

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА В СМЕСЯХ  
С НЕКОТОРЫМИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ  
ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ  
ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Жорин<sup>1,\*</sup>, М. Р. Киселев<sup>2</sup>, В. А. Котенев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: vzhorin@mail.ru

Поступила в редакцию 27.02.2021 г.

После доработки 08.03.2021 г.

Принята к публикации 15.03.2021 г.

Смеси полипропилена (ПП) (10 мас. %) с AgJ, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>, феноловым красным и фенолфталеином подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. Методом ДСК установлено, что энтальпия плавления ПП в смесях с неорганическими компонентами возрастала до 310 и 1840 Дж г<sup>-1</sup>; в исходном ПП энтальпия плавления составляет 62 Дж г<sup>-1</sup>. В деформированной смеси с AgNO<sub>3</sub> плавление описывалось суперпозицией шести эндотермических пиков. Энтальпия кристаллизации ПП из расплава в смесях с ионными кристаллами (AgJ, AgNO<sub>3</sub>) достигала 360 и 264 Дж г<sup>-1</sup>, соответственно. На термограммах смесей с феноловым красным и фенолфталеином присутствуют суперпозиции эндотермических пиков плавления мелких полимерных кристаллитов и экзотермических пиков холодной кристаллизации. Энтальпии эндотермических процессов в деформированных смесях с феноловым красным и фенолфталеином совпадали. В этих смесях энтальпии кристаллизации ПП из расплава совпадали с энтальпиями холодной кристаллизации.

**Ключевые слова:** высокое давление, пластическая деформация, полипропилен, плавление, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0044185621040264

## ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы широко используются в самых разных областях науки и техники [1, 2], в том числе в качестве конструктивных и функциональных материалов [3–8].

При получении полимерных композиционных материалов широко используется метод пластического деформирования [9, 11]. При совместном воздействии одноосного сжатия и сдвига в полимерных материалах протекают процессы структурной перестройки как кристаллической, так и аморфной фазы [10, 11]. Это позволяет активно воздействовать на структуру полимерных материалов. В частности, пластическое деформирование гетерогенных смесей в аппаратах Бриджмена может сопровождаться образованием протяженных межфазных границ, на которых происходит перераспределение электрических зарядов. При этом на разнородных соприкасающихся

межфазных границах возникают заряды противоположных знаков, в результате чего формируются двойные электрические слои. Налагаемое на композит высокое давление обеспечивает плотный межфазный контакт, что способствует сохранению высокоактивных состояний атомов и молекул на свежееобразованных поверхностях.

В этой связи можно ожидать, что использование в качестве органической подсистемы композитов полиолефинов, а в качестве наполнителя — функционализирующих органических или неорганических низкомолекулярных соединений, позволяет получать новые композиционные материалы с выраженными электрическими и электрофункциональными свойствами [6, 12, 31]. Очевидно, исследование процессов формирования таких композиционных материалов представляет несомненный практический интерес.

Ранее в работе [13] было установлено, что в ПП под давлением 0.5–2.0 ГПа происходит снижение

молекулярной массы. Деструкция полимера в таких условиях слабо зависит от давления обработки, но сильно от степени деформации – угла поворота наковален. Так, если в исходном полимере характеристическая вязкость составляла 6.25, то после деформирования под давлением 1 ГПа и угле поворота наковален 600 град характеристическая вязкость снижалась до 1.25.

В работах [14, 15] было установлено, что на дифрактограммах ПП, деформированного под давлением 1 ГПа, отсутствовали рефлексы кристаллической фазы, а два широких диффузных гало свидетельствовали либо о потере трехмерного порядка, либо о формировании кристаллитов с размером областей когерентного рассеяния не более 2–4 нм.

По данным ИК-спектроскопии макромолекулы ПП в результате деформирования под давлением 2 ГПа переходили из спиральной конформации в конформацию плоского зигзага [16]. Этот результат свидетельствует о высокой сегментальной подвижности в полимере в процессе пластического деформирования.

В работе [17] исследовали молекулярную подвижность в деформированном полиэтилене методом ЭПР, а также методом измерений спада свободной индукции и установили, что в аморфной фазе полимера образуются упорядоченные области малого размера, плотность которых оказалась выше плотности исходной аморфной фазы.

