимумов в М25-К и М29-К.

смектической фазы) значения кристалличности, определенные различными способами, совпадают, что указывает на близость значений плотности данных фаз.

Как отмечено ранее, исследуемые образцы характеризуются наличием по крайней мере двух кристаллических модификаций, однако несмотря на значительное количество работ, посвященных их температурному поведению, многие вопросы,

в том числе истинные значения теплоты плавления, остаются не ясными. Для решения этих проблем было проведено детальное изучение процесса плавления образцов и полученные характеристики были сопоставлены со структурными результатами.

Термограммы нагревания образцов ПП (рис. 3) имели характерные особенности, связанные как с изменением степени изотактичности образцов,

так и с термической предысторией образцов. Общим для всех образцов низкой изотактичности (25 и 29%) является отсутствие пиков плавления после расстекловывания (вблизи 0°C) вплоть до 200°C, что свидетельствует об их аморфном фазовом состоянии. При повторном нагревании наблюдается аналогичная картина. Заметный эндотермический пик с максимумом 50–53°C появляется в образце М25 лишь через месяц хранения при комнатной температуре (рис. 3а, кривая 1), а в высокомолекулярном М29 – через несколько месяцев хранения, что, очевидно, связано с затрудненной кристаллизацией ПП с большим количеством стереодефектов при высокой ММ.

В свежеприготовленном низкомолекулярном образце М50-К с высоким содержанием γ -фазы (89%) присутствуют два примерно равных по площади пика плавления – низкий и широкий с максимумом при 72°C и более узкий при 118°C (рис. 4а). Похожее поведение обнаруживается в образце и после охлаждения из расплава со скоростью 3 град/мин, в ходе которого фиксируются два пика кристаллизации с максимумами при 57 и 87°C; их форма и площадь соответствуют пикам последующего плавления. Существование двух эндотермических пиков на кривых нагревания этих образцов не может быть связано с рекристаллизацией при сканировании. Такие эффекты следует относить либо к плавлению двух типов кристаллитов с разной степенью дефектности и разными размерами, либо к плавлению кристаллитов различной морфологии. Отметим, что подобное поведение мы наблюдали ранее при плавлении и кристаллизации разветвленного ПЭ [15]. Эти эндо-пики не относятся к плавлению кристаллитов разных модификаций (α - и γ -фазы), о чем свидетельствуют данные ДСК для образцов с более высокой степенью изотактичности (М72-К, М78-К и М82-К) (рис. 3а), которые также содержат большое количество γ -фазы. Однако на термограммах указанных образцов имеются одиночные пики плавления при 110, 114 и 120°C и с началом плавления при 20–30°C. Пики плавления образцов М95-К и ЦН95-К наблюдаются при 152 и 160°C соответственно (рис. 3а). Небольшие низкотемпературные пики плавления при 50–53°C, так же, как и в образце М50-К, связаны с рекристаллизацией наиболее мелких и дефектных кристаллитов при хранении. Их высота и площадь уменьшаются с увеличением степени изотактич-

