

УДК 678.01:53

**О ЗАРОДЫШЕВОМ МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ
В КРИСТАЛЛИЗУЩИХСЯ ПОЛИМЕРАХ**

B. A. Каргин, T. I. Соголова, T. K. Шапошникова

Как было показано ранее, при введении в кристаллизующиеся полимеры зародышеобразователей — твердых частиц (веществ с температурой плавления, более высокой, чем у модифицируемого полимера, не растворяющихся в полимере и химически не взаимодействующих с ним) можно получать полимерные образцы, обладающие различной надмолекулярной структурой [1]. При более глубоком исследовании этого явления на нескольких полимерных системах с различными зародышеобразователями был замечен ряд экспериментальных фактов, свидетельствующих о том, что при введении в полимер твердых частиц зародышеобразователя в граничащем с ними слое полимера возникают напряжения, приводящие к созданию микроориентированных участков.

Непосредственное возникновение таких напряжений можно видеть на границе раздела крупных частиц зародышеобразователя и полимера в виде светящегося контура, легко обнаруживаемого в скрещенных николях. На рис. 1 видно свечение вокруг частиц индиго, введенного в пленку хлоропренового каучука, полученную из раствора в четыреххлористом углероде. Такое же явление было обнаружено при введении частиц зародышеобразователя в расплав быстро кристаллизующихся полимеров (например, индиго в полипропилен). Поскольку при наличии в полимере искусственных зародышей кристаллизация начинается в первую очередь у поверхности их частиц, можно предположить, что в этих областях за счет возникновения напряжений на границе двух фаз возникает микроориентация элементов расплава, которая способствует началу кристаллизации.

Представляло интерес выяснить, исчезают ли такие напряжения и вызванная ими микроориентация после удаления частиц зародышеобразователя. Для этого смешивали растворы полипропилена и гексахлорбензола в ксиоле. После испарения смешанного растворителя при 140° на стеклянной подложке получается пленка полипропилена, в которой на иглообразных кристаллах гексахлорбензола образуется большое количество сферолитных лент полипропилена [2].

При прогреве таких пленок при 140° гексахлорбензол (способный возгоняться в твердом состоянии) улетает, и остается пленка полипропилена с анизодиаметричными надмолекулярными структурами.

Прогрев при 160° приводит к полному исчезновению этих структур, и после охлаждения получается пленка, состоящая из мелких сферолитов.

Таким образом, возникшие на частицах зародышеобразователя ориентированные определенным образом относительно их поверхности надмоле-

кулярные образования сохраняются после удаления искусственных зародышей лишь при температурах, ниже температуры плавления полипропилена.

При температурах, при которых полипропилен находится на грани плавления (температура его плавления, определенная термомеханическим методом, равна 160—165°) и выше температуры плавления, эти структуры разрушаются и не возникают вновь на прежних местах после охлаждения пленки. Следовательно, надмолекулярные структуры, не содержащие в центре зародышей кристаллизации, полностью不可逆に разрушаются в расплаве. Таким образом, вызванная наличием зародышеобразователей микроориентация у поверхности их частиц может быть сохранена после удаления частиц лишь тогда, когда подвижность молекул полимера мала.

Другим интересным экспериментальным фактом является влияние формы и размеров частиц зародышеобразователя на протяженность прилегающей к ним области расплава, на которую распространяется его действие.

На рис. 2 представлены микрофотографии пленок полиэтилена низкой плотности, содержащих в качестве зародышеобразователя краситель кубовый синий «О». В связи с тем, что введенный зародышеобразователь был полидисперсен, обнаружено своеобразное явление: вокруг сравнительно мелких частиц зародышеобразователя возникает лишь небольшая светящаяся каемка. Вокруг больших частиц наблюдается состоящая из отдельных сферолитов светящаяся область, внутри которой в скрещенных николях виден темный крест (рис. 2, а, б, в). Размер светящейся области тем больше, чем крупнее вызвавшая ее образование частица (рис. 2, а, в). По-видимому, создаваемые вокруг больших частиц зародышеобразователя напряжения настолько велики, что их действие распространяется на большую область расплава и влияет на кристаллизацию не только по границе частиц, но и в довольно значительной области вокруг частицы с образованием большого количества центров кристаллизации. Наличие вокруг крупных частиц зародышеобразователя характерного свечения с темным крестом говорит о возникновении в этой области радиальной ориентации в направлениях, перпендикулярных поверхности частиц.