В работах [18, 19] методом ДСК было установлено, что на термограмме деформированного под давлением ПП при  $T = 66^\circ\text{C}$  присутствует экзотермический пик с энтальпией  $4.9 \text{ Дж г}^{-1}$ , который связывали с плавлением и рекристаллизацией очень маленьких кристаллитов. В работе [19] на термограмме деформированного ПП наряду с эндотермическим пиком плавления регистрировали экзотермический пик с максимумом при  $110^\circ\text{C}$ , который можно было наблюдать только при первом нагревании. Этот пик связывали с процессом холодной кристаллизации ПП. Было также установлено, что энтальпии тепловых процессов в деформированных образцах зависели от электрофизических условий, при которых проводили деформирование. Изменить электрофизические условия, в которых пребывает материал образца во время обработки под высоким давлением, можно за счет формирования в смесях двойных электрических слоев путем введения в полимер различных компонентов.

Очевидно в полиолефинах в процессе пластического деформирования реализуется подвижность на сегментальном уровне. Это обстоятельство, по-видимому, во многом определяет перестройки надмолекулярной структуры, как в аморфной фазе, так и в кристаллической. В бicomпонентных смесях за счет высокой молекулярной подвижности можно ожидать формиро-

вание в приграничных слоях разнородных компонентов метастабильных фаз, создание которых в обычных условиях невозможно из-за их термодинамической несовместимости. По завершению деформирования и снятию давления в смесевых образцах сохраняются межфазные границы, а значит и двойные электрические слои, а также связанная с ними поляризация атомов и молекул.

Таким образом, восстановление полимерной структуры в деформированных смесях будет протекать в образце, значительная часть материала которого находится в поле действия электрических полей. И, более того, часть фрагментов макромолекул может образовать с молекулами второго компонента гомогенные смеси в пограничных областях (слоях).

В этой связи представляло интерес исследовать методом ДСК тепловые процессы в деформированных смесях ПП с различными низкомолекулярными компонентами, как неорганическими, так и органическими.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны: порошкообразный полипропилен (ПП) с размером частиц 20–50 мкм, температурой плавления  $161^\circ\text{C}$  и энтальпией плавления  $65 \text{ Дж г}^{-1}$ , а в качестве низкомолекулярных соединений использовали  $\text{AgJ}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ , феноловый красный и фенолфталеин. Подобный выбор компонентов связан с тем, что  $\text{AgJ}$  и  $\text{AgNO}_3$  являются ионными кристаллами; в  $\text{V}_2\text{O}_3$  преобладают основные свойства, то есть существенный вклад в формирование межатомных связей оказывает ионная составляющая. Фенолфталеин и феноловый красный являются кислотно-основными индикаторами, молекулы которых легко поляризуются в зависимости от среды, в которой они находятся. Смеси содержавшие 10 мас. % ПП готовили в ступке, а затем подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа при комнатной температуре на аппарате высокого давления типа наковален. Диаметр рабочих поверхностей наковален составлял 20 мм, а угол поворота наковален – 500 град. Для анализа использовали материал из кольцевой зоны 10–20 мм. Анализ образцов проводили на микрокалориметре Q100 TA Instruments; массу образцов варьировали в пределах 2–7 мг; скорость нагрева составляла  $20 \text{ град мин}^{-1}$ . При исследовании процесса кристаллизации образцы, нагретые до  $190^\circ\text{C}$ , охлаждали со скоростью  $10 \text{ град мин}^{-1}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограмме нагревания исходного ПП присутствовал одиночный эндотермический пик

плавления с максимумом при  $161^\circ\text{C}$  и энтальпией  $\Delta H = 65 \text{ Дж г}^{-1}$ ; на термограмме охлаждения регистрировали экзотермический пик кристаллизации с максимумом при  $105^\circ\text{C}$  и энтальпией  $\Delta H = 72 \text{ Дж г}^{-1}$ . Ширина эндотермического и экзотермического пиков практически не различалась и составляла на полувысоте пика  $12 \text{ град}$ .

На термограмме нагревания ПП, деформированного под давлением  $1 \text{ ГПа}$ , присутствовали несколько пиков (рис. 1). При температуре  $67^\circ\text{C}$  присутствовал экзотермический пик с энтальпией  $\Delta H = 2.7 \text{ Дж г}^{-1}$ , который, скорее всего, связан с кристаллизацией коротких фрагментов макроцепей, образовавшихся при деструкции полимера [18]. В таком образце процесс плавления описывается двумя близко лежащими пиками с температурами при  $158$  и  $161^\circ\text{C}$ . В  $T$ -диапазоне  $107\text{--}182^\circ\text{C}$  регистрировали суперпозицию двойного эндопика пика плавления и экзотермического пика, который проявлялся как при температурах ниже  $T_{\text{пл}}$  полимера, так и при температурах выше плавления ПП (рис. 1). Выделение тепла регистрируют, как при кристаллизации твердых тел, так и при химических реакциях. Если бы в полимере, как при деформировании, так и при нагревании, протекали химические процессы, то это непременно сказалось бы на протекании процесса кристаллизации полимера из расплава. Но, на термограмме охлаждения деформированного образца нагретого до  $190^\circ\text{C}$  присутствовал экзотермический пик, который по своим параметрам (температура максимума, энтальпия) совпадал с пиком кристаллизации исходного полимера. Тот факт, что параметры процесса кристаллизации из расплава для деформированного полимера совпадали с аналогичными параметрами исходного ПП, свидетельствует о том, что экзопроцесс на термограммах нагревания деформированного полимера относится к кристаллизации ПП, а не к химическому процессу.