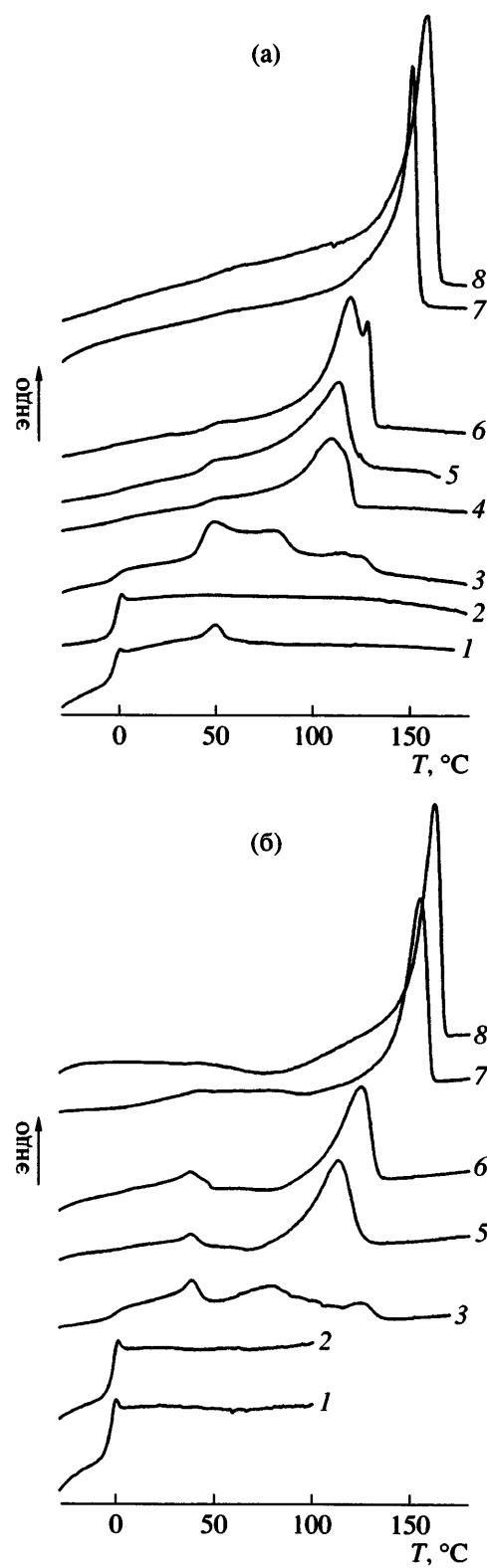


Рис. 3. ДСК-кривые нагревания медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов М25 (1), М29 (2), М50 (3), М72 (4), М78 (5), М82 (6), М95 (7) и ЦН95 (8) после их хранения при 20°C в течение 30 суток (а) и при 0°C в течение 15 суток (б). Скорость нагревания 20 град/мин.

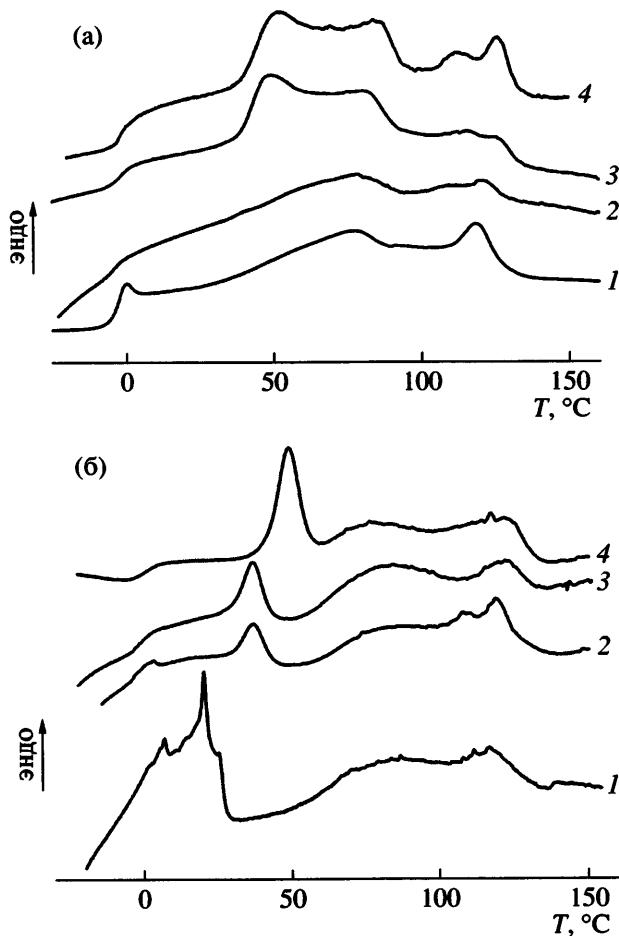


Рис. 4. ДСК-кривые нагревания образцов М50-К (а) и М50-З (б). а: 1 – сразу после охлаждения расплава со скоростью 3 град/мин, 2–4 – после хранения в течение 5 (2), 30 (3) и 50 суток (4) при 20°C; б: 1 – сразу после закалки расплава, 2–4 – после хранения в течение 3 (2), 180 суток (3) и 180 суток при 0°C и 180 суток при 20°C (4). Скорость нагревания 20 град/мин.