Размер сферолитов в такой светящейся области несколько больше, чем в остальной части пленки, что также, по-видимому, свидетельствует о наличии вокруг частицы зародышеобразователя напряжений. Следует обратить внимание на то, что при наличии в пленке пузырьков воздуха вокруг них, как и вокруг крупных частиц зародышеобразователя, возникает светящаяся в скрещенных николях область, внутри которой виден темный крест (рис. 2, г). Это также связано с упорядочением, возникающим под действием напряжений, вызванных наличием пузырька в пленке.

Поскольку при наличии в полимере крупных твердых частиц искусственных зародышей кристаллизации и пузырьков воздуха возникают аналогичные явления, можно заключить, что зародышевое действие твердых частиц, химически не взаимодействующих с полимером, во многом определяется теми напряжениями, которые возникают на границе раздела твердых частиц с полимером.

Такая же аналогия в действии твердых частиц искусственных зародышей кристаллизации и пузырьков воздуха прослежена и в полипропилене (рис. 3, а, б). Как видно из рис. 3, б, на пузырьках воздуха в полипропилене образуются сферолиты. (Следует заметить, что на пузырьках обычно возникают сферолиты с отрицательным знаком двулучепреломления относительно их радиуса.) На твердых частицах зародышеобразователя — полистирола также возникают сферолиты (рис. 3, а). При этом кристаллизация полипропилена происходит и на закристалзованных, и на аморфных участках частиц полистирола, что свидетельствует об отсутствии влияния

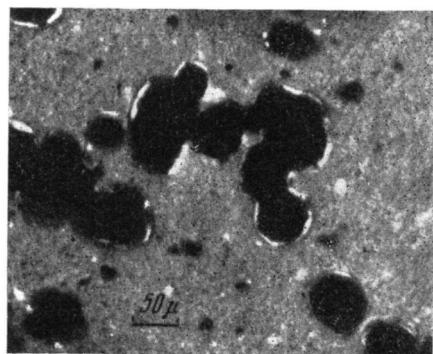


Рис. 1. Микрофотография (в скрещенных николях) пленки хлоропренового каучука, полученной из раствора в четыреххлористом углероде, содержащей частицы индиго