Из-за сильного перекрывания эндо- и экзопиков оценить их энтальпии можно только приблизительно. Так, если энтальпию плавления ПП оценивать по интенсивности эндопика ниже линии БВ, тогда энтальпия будет  $24 \text{ Дж г}^{-1}$ . Энтальпия экзопроцесса будет складываться из энтальпии пика выше линии АБ ( $9 \text{ Дж г}^{-1}$ ) и энтальпии пика выше линии ВГ ( $4 \text{ Дж г}^{-1}$ ), а также энтальпии внутри контура БВЕД ( $9.2 \text{ Дж г}^{-1}$ ) и составит  $22.2 \text{ Дж г}^{-1}$ . При такой оценке энтальпия кристаллизации оказывается равной энтальпии плавления.

Таким образом, энтальпии плавления и кристаллизации из расплава в исходном ПП были близки, а в деформированном полимере практически совпадают.

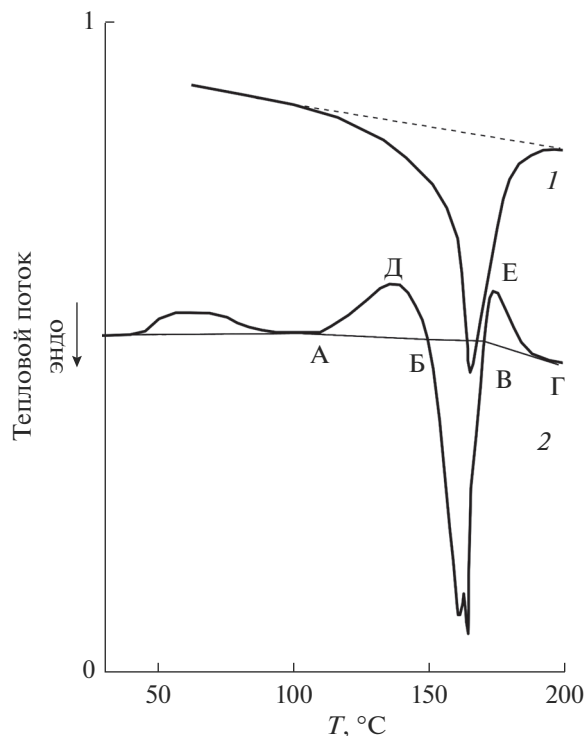


Рис. 1. Термограмма нагревания исходного ПП (1) и деформированного под давлением  $1 \text{ ГПа}$  (2).

Термограммы нагревания деформированных смесей существенно различались (рис. 2). Так на термограммах смесей  $10 \text{ мас. \% ПП} - \text{AgJ}$  и  $10 \text{ мас. \% ПП} - \text{V}_2\text{O}_3$  в  $T$ -диапазоне плавления полимера доминировали одиночные эндотермические пики — энтальпия плавления в смеси с  $\text{AgJ}$  составила  $310 \text{ Дж г}^{-1}$ , а в смеси с  $\text{V}_2\text{O}_3$  —  $1840 \text{ Дж г}^{-1}$ ; в случае смеси с  $\text{AgJ}$  ширина пика составляла  $13 \text{ град}$ , а в смеси с  $\text{V}_2\text{O}_3$  —  $49 \text{ град}$ . Уширение пика указывают на широкий набор размеров полимерных кристаллов, формируемых в смесях в процессе обработки под давлением.

Помимо пика плавления на термограмме смеси с  $\text{AgJ}$  при  $T = 55^\circ\text{C}$  присутствовал экзотермический пик с энтальпией  $4 \text{ Дж г}^{-1}$ , а на термограмме с  $\text{V}_2\text{O}_3$  — эндотермический пик с максимумом при  $T = 54^\circ\text{C}$  и энтальпией  $7 \text{ Дж г}^{-1}$ .

На термограмме нагревания деформированной смеси с  $\text{AgNO}_3$  плавление полимера описывалось суперпозицией шести эндопиков (рис. 2), суммарная энтальпия которых составила  $1620 \text{ Дж г}^{-1}$ . Эндотермические процессы, так же как и в смеси с  $\text{V}_2\text{O}_3$ , протекали во всем температурном диапазоне.

