

УДК 678.01:53

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ЗАРОДЫШЕЙ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНИЗОДИАМЕТРИЧНЫХ  
НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ  
ПОЛИМЕРАХ

*B. A. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова*

Как было показано ранее, введение в полимеры анизодиаметричных частиц, даже в малых количествах, оказывает на них армирующее действие, что приводит к их значительному упрочнению [1, 2]. Известно, что для большинства кристаллизующихся полимеров характерно образование так называемых сферолитных лент — анизодиаметричных надмолекулярных образований, построенных из сросшихся сферолитов, зародышами кристаллизации которых расположены очень близко друг к другу [3—5]. Наличие таких структур оказывает на полимер упрочняющее действие [5].

Кристаллизация полимеров при охлаждении расплава может идти на искусственных зародышах кристаллизации, которыми являются частицы высокоплавких органических веществ, нерастворимых в полимере и химически не взаимодействующих с ним [6]. Было сделано предположение, что при введении в расплав полимера искусственных зародышей кристаллизации в виде тонких длинных кристаллов могут быть получены анизодиаметричные надмолекулярные образования, приводящие к упрочнению полимера.

В качестве объекта исследования был взят порошкообразный полипропилен. В раствор полипропилена в ксиоле вводили в различных количествах гексахлорбензол, который при испарении смешанного раствора кристаллизовался в виде иголок, на которых возникали сферолитные ленты полипропилена. При прогреве полученных таким образом пленок при 140° гексахлорбензол (способный самовозгоняться) полностью улетучивался и оставалась пленка чистого полипропилена с ленточной структурой. При этом ленты в большей части пленки располагались параллельно, образуя целые плоскости анизотропного строения (рис. 1).

Таким образом, проведенные опыты показали, что, вводя в полимер искусственные зародыши кристаллизации в виде тонких иглообразных кристаллов, можно создавать анизодиаметричные надмолекулярные образования в виде сферолитных лент. Однако из-за улетучивания зародышевых частиц при прогреве образуется рыхлая структура, что может значительно понизить прочность пленок.

Действительно, при исследовании механических свойств таких пленок было найдено, что они непрочны (рис. 2). При растяжении в них образуется характерная «шейка», имеющая, однако, своеобразное строение: она

как бы образована скольжением отдельных плоскостей, построенных из лент (рис. 3).

В связи с этим в качестве зародышеобразователя был взят ализарин, также образующий иглообразные кристаллы. В полипропилен вводили через раствор от 0,5 до 3% ализарина. Пленки получали испарением (при 140°) раствора полипропилена с ализарином в ксиоле, затем их расплавляли при 210° и охлаждали до 20° в течение одного часа. На рис. 4 представлены микрофотографии структуры таких пленок. Как видно из рисунка, на иглообразных кристаллах ализарина вырастают сферолитные ленты полипропилена. Во многих местах пленок такие анизодиаметрические ленточные образования пересекаются друг с другом, а в некоторых местах сферолитные ленты располагаются параллельно друг к другу.

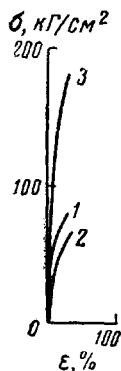


Рис. 2



Рис. 6

Рис. 2. Кривые зависимости напряжения от деформации пленок полипропилена:  
1 — получена испарением раствора в ксиоле и прогревом при 140°; 2 — получена в тех же условиях, но с 30% гексахлорбензола, улетевшегося при прогреве; 3 — получена прессованием при 190°

Рис. 6. Кривые зависимости напряжения от деформации пленок полипропилена, спрессованных при 210°:  
1 — исходный полипропилен; 2 — полипропилен с 3% ализарина

В остальных местах пленки, где кристаллы ализарина расположены в глубине ее, вся поверхность пленки состоит из сферолитных лент. В отдельных местах эти ленты располагаются параллельно в виде плоскостей с анизотропным строением (рис. 5, в).