ности. Более того, в закаленных пленках, согласно рентгеновским данным, γ -фаза отсутствует, однако на кривых ДСК отчетливо видны низкотемпературные пики (рис. 3б).

Кривые нагревания закаленных (рис. 3б) и медленно охлажденных (рис. 3а) образцов достаточно похожи. Основные высокотемпературные пики плавления закаленных образцов соответствуют аналогичным пикам медленно охлажденных, однако их температура на 2–3 градуса выше, а низкотемпературные пики выражены более четко. Эти факты, а также форма кривой нагревания закаленных образцов с характерным прогибом перед основным пиком свидетельствуют о

рекристаллизации в ходе сканирования, в результате которой мелкие и дефектные кристаллиты увеличивают свои размеры и(или) степень совершенства практически вплоть до самого пика плавления.

Появление множественных пиков плавления при хранении было изучено на примере образца М50. При хранении в течение месяца при комнатной температуре в образце М50-К постепенно появляется дополнительный низкотемпературный пик с максимумом при 50°C (рис. 4а), а в М50-З, хранящемся при 0°C, через 15 суток наблюдается пик при 38°C (рис. 4б). При более длительном хранении температура и высота пиков увеличиваются. Особенно отчетливо это проявляется для медленно охлажденного образца М50-К: со временем низкотемпературный пик при 70°C, расщепляясь на два, возрастает по площади, тогда как высокотемпературный пик при 120°C уменьшается, также расщепляясь на два (рис. 4а). Можно предположить, что при хранении происходит фракционирование полимера, и низкотемпературный пик связан с плавлением мелких кристаллитов, сформировавшихся в результате отжига при комнатной температуре.

Аналогичный процесс рекристаллизации наблюдается и при хранении закаленного образца М50-З (рис. 4б). На термограмме плавления закаленного в ледяной воде и помещенного в калориметрическую ячейку при $T = -100^\circ\text{C}$ образца имеются два широких частично перекрывающихся пика с максимумами при 70 и 117°C. После хранения образца при 0°C в течение 3 суток появляется хорошо выраженный дополнительный пик плавления при 38°C, который в дальнейшем увеличивается (рис. 4б). Хранение закаленного образца при комнатной температуре приводит к смещению этого низкотемпературного пика в область 50°C. Высокотемпературный пик плавления в результате рекристаллизации также расщепляется. Следует отметить, что увеличение высоты и площади низкотемпературных пиков плавления сопровождается уменьшением площади двух первоначальных пиков плавления, что так же, как и для медленно охлажденных образцов, можно связать с перераспределением цепей в структурных элементах. При этом поскольку высокотемпературная часть второго пика плавления сохраняется, а при хранении возрастают его площадь и температура, можно предположить, что кристаллиты с

более высокой температурой плавления в результате рекристаллизации увеличивают свой размер и становятся более совершенными.

С аналогичным процессом рекристаллизации можно связать и возникновение небольшого высокотемпературного пика плавления в низкомолекулярном М82-К, хорошо заметного на основном пике плавления после хранения образца при комнатной температуре в течение месяца (рис. 3а, кривая 6). Отметим, что при более низкой скорости сканирования (2 град/мин) площадь высокотемпературных пиков в образцах М82-К и М50-К возрастает, что, очевидно, обусловлено большей скоростью процесса рекристаллизации в этих условиях.