Параметры процессов плавления ПП а смесях приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что энтальпия плавления ПП в смеси с  $\text{AgJ}$  возросла в 5 раз, в смеси с  $\text{V}_2\text{O}_3$  почти в 30 раз, а в смеси с  $\text{AgNO}_3$  — в 26 раз. Энтальпия плавления отра-

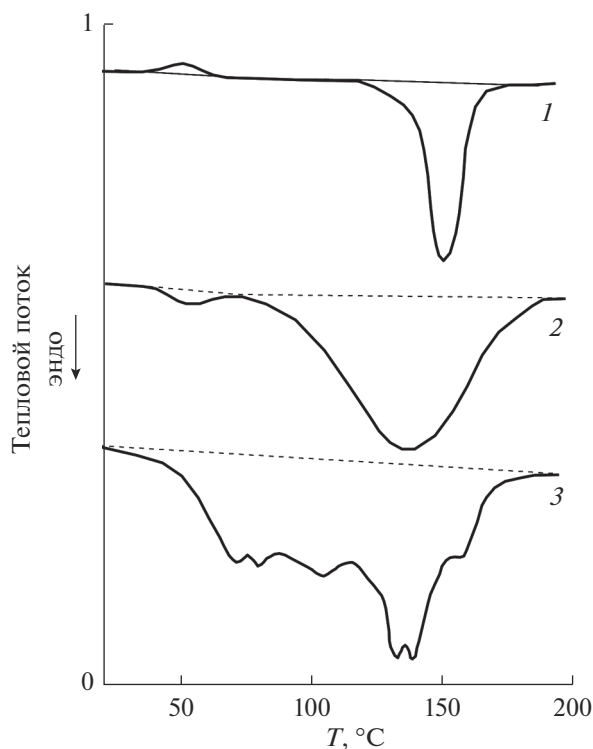


Рис. 2. Термограмма нагревания смеси ПП с AgI (1), V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) и AgNO<sub>3</sub> (3).

жает величину энергии, которую необходимо затратить для разрушения межмолекулярных связей в кристалле. В исходном ПП энтальпия плавления определяется энергией ван-дер-ваальсового взаимодействия в полимерных кристаллитах. Увеличение энтальпии плавления ПП в деформированных смесях может быть связано с тем, что в энергию межмолекулярного взаимодействия существенный вклад вносит электростатическое взаимодействие, возникающее при формировании двойных электрических слоев.

Во всех смесях зарегистрировано снижение  $T_{\text{пл}}$  полимера; это, скорее всего, связано с уменьше-

нием размеров полимерных кристаллов в деформированных смесях.

Тот факт, что на термограммах деформированных смесей ПП с неорганическими соединениями зарегистрированы только эндопики плавления, может быть связан с тем, что полимер уже находится в закристаллизованном состоянии. Кристаллизация могла пройти либо в процессе деформирования, либо после завершения деформирования при снятии давления.

На термограмме охлаждения образцов смеси с AgI нагретых до 190 °C присутствовал одиночный экзопик, соответствующий кристаллизации ПП. Кристаллизация ПП протекала при температуре на 14 град выше, чем в исходном полимере, а энтальпия не только не вернулась к значению, характерному для исходного ПП, а еще и увеличилась на 50 Дж г<sup>-1</sup> по сравнению с энтальпией плавления деформированного полимера (рис. 3). В смеси с V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> параметры процесса кристаллизации не отличались от параметров процесса в исходном ПП. Таким образом, в смеси с V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> несмотря на значительное отличие параметров процесса плавления от аналогичных параметров для исходного полимера при кристаллизации из расплава формировалась надмолекулярная структура как в исходном полимере. На термограмме охлаждения деформированной смеси с AgNO<sub>3</sub> нагретой до 190 °C присутствовали два близко лежащих экзопика с максимумами при 108 и 122 °C с суммарной энтальпией 220 Дж г<sup>-1</sup> и экзопик с максимумом при 88 °C и энтальпией 4–5 Дж г<sup>-1</sup>.

Мультимодальное плавление – несколько эндопиков на термограммах нагревания – описано в литературе и связано с несколькими причинами. При нагревании бикомпонентных смесей индивидуальных полимеров на термограммах присутствуют эндопики, соответствующие плавлению обоих компонентов [20, 21]. Бимодальное плавление установили в привитых сополимерах [22], а также в статистических [23, 24].