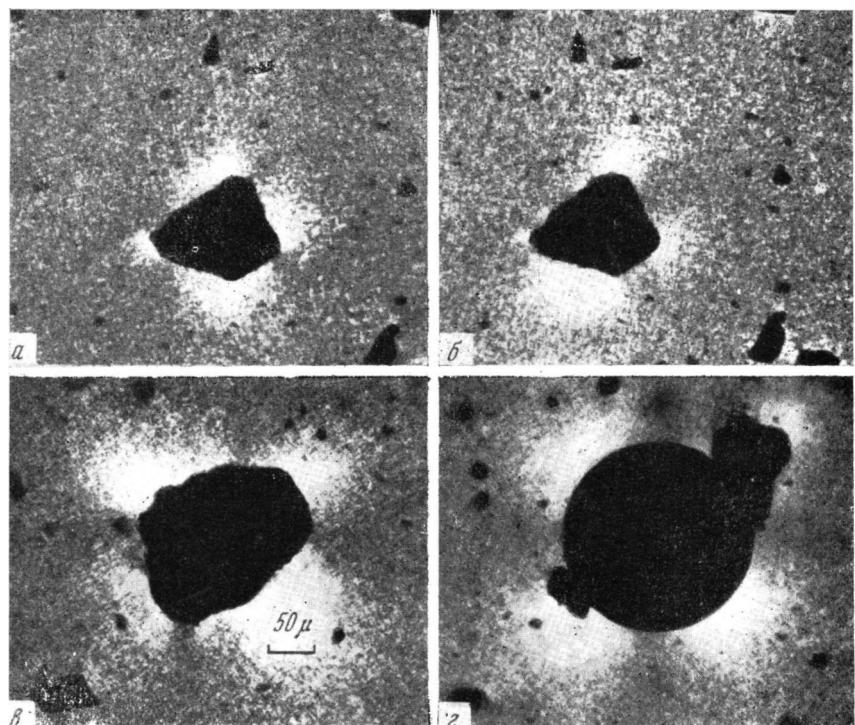


Рис. 2. Микрофотографии пленок полиэтилена низкой плотности (в скрещенных николях), спрессованных при 200°.

a — пленка с 1%-ного кубового синего «О» с разным размером частиц; *б* — та же пленка, николи повернуты на 45°; *γ* — другой участок той же пленки с более крупной частицей зародышеобразователя; *δ* — другой участок той же пленки с пузырьком воздуха



Рис. 3. Микрофотографии (в скрещенных николях) пленок полипропиленов, полученных из расплава при 210° и охлажденных до 20° за 1 час:

a — полипропилен содержит 1% дисперсного изотактического полистирола;
b — полипропилен без зародышеобразователя с пузырьками воздуха

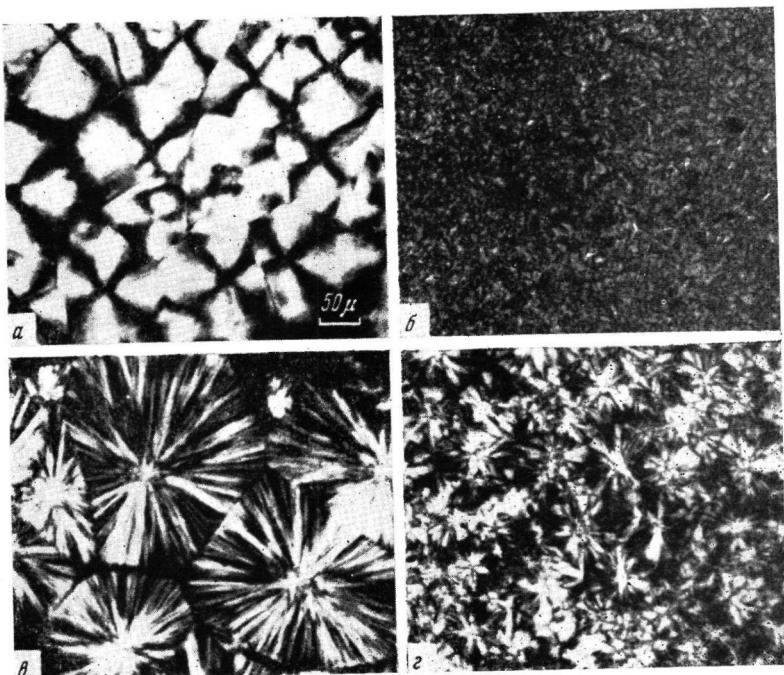


Рис. 4. Микрофотографии (в скрещенных николях) пленок:

a — пленка полиамида СГ-68, полученная из расплава при 250° и переплавленная при этой температуре 3 раза; *b* — пленка того же полиамида с 1% Al_2O_3 , полученная в тех же условиях; *c* — пленка полипропиленов, полученная из расплава при 210° и переплавленная 3 раза при этой температуре; *d* — пленка того же полипропиленов с 1% Al_2O_3 , полученная в тех же условиях

фазового состояния зародышеобразователя на кристаллизацию исследуемого полимера.