Понижение степени изотактичности (при переходе от М95 до М50) приводит к существенному уменьшению теплоты плавления как в медленно охлажденных образцах (от 113 до 54 Дж/г), так и в закаленных (от 84 до 44 Дж/г), что соответствует снижению кристалличности $K_{\Delta H}$ от 68 до 33% для первого ряда и от 51 до 27% для второго (таблица).

Зависимости $K_{\Delta H}$ и K_χ от измеренной плотности ρ линейны для всех исследуемых образцов (рис. 5). Полученные рентгеновские и калориметрические данные дали возможность определить плотность полностью аморфного ($\rho_a = 0.852 \pm 0.003 \text{ г}/\text{см}^3$) и полностью кристаллического ($\rho_k = 0.933 \pm 0.003 \text{ г}/\text{см}^3$) образцов. В медленно охлажденных образцах рентгенографически наблюдается значительное количество γ -фазы, однако ее присутствие на соответствующих термограммах ДСК не проявляется. Это позволяет заключить, что параметры плавления (температура и теплота плавления), плотности кристаллической фазы для α - и γ -модификации близки между собой. Отметим также, что наличие смектической фазы и рекристаллизация в процессе сканирования не оказывают сколько-нибудь значительного влияния на зависимость $K_{\Delta H}$ и K_χ от плотности (рис. 5). Значения $K_{\Delta H}$ и K_χ для всех закаленных образцов совпадают в пределах ошибки измерения. Таким образом, можно сделать предположение, что теплофизические свойства и плотность смектической фазы не сильно отличаются от характеристик кристаллических модификаций ПП.

Большое содержание γ -фазы в медленно охлажденных стереонерегулярных образцах можно

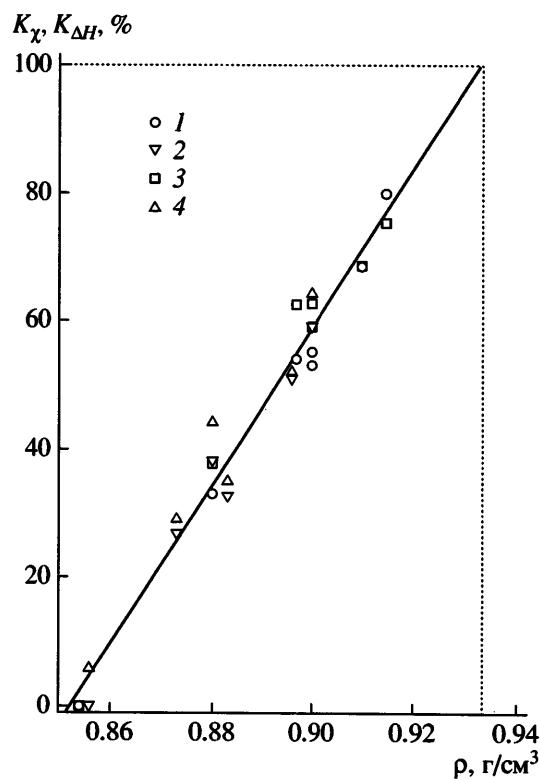


Рис. 5. Зависимость степени кристалличности $K_{\Delta H}$ (1, 2) и K_χ (3, 4) от макроскопической плотности медленно охлажденных (1, 3) и закаленных (2, 4) образцов.

объяснить следующим образом. При высокой концентрации стереоэффектов, статистически распределенных по цепи, образование регулярных бислоев, построенных из чередующихся левых и правых спиралей, становится невозможным даже в условиях сегрегации регулярных сегментов макромолекул. Причины образования γ -модификации могут заключаться и в напряжениях, развивающихся при охлаждении расплава. При невысокой скорости охлаждения в наиболее длинных стереорегулярных участках при относительно небольшом переохлаждении возникает и далее растет складчатый зародыш α -формы. В результате образуется складчатый кристаллит, однако по мере роста ламели в цепях накапливаются напряжения из-за небольшой длины изотактических последовательностей, дальнейший рост продолжается с наклоном цепей, и образуется γ -форма с близкой по расчетам энергией упаковки [9].