Мультимодальное плавление регистрировали также и в индивидуальных полимерах. Так плав-

Таблица 1. Температуры плавления ( $T_{\text{пл}}$ , °C), температуры кристаллизации ( $T_{\text{кристаллизации}}$ , °C), энтальпии плавления ( $\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г), энтальпии кристаллизации ( $\Delta H_{\text{кристал}}$ , Дж/г) в исходном ПП и деформированном под давлением 1 ГПа, а также в деформированных смесях с различными компонентами

Матрица	Плавление		Кристаллизация	
	$T_{\text{пл}}$	$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	$T_{\text{кристаллизации}}$	$\Delta H_{\text{кристал}}$ , Дж/г
ПП исходный	161	62	110	78
ПП деформир	160	24?	109	78
AgI	153	310	124	360
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	137	1840	110	68
AgNO <sub>3</sub>	73–81–105–134–140–158	1620	122–109–88	264

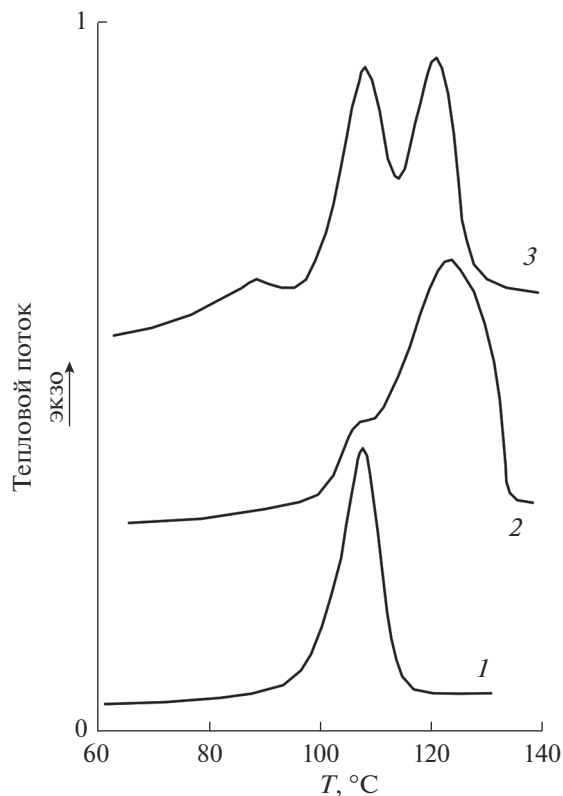


Рис. 3. Термограмма нагревания смеси ПП с феноловым красным (1) и фенолфталеином (2).

ление сверхразветвленного полиэтилена низкой плотности описывалось несколькими эндопиками [23]. Бимодальное плавление проявилось в образцах поли-3-гидроксибутирата высаженного из хлороформа [25]. Бимодальность плавления в большей степени выражена в образце с большей молекулярной массой. Эндо пик при более низкой температуре связывали с формированием мелких кристаллитов.

Формирование надмолекулярной структуры полимеров при охлаждении из расплава зависит от скорости охлаждения. Однако, перестройки в надмолекулярной структуре протекают и при хранении полимера при комнатных условиях. Так на термограмме свежеприготовленного ПП присутствовали два эндотермических пика, а через 50 сут хранения при комнатных условиях на термограмме можно было наблюдать пять эндопиков [21].

На термограмме синдиотактического полистирола закристаллизованного при 260°C присутствовал одиночный эндопик плавления полимера с максимумом при 272°C и энтальпией 30.5 Дж г<sup>-1</sup>. На термограмме образца закристаллизованного при 230°C можно было наблюдать четыре эндопика в интервале температур 257–273°C, суммарная энтальпия которых составила 25.2 Дж г<sup>-1</sup> [26].

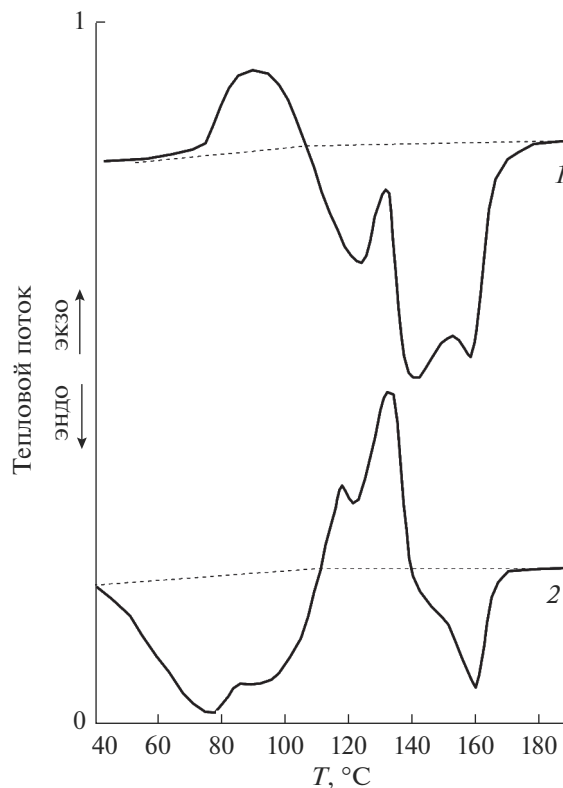


Рис. 4. Термограммы кристаллизации ПП после деформирования под давлением 1 ГПа (1), смеси ПП с AgI (2) и AgNO<sub>3</sub> (3).