На нескольких исследованных нами полимерных системах с различными зародышеобразователями было замечено, что при расположении частицы на поверхности пленки, даже при условии ее контакта с полимером, она не оказывает зародышевого действия. При постепенном погружении частицы в объем пленки она начинает оказывать зародышевое действие. В данных опытах необходимым условием того, чтобы частица зародышеобразователя оказывала эффективное действие, является не только контакт с полимером, но проникновение ее в объем пленки, когда создаются условия для возникновения напряжений, вызывающих ее зародышевое действие. Таким образом, специфическое действие искусственных зародышей кристаллизации в полимере может быть обусловлено возникновением на границе твердых частиц с полимером напряжений, вызывающих кристаллизацию. Величина возникающих вокруг частиц зародышеобразователя напряжений зависит не только от размеров и формы частиц, но и от природы полимера и свойств частиц зародышеобразователя. Это проявляется в том, что одинаковые частицы одного и того же зародышевого вещества по-разному действуют в различных полимерах. Например, дисперсная окись алюминия очень сильно уменьшает размер сферолитов полиамида СГ-68 (рис. 4, а, б), и менее значительно размеры сферолитов полипропилена (рис. 4, в, г). Специфичность действия зародышеобразователей была обнаружена для многих зародышевых веществ в различных полимерах.

Таким образом, при введении зародышеобразователей в полимеры их частицы создают в прилегающем к ним слое полимера напряжения, оказывающие влияние на их зародышевое действие. При введении достаточно крупных частиц зародышеобразователя эти напряжения достаточно велики и поэтому легко проявляются при изучении в поляризационном микроскопе. При постепенном уменьшении размеров частиц напряжения проявляются менее ярко и для мелких частиц они настолько малы, что обусловливаемое ими свечение не обнаруживается в оптическом микроскопе. В местах возникновения напряжений по границе частиц зародышеобразователя образуются микроупорядоченные участки полимера, что способствует началу кристаллизации. Такая микроупорядоченность неустойчива и надмолекулярные образования, возникшие на искусственных зародышах кристаллизации после удаления зародышевой частицы, необратимо разрушаются при плавлении и не возникают вновь на прежних местах после охлаждения.

На создание таких напряжений, несомненно, оказывают влияние природа полимера и зародышеобразователя и их взаимодействие друг с другом. Полное представление о механизме этого явления требует самостоятельного и глубокого изучения.

По-видимому, возможен и крайний случай зародышевого действия, когда зародышеобразователь, присутствующий в полимере в виде твердых частиц, химически взаимодействует с полимером, что также обуславливает его зародышевое действие.

Выводы

1. При введении в полимеры в качестве зародышеобразователей твердых частиц (веществ с температурами плавления, более высокими, чем у исследуемого полимера, химически не взаимодействующих с полимером и не растворяющихся в нем) в граничащем с частицами слое полимера возникают напряжения.

2. В местах возникновения напряжений по границе частиц возникают микроупорядоченные участки, способствующие началу кристаллизации при охлаждении расплава.

3. Величина напряжений, обусловливающих действие искусственных зародышей кристаллизации, зависит от размера частиц, от природы полимера и зародышеобразователя и их взаимодействия друг с другом.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, Т. И. С оголова, Т. К. Ш апошникова, Докл. АН ССР, 156, 1406, 1964.
2. В. А. К аргин, Т. И. С оголова, Т. К. Ш апошникова. Высокомолек. соед., 7, 229, 1965.

MECHANISM OF THE NUCLEATION ACTION OF HIGH MELTING SOLID PARTICLES IN CRYSTALLIZING POLYMERS

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

Summary

It has been shown that the addition to a crystallizing polymer of chemically inert organic compounds, insoluble in the polymer and with melting points higher than the latter, which serve as artificial crystallization nuclei, leads to the appearance of stresses in the polymer layer bounding with the particles. Micro-ordering appears at the sites of stress formation, facilitating the beginning of crystallization. The magnitude of the stresses responsible for the nucleating action of the particles depends on the nature of the polymer and the nucleating agent as well as on their interaction.