Интересно, что отжиг медленно охлажденных образцов при температурах вблизи пика плавле-

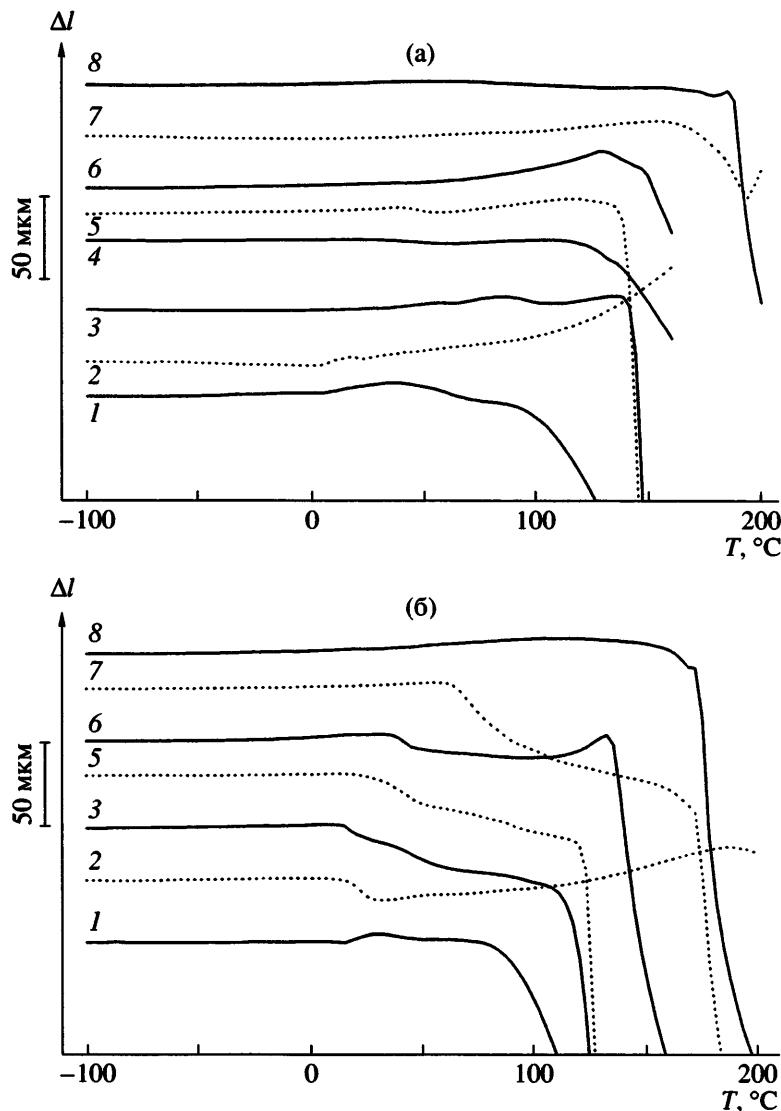


Рис. 6. Кривые ТМА медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов М25 (1), М29 (2), М50 (3), М72 (4), М78 (5), М82 (6), М95 (7) и ЦН95 (8). Нагрузка 0.02 Н.

ния не приводит к исчезновению γ -фазы независимо от условий последующего охлаждения, т.е. напряжение в цепях сохраняется в той или иной степени за счет нерасплавленных совершенных кристаллитов как α -, так и γ -форм. В то же время при отжиге закаленных пленок, в которых в результате хранения развивается α -фаза, γ -фаза не возникала.