На термограмме смеси поливинилового спирта с 4 и 10 мас. % монтмориллонита присутствовали два эндотермических пика – при 222°C (плавление исходного ПВС) и второй пик при 215°C [27].

На рис. 4 представлены термограммы смесей ПП с феноловым красным и фенолфталеином, которые отличаются друг от друга и, тем более, от термограмм ранее описанных смесей.

На термограмме нагревания смеси с феноловым красным присутствует экзопик кристаллизации с максимумом при 76°C и энтальпией 66 Дж г<sup>-1</sup>, а при 92°C начинается плавление, которое описывается суперпозицией трех эндотермических пиков с максимумами при 115, 137 и 157°C; суммарная энтальпия плавления составляет 296 Дж г<sup>-1</sup>.

На термограмме смеси с фенолфталеином присутствует двойной пик плавления с максимумами при 78 и 90°C, суммарная энтальпия которого составляет 240 Дж г<sup>-1</sup>. В *T*-диапазоне 110–140°C присутствуют два экзопика разной интенсивности, максимумы которых находятся при 117 и 133°C, а суммарная энтальпия составляет 120 Дж г<sup>-1</sup>. В *T*-диапазоне 140–180°C доминирует эндопик с максимумом при 160°C, у которого на низкотемпературной стороне можно выделить плечо при

**Таблица 2.** Температуры тепловых процессов ( $T_1$ , °С... $T_5$ , °С) для деформированного ПП и деформированных смесей ПП с разными компонентами

Смесь	$T_1$ , °С	$T_2$ , °С	$T_3$ , °С	$T_4$ , °С	$T_5$ , °С
ПП деформированн	67 экзо				160 эндо + 160 экзо
AgNO <sub>3</sub>	78–80 эндо	105 эндо	134 эндо	139 эндо	158 эндо
Феноловый красный	75 экзо	115 эндо	136 эндо		157 эндо
Фенолфталеин	78–90 эндо	117 экзо	133 экзо	140 эндо	160 эндо

145°С; суммарная энтальпия этого процесса составляет 75 Дж г<sup>-1</sup>.

При сравнении термограмм смесей с феноловым красным и с фенолфталеином можно заметить, что при 76°С в смеси с феноловым красным протекает экзопроцесс, а в смеси с фенолфталеином при температурах 78 и 90°С – эндопроцесс. При 115 и 137°С в смеси с феноловым красным имеют место эндопроцессы, а в смеси с фенолфталеином при 117 и 133°С – экзопроцессы. Таким образом, в смесях с феноловым красным и фенолфталеином при одних и тех же температурах протекают тепловые процессы противоположного знака. При этом суммарная энтальпия эндопроцессов в смеси с феноловым красным составляет 296 Дж г<sup>-1</sup>, а в смеси с фенолфталеином – 313 Дж г<sup>-1</sup>, то есть практически совпадают.

При изучении термограмм деформированных смесей с феноловым красным и фенолфталеином обращают на себя внимание два факта. Холодная кристаллизация смеси с феноловым красным протекает при 76°С с энтальпией экзопроцесса 66 Дж г<sup>-1</sup>, а при охлаждении смеси нагретой до 190°С кристаллизация протекает с энтальпией 76 Дж г<sup>-1</sup>. Холодная кристаллизация смеси с фенолфталеином протекает при 117 и 133°С с энтальпией 122 Дж г<sup>-1</sup>, а кристаллизация из расплава протекает с энтальпией 125 Дж г<sup>-1</sup>.

Холодная кристаллизация не уникальное явление, присущее только материалам, прошедшим специальную обработку. Так на термограмме аморфного полиэтилентерефталата при 78°С полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое, плавится при 246°С, а при 136°С кристаллизуется. В работе [28] было установлено, что в отожженном поли(L-лактиде) на термограмме ДСК присутствует одиночный эндопик плавления с максимумом при 175°С. На термограмме закаленного образца регистрировали скачок теплоемкости при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние, экзопик кристаллизации при 130°С и эндопик плавления при 175°С. На термограмме ДСК полилактида при  $T = 60$ °С происходит переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, при  $T = 150$ – $155$  полимер плавится, а в диа-

пазоне 85–140 протекает холодная кристаллизация [29].