Полученные в тех же условиях пленки исходного полипропилена состояли из крупных сферолитов (рис. 5, г).

Механические испытания показали, что введение в полипропилен ализарина в указанных выше условиях и образование на них ленточных структур приводит к упрочнению полипропилена. На рис. 6 представлены кривые зависимости напряжения от деформации пленок исходного полипропилена и с 3% ализарина, полученных из расплава при 210° и медленно охлажденных до 20° в течение одного часа. Как видно из сравнения этих кривых, ализарин упрочняет полипропилен почти в полтора раза.

После обнаружения такого зародышевого действия ализарин был введен непосредственно в расплав полипропилена (при 210°) на приборе «улитка». Содержание ализарина варьировали от 0,5 до 3%. Из полученных образцов были спрессованы (при 210°) пленки толщиной ~0,2 мм. Структуру таких пленок изучали в микроскопе МИМ-8 в отраженном свете.

Было обнаружено, что ализарин выкристаллизовывается из расплава в виде иглообразных кристаллов и даже крупных сферолитов, которые являются зародышами кристаллизации полипропилена (рис. 5, а). В тех местах, где кристаллы ализарина расположены близко к поверхности пленки, можно ясно видеть, что они лежат в центре сферолитных лент и являются причиной их возникновения. Там же, где кристаллы лежат на поверхности пленки, они или вообще не оказывают зародышевого действия, или являются зародышами кристаллизации лишь в нескольких точках своей поверхности. При этом образуются своеобразные структуры из сферолитов, как бы нанизанных в виде бус (рис. 5, б).

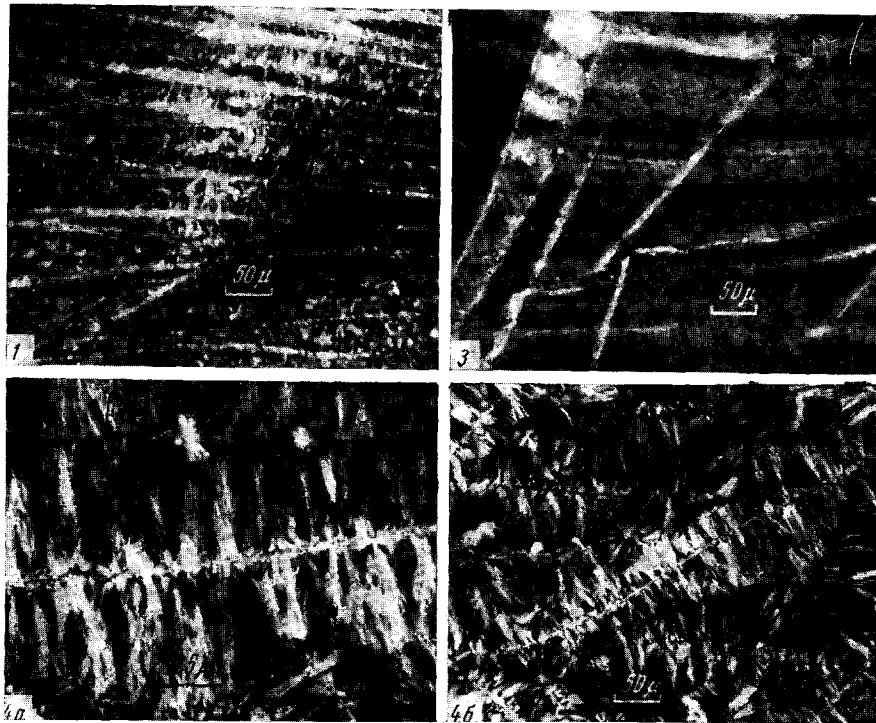


Рис. 1. Микрофотография пленки полипропилена с ленточной структурой  
Рис. 3. Микрофотография начала «шейки» пленки (рис. 2, кривая 2) полипропилена

Рис. 4. Микрофотографии пленок полипропилена (в скрещенных николях), содержащих ализарин:

*a* — отдельная сферолитная лента полипропилена, выросшая на иглообразном кристалле ализарина; *b* — сферолитные ленты, возникшие на пересекающихся иглообразных кристаллах ализарина

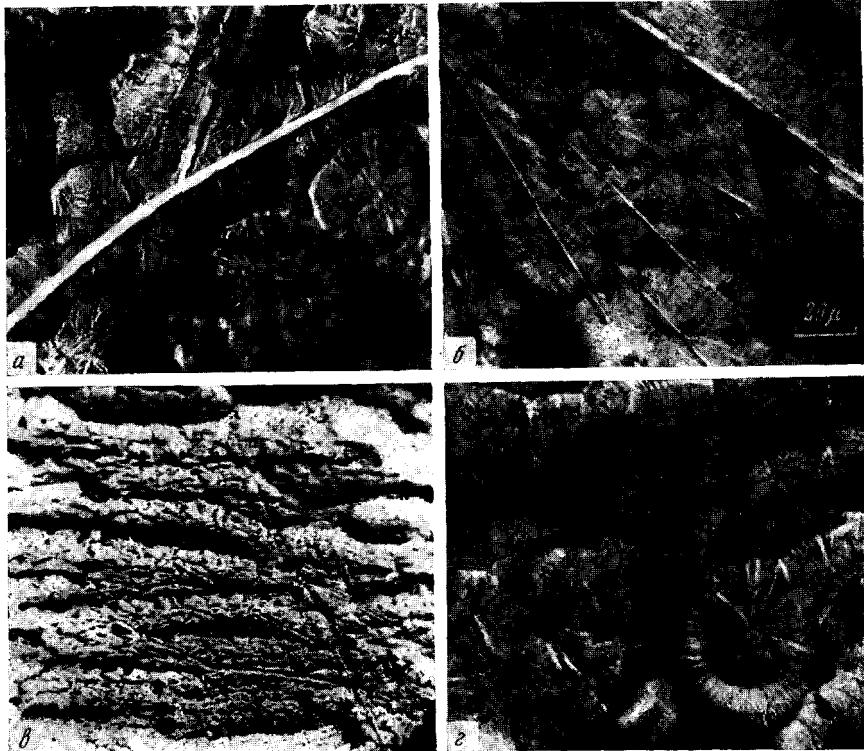


Рис. 5. Микрофотография поверхности пленок гранулированного полипропиlena, полученных прессованием при 210°:

*a* — отдельная сферолитическая лента полипропиlena, выросшая на иглообразном кристалле ализарина, расположенному в поверхностном слое пленки; *б* — надмолекулярные образования, возникшие на нескольких иглообразных кристаллах ализарина; *в* — структура пленки полипропиlena, содержащей 1% ализарина (участок с параллельным расположением лент); *г* — структура пленки исходного полипропиlena без зародышеобразователя, полученной в тех же условиях

## Выходы

1. Посредством введения искусственных зародышей кристаллизации полимеров можно направить процессы структурообразования таким образом, что при этом будут возникать анизодиаметричные надмолекулярные образования.

2. Наличие таких анизодиаметричных структур в виде сферолитных лент приводит к упрочнению полипропилена.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
1 IV 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Метельская, Высокомолек. соед., 4, 601, 1962.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 5, 921, 1963.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Докл. АН СССР, 142, 627, 1962.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., 5, 1809, 1963.
5. Г. П. Аидриanova, Диссертация, М., 1963.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 4156, 1964.

## THE USE OF ARTIFICIAL CRYSTALLIZATION NUCLEI TO OBTAIN ANISODIAMETRIC SUPRAMOLECULAR FORMATIONS IN CRYSTALLIZING POLYMERS

*V. A. Kargin, T. I. Sogolova, T. K. Shaposhnikova*

### Summary

It has been shown that artifical crystallization nuclei with needle-like particles may be used to so direct the structurization process in crystallizing polymers as to give rise to anisodiametric supramolecular formations. The presence of such structures leads to Strengthening of a polypropylene film.