Исследования ориентированных образцов показало, что закаленные образцы М50, растянутые при комнатной температуре на 500%, имеют рефлексы только α -фазы. Отжиг в изометрическом состоянии при 115°C (что на несколько градусов ниже высокотемпературного пика плавле-

ния) приводил к появлению сильных рефлексов γ -фазы в дополнение к α -рефлексам. Следует отметить, что образовавшаяся γ -фаза характеризуется высокой степенью ориентации, такой же, как и исходная моноклинная α -структура. После охлаждения до комнатной температуры образцы удлинялись на 5–7%. Неотожженные ориентированные образцы после освобождения из зажимов сокращались в 2 раза. На рентгенограмме наблюдали интенсивные рефлексы α -модификации и слабый рефлекс 111 γ -фазы. Можно утверждать, что образование γ -фазы вызвано эпитаксиальной кристаллизацией коротких регулярных сегментов ПП на боковых гранях α -кристаллитов. При этом напряжения в цепях, возникающие в ориен-

тированных образцах после отжига вблизи температуры пика плавления, благоприятствуют процессу эпитаксии.

Структурные особенности и специфика плавления исследуемых образцов подтверждены термомеханическими испытаниями, результаты которых представлены на рис. 6. Как видно, в медленно охлажденных образцах после расстекловывания наклон кривой (скорость роста толщины Δl) возрастает, заметно увеличиваясь при приближении к пику плавления, а затем понижается и резко падает, что соответствует течению образца под действием нагрузки (рис. 6а). В М50-К заметны две отдельные области роста толщины образца, что согласуется с двумя пиками плавления. Особенностью кривых ТМА закаленных образцов (рис. 6б) является понижение температуры максимального изменения Δl , а также начала течения с увеличением числа стереоэффектов. Это подтверждает данные о большей дефектности кристаллитов (в закаленных образцах) и их рекристаллизации в процессе нагревания и является свидетельством существования в материале единой трехмерной сетки, включающей аморфную и кристаллическую фазу. Сравнение кривых ТМА для образцов ПП, синтезированных на катализаторах Циглера–Натта и металлоценовых катализаторах, показало, что последние характеризуются большим изменением Δl из-за низкой кристалличности и большей дефектности кристаллитов, что приводит к большему тепловому расширению [16].

Для образцов М95-К, М29-К и М29-З после уменьшения Δl , связанного с частичным плавлением и размягчением материала, течения не наблюдается, а дальнейшее нагревание сопровождается значительным ростом Δl , характерным для расплава этих высокомолекулярных ПП с достаточно плотной молекулярной сеткой зацеплений. В закаленном М95-З такой эффект отсутствует, и после окончания плавления сразу наблюдается течение. По-видимому, в образце М95-З по сравнению с М95-К образуется менее прочная сетка, которая не сохраняется в расплаве. Следует отметить, что увеличение нагрузки с 0.02 до 0.05 Н не влияет на форму кривых ТМА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена структура и параметры фазовых переходов образцов изотактического ПП, получен-

ных с использованием металлоценовых катализаторов и содержащих разное количество молекулярных стереоэффектов. Степень изотактичности образцов изменялась в широком диапазоне от 25 до >95%, а $M_w = (0.8–15.0) \times 10^5$. Были получены два ряда пленок, отличающихся термической предысторией (медленное охлаждение или закалка расплава), надмолекулярной структурой (размер и(или) дефектность кристаллитов) и составом кристаллической фазы. Обнаружено, что для медленно охлажденных образцов характерно наличие α -модификации с большой долей γ -фазы, закаленные образцы содержат α -фазу с примесью смектической формы.

Тремя независимыми методами (на основе данных рентгеноструктурного анализа, ДСК и плотности) определена степень кристалличности образцов. Полученные значения совпадают в пределах погрешности ($\pm 5\%$).

Установлено, что структура образцов с низкой степенью изотактичности нестабильна и подвержена самопроизвольной кристаллизации или отжигу при хранении, в результате чего образуется заметное количество α -фазы.

В образцах не обнаружено отдельных пиков плавления, соответствующих плавлению γ -фазы, так как ее параметры (теплота и температура плавления) и плотность кристаллической фазы близки к соответствующим характеристикам α -фазы.