Как видно из данных табл. 2 на термограммах деформированных смесей в диапазоне 40–180°С существует пять преимущественных температур, при которых протекают тепловые процессы, как экзо-так и эндотермические. В работе использовали различающиеся по своей химической природе компоненты, а температуры тепловых процессов совпадают. Это обстоятельство может означать, что тепловые процессы протекают именно в полимерной фазе. Для протекания тепловых процессов в твердом теле – кристаллизация, плавление – необходима атомно-молекулярная подвижность.

В работе [30] при исследовании термостимулированных токов в деформированном ПП в температурном диапазоне 30–140°С установили, что на температурных зависимостях тока при 40, 60, 80 и 105°С присутствуют максимумы тока. В исходном полимере пик тока регистрировали при 60°С – при этой температуре возрастает сегментальная подвижность полимерных цепей.

Термостимулированный ток определяется электронами, захваченными структурными дефектами. При нагревании полимера дефекты с захваченными электронами выходят из материала образца – это и проявляется в виде пиков на температурных зависимостях тока. Наличие максимумов на температурной зависимости тока свидетельствует об увеличении молекулярной подвижности при температурах, при которых проявляются максимумы термостимулированного тока. Таким образом, в деформированном ПП на температурной зависимости тока наряду с пиком при 60°С, который присутствует и в исходном полимере, присутствуют пики и при других температурах. Это обстоятельство свидетельствует о том, что при этих температурах возрастает молекулярная подвижность в полимере.

При сравнении температур тепловых эффектов в деформированных смесях и температур максимумов термостимулированных токов в деформированном ПП видно, что температуры 60, 80 и 103°С град совпадают. Таким образом, протекание тепловых процессов в деформированных смесях связано с возрастанием молекулярной по-

движности в определенных температурных диапазонах при нагревании смесей.

Восстановление кристаллической структуры ПП, аморфизованной при пластическом деформировании под высоким давлением, осуществляется через холодную кристаллизацию. Одновременно с кристаллизацией протекает процесс плавления образующейся кристаллической фазы. Кристаллизация такого образца, нагретого до 190°C, протекает с такими же параметрами, как и в исходном полимере.

В смесях с неорганическими компонентами ПП начинает плавиться уже при 40°C — это означает, что полимер после деформирования находится в закристаллизованном состоянии. Низкие температуры, при которых плавится полимер, свидетельствуют о формировании в смесях мелких полимерных кристаллитов. Во всех смесях энтальпии плавления больше, чем в исходном ПП (62 Дж г<sup>-1</sup>), а в смесях с AgNO<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигают 1620 и 1840 Дж г<sup>-1</sup>, соответственно. Для смеси с AgNO<sub>3</sub> характерно мультимодальное плавление — на термограмме смеси присутствует суперпозиция шести эндотермических пиков. Кристаллизация в смесях с неорганическими компонентами, нагретых до 190°C, протекает при 109°C (как в исходном полимере) и при 122°C. В смеси с V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> энтальпия кристаллизации составила 68 Дж г<sup>-1</sup>, а в смесях с AgJ и с AgNO<sub>3</sub> — 360 и 264 Дж г<sup>-1</sup>, соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что большие значения энтальпий плавления присущи смесям, которые содержат компоненты с ионными связями. Высокие значения энтальпий кристаллизации ПП в смесях свидетельствуют о формировании в полимере сильных межмолекулярных связей.

На термограммах смесей ПП с органическими компонентами присутствовали суперпозиции эндо — и экзотермических пиков. В смеси с феноловым красным тепловые эффекты начинались при 50°C с экзопроцесса, который при 90°C переходил в эндопроцесс тримодального плавления. Экзопроцесс может быть связан, либо с кристаллизацией части аморфного еще не закристаллизовавшегося полимера, либо с перекристаллизацией кристаллического полимера.

На термограмме смеси с фенолфталеином в диапазоне 40–110°C протекает эндопроцесс плавления мелких кристаллитов, который при 110°C переходит в экзопроцесс холодной кристаллизации, а при температуре выше 140°C происходит плавление ПП. Энтальпия плавления ПП в смеси с феноловым красным составляет 296 Дж г<sup>-1</sup>, а суммарная энтальпия эндопроцессов в смеси с фенолфталеином составляет 313 Дж г<sup>-1</sup>.

Кристаллизация ПП из расплава в смесях с органическими компонентами описывалась оди-

ночными экзопиками. Следует отметить, что в смеси с феноловым красным энтальпия кристаллизации ПП из расплава (76 Дж г<sup>-1</sup>) практически совпадает с энтальпией холодной кристаллизации (66 Дж г<sup>-1</sup>). В случае смеси с фенолфталеином энтальпия кристаллизации ПП из расплава (125 Дж г<sup>-1</sup>) совпадала с энтальпией холодной кристаллизации (122 Дж г<sup>-1</sup>).

При пластическом деформировании в бикомпонентных смесях формируются разветвленные, плотно прилегающие друг к другу разнородные поверхности. При этом увеличивается число поверхностных атомов и молекул по сравнению с внутренними. На соприкасающихся разнородных поверхностях формируются двойные электрические слои — возникают заряды противоположного знака. При этом между атомами и молекулами разнородных материалов реализуется электростатическое взаимодействие.

Таким образом, не только атомы и молекулы в поверхностных слоях, но и прилегающие к поверхности оказываются в зоне действия сильных электрических полей. Это обстоятельство приведет к поляризации электронной структуры большого числа атомов и молекул, а, следовательно, к изменению их химической активности и структурной перестройке как кристаллической, так и аморфной фазы. Очевидно, это позволяет активно воздействовать на молекулярно-химические и структурно-морфологические характеристики полимерных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology. Ed. Mehrani L. Springer Science + Business Media, LLC. 2009.
2. Полимерные смеси — под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
3. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 4. С. 418–425.
4. Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 4. С. 408–417.
5. Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Y. et al. // Russian J. Physical Chemistry A. 2020. V. 94. P. 1396–1400.
6. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. Electrets In Engineering. Springer, Boston, MA. 2000.
7. Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Цветников А.К., Недозоров П.М., Яровая Т.П., Курявый В.Г., Дмитриева Е.Э., Кириченко Е.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 79.
8. Шаков А.А., Петров Д.А., Розанов К.Н., Сюгаев А.В., Ломаева С.Ф. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 85–90.

9. *Котенев В.А., Жорин В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В., Аверин А.А., Ролдугин В.И., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 512.
10. *Larsen H.A., Drickamer H.G.* // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 12. P. 1643.
11. *Крючков А.И., Жорин В.А., Прут Э.В., Никольский В.Г., Будницкий Ю.М., Акутин М.С., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 184.
12. *Electrets.* Ed. by Sessler G. M. Topics in Applied Physics. Springer-Verlag, New York, 1980.
13. *Жорин В.А.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 559–579.
14. *Купцов С.А., Ерина Н.А., Жорин В.А., Антипов Е.М., Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1692.
15. *Компаниец Л.В., Красоткина И.А., Ерина Н.А., Жорин В.А., Никольский В.Г., Прут Э.В.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 792.
16. *Жорин В.А., Киссин Ю.В., Луизо Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.
17. *Жорин В.А., Сапрыгин О.Н., Барашкова И.И., Литвинов В.М., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 31. № 6. С. 1311–1315.
18. *Жорин В.А., Годовский Ю.К., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 953–959.
19. *Жорин В.А., Киселев М.Р.* // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 3. С. 403–407.
20. *Исаев А.Ф., Жорин В.А., Туманов В.В., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 6–9.
21. *Кучменова Л.Х.* Дис. Термические свойства полимер-полимерных композитов на основе полипропилена. к. т. н. ФГБУ Кабардино-Балкарский гос. университет. Нальчик. 2014.
22. *Ushakova T.M., Starchak E.E., Krasheninnikov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. <https://doi.org/10.1002/app.40151>
23. *Селихова В.И., Неверов В.М., Синевич Е.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 228–241.
24. *Qiu J., Xu J., Niu Y., Wang Z.* // J. Polymer Sci.: part B: Polymer Physics. DOI / P. 2100–2115. <https://doi.org/10.1002/polb>
25. *Бычук М.А.* Дис. Получение и свойства полимерных пленок на основе поли-3-гидроксibuтирата и поли- $\xi$ -капролактона. к. т. н. ФБГУ Московский государственный университет дизайна и технологии. М. 2016.
26. *Sun Y.S., Woo E.M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 7836–7844.
27. Мир материалов и технологий. Полимерные нанокompозиты. Под ред. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Техносфера. М. 2011. С. 276.
28. *Седуш Н.Г.* Дис. Кинетика полимеризации лактида и гликолида, свойства и биомедицинские применения полученных полимеров. к. ф.-м. н. ФГБУ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”. М. 2015.
29. *Гужова А.А.* Дис. Электретные композиционные материалы на основе полилактида. к. т. н. ФГБУ Казанский национальный исследовательский университет. Казань. 2016.
30. *Жорин В.А., Луцейкин Г.А., Разумовская И.В.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2163–2169.
31. *Луцейкин Г.А.* Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.