Изучение влияния отжига и ориентации на фазовую структуру показало, что при отжиге изотропных медленно охлажденных образцов вблизи пика плавления γ -фаза сохраняется. Отжиг при той же температуре в изометрическом состоянии ориентированных образцов приводит к появлению γ -фазы дополнительно к изначально имеющейся α -фазе.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что теплофизические свойства изотактического ПП в значительной степени определяются его молекулярным строением и надмолекулярной структурой, тогда как скорость процессов кристаллизации и рекристаллизации зависит от ММ, что в свою очередь отражается на строении кристаллической и аморфной фазы, однако в меньшей степени, чем влияние стереоэффектов и термической предыстории образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Resconi L., Cavallo L., Fait A., Piemontesi F. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 4. P. 1253.
2. De Rosa C., Auriemma F., Spera C., Talarico G., Tarallo O. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 4. P. 1441.
3. Dietrich U., Hackmann M., Rieger B., Klinga M., Leskelä M. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 18. P. 4348.
4. J. Van der Burgt F.P.T., Rastogi S., Chadwick J.C., Rieger B. // J. Macromol. Sci., Phys. 2002. V. 41. № 4–6. P. 1091.
5. Boger A., Heize B., Troll C., Marti O., Rieger B. // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. № 2. P. 634.
6. Hild S., Cobzaru C., Troll C., Rieger B. // Macromol. Chem. Phys. 2006. V. 207. № 7. P. 665.
7. Natta G., Corradini P. // Nuovo Cimento Suppl. 1960. V. 15. P. 40.
8. Turner-Jones A., Aizlewood J.M., Beckett D.R. // Makromol. Chem. 1964. B. 75. S. 134.
9. Brückner S., Meille S.V., Petraccone V., Pirozzi B. // Prog. Polym. Sci. 1991. V. 16. № 2–3. P. 361.
10. Lotz B., Graff S., Straupe S., Wittmann J.C. // Polymer. 1991. V. 32. № 16. P. 2902.
11. Meille S.V., Brückner S., Porzio W. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 18. P. 4114.
12. Alamo R.G., Kim Man-Ho, Galante M.J., Isasi J.R., Mandelkern L. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 4050.
13. Perez E., Zucchi D., Sacchi M.C., Forlini F., Bello A. // Polymer. 1999. V. 40. № 3. P. 675.
14. Wunderlich B. Macromolecular Physics. New York: Acad. Press, 1980. V. 3.
15. Селихова В.И., Неверов В.М., Синевич Е.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 228.
16. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.

Effect of Stereoregularity on the Structure and Thermophysical Characteristics of Isotactic Polypropylene

V. I. Selikhova^a, N. P. Bessonova^a, E. V. Konyukhova^a, Ya. I. Odarchenko^a,
E. A. Sinevich^a, S. N. Chvalun^a, and B. Rieger^b

^a Karpov Institute of Physical Chemistry, Federal State Unitary Enterprise,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

^b University of Ulm, Albert-Einstein-Aller, 89081, Ulm, Germany
e-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru; besson@cc.nifhi.ac.ru

Abstract—The structure, thermophysical, and thermomechanical characteristics of metallocene-synthesized isotactic PPs of different molecular masses containing different amounts of stereodefects have been studied. The degree of crystallinity and the content of α and γ modifications in slowly cooled and melt quenched films are estimated by three independent methods, i.e., X-ray analysis, DSC, macroscopic density measurements, and changes in their phase structure upon annealing and orientation are analyzed. As the content of stereodefects increases, the fraction of γ crystallites in the films increases, while the degree of crystallinity decreases (down to 5%). The formation of the γ phase is assumed to be related to the epitaxial crystallization; this process is assisted by stresses induced on chains upon slow melt crystallization and after annealing of the oriented samples. This evidence allows the analysis of structural and thermodynamic characteristics of thermoplastic and elastic samples of the isotactic PP.