

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

## СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 10

УДК 678.01 : 53 + 678.742

### ВЛИЯНИЕ СТЕАРАТА МАГНИЯ НА СТРУКТУРУ И КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Л. П. Василевская, Н. Ф. Бакеев, Е. И. Сергиева,  
Л. В. Стеклянникова, П. В. Козлов

Проведенные в последние годы исследования макроструктуры кристаллических полимеров и ее влияния на механические свойства полимерных материалов привели к интенсивному развитию двух важных направлений в физико-химических исследованиях: с одной стороны — к установлению связи между структурой и физическими свойствами полимеров, важнейшими из которых являются механические свойства, с другой стороны — к разработке методов направленного изменения структуры кристаллических полимеров.

Для решения последней задачи в настоящее время предложен ряд новых методов, одним из которых является введение в кристаллизующиеся полимеры модифицирующих добавок низкомолекулярных веществ. Механизм действия вводимых добавок может сводиться либо к пластифицирующему эффекту [1], либо в ряде случаев они действуют как поверхностноактивные вещества [2], или как гетерогенные зародыши. Помимо направленного введения низкомолекулярных веществ, влияющих на структуру и кристаллизацию полимеров, изучение механизма действия таких добавок имеет вообще более широкое значение в связи с использованием их при переработке в качестве стабилизаторов, наполнителей и т. п.

Задача настоящей работы заключалась в выяснении влияния стеарата магния на структуру и кинетику кристаллизации изотактического полипропилена в области малых степеней переохлаждения.

В качестве объекта исследования был взят изотактический полипропилен марки Dopolen, молекулярного веса 300 000 с температурой плавления ( $T$ ) 175°. Стеарат магния в соотношении 1:50 вес. ч. вводили в полимер через совместный раствор в *n*-ксилоле при 120°. Образцы готовили в виде пленок путем испарения растворителя при 80°. Изучение структуры кристаллического полипропилена и индукционных периодов кристаллизации проводили микроскопически. Индукционные периоды ( $\tau$ ) определяли визуально в поле скрещенных никелей микроскопа как интервал времени, в течение которого не наблюдается деполяризации света. При изучении суммарной скорости кристаллизации был использован метод деполяризации света [3, 4].

На рис. 1 приведена кривая (интенсивность деполяризованного света —  $I$ , время —  $t$ ), получаемая при записи изотермического процесса кристаллизации.

Кривые интенсивности деполяризованного света от времени обрабатывали в соответствии с уравнением Аврами:

$$\theta = e^{-kt^n},$$

где  $\theta$  — доля незакристаллизованного образца к моменту времени  $t$ , равная отношению  $I_c - I_t / I_c - I_0$ ;  $I_0$ ,  $I_t$ ,  $I_c$  соответствуют интенсивности света в начальной, конечной и промежуточной стадиях процессов изотермической кристаллизации;  $k$  — кон-

станта скорости;  $n$  — параметр, характеризующий природу зародышеобразования и механизм роста кристаллов.

С целью исключения влияния толщины пленок образца и колебания интенсивности света были построены нормализованные изотермы  $I_0 - I_t / I_c - I_0$  в зависимости от  $\lg t$  (рис. 2). На основании нормализованных кривых были построены изотермы кристаллизации в координатах  $\ln(-\ln \theta) / \ln t$  (рис. 3), откуда определяли параметр  $n$ . Константу  $k$  вычисляли по формуле:

$$k = \ln 2 / (t_{1/2})^n,$$

где  $t_{1/2}$  — время, в течение которого кристаллизация протекает наполовину, т. е.  $\theta = 1/2$ . Значение  $t_{1/2}$  определяли интерполяцией из нормализованных изотерм кристаллизации (рис. 2).

Линейную скорость роста сферолитов рассчитывали путем непосредственного измерения размеров структур, заснятых на пленку при помощи микрокиноустановки МКУ-1. Все исследования проводили на универсальном нагревательном столике конструкции Цуринова — Вольновой [5], терmostатируемом с точностью до  $\pm 0,5^\circ$ .

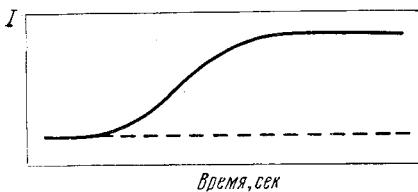


Рис. 1. Рабочая кривая (изотерма): интенсивность деполяризованного света ( $I$ ) — время ( $t$ )

значительное уменьшение размеров сферолитовых структур. Наряду с измерением макроструктуры оказалось, что стеарат магния влияет также на константу суммарной скорости кристаллизации. Результаты измерения суммарной скорости приведены в таблице.

Значение суммарной скорости кристаллизации ( $k$ ) для полипропилена и его смеси со стеаратом магния

Исходные системы	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$ ( $T_t - T_{\text{кр}}$ )	$t_{1/2}, \text{сек}$	$n$	$k$
Полипропилен	140	35	365,6	3,1	$7,6 \cdot 10^{-9}$
Полипропилен с добавкой стеарата магния	140	29	602,9	2,35	$4,33 \cdot 10^{-7}$
Полипропилен	145	30	2858	3,0	$3,1 \cdot 10^{-11}$
Полипропилен с добавкой стеарата магния	145	24	1524	2,21	$6,32 \cdot 10^{-8}$

Как видно из данных таблицы, константа суммарной скорости  $k$  в случае полипропилена со стеаратом магния на два-три порядка выше, чем в случае чистого полипропилена для одинаковых температур кристаллизации. Проведенные определения равновесных температур плавления для обоих полимеров методами оптической микроскопии и дифференциального термического анализа показали, что введение стеарата магния в полипропилен приводит к небольшому понижению  $T_t$  (термографически для чистого полипропилена  $175^\circ$ , для полипропилена со стеаратом магния  $169^\circ$  и соответственно оптически определенные температуры плавления равны  $174$  и  $169^\circ$ ). Учитывая отрицательный температурный коэффициент константы  $k$  вблизи равновесной температуры плавления, следует сравнить значения  $k$  для одинаковых степеней переохлаждения (таблица).

В этом случае оказывается, что константа  $k$  для чистого полипропилена на 4 порядка ниже по сравнению с полипропиленом со стеаратом магния для  $\Delta T = 30^\circ$ . Таким образом, оказывается, что введение стеара-

К статье Л. И. Василевской и др., к стр. 1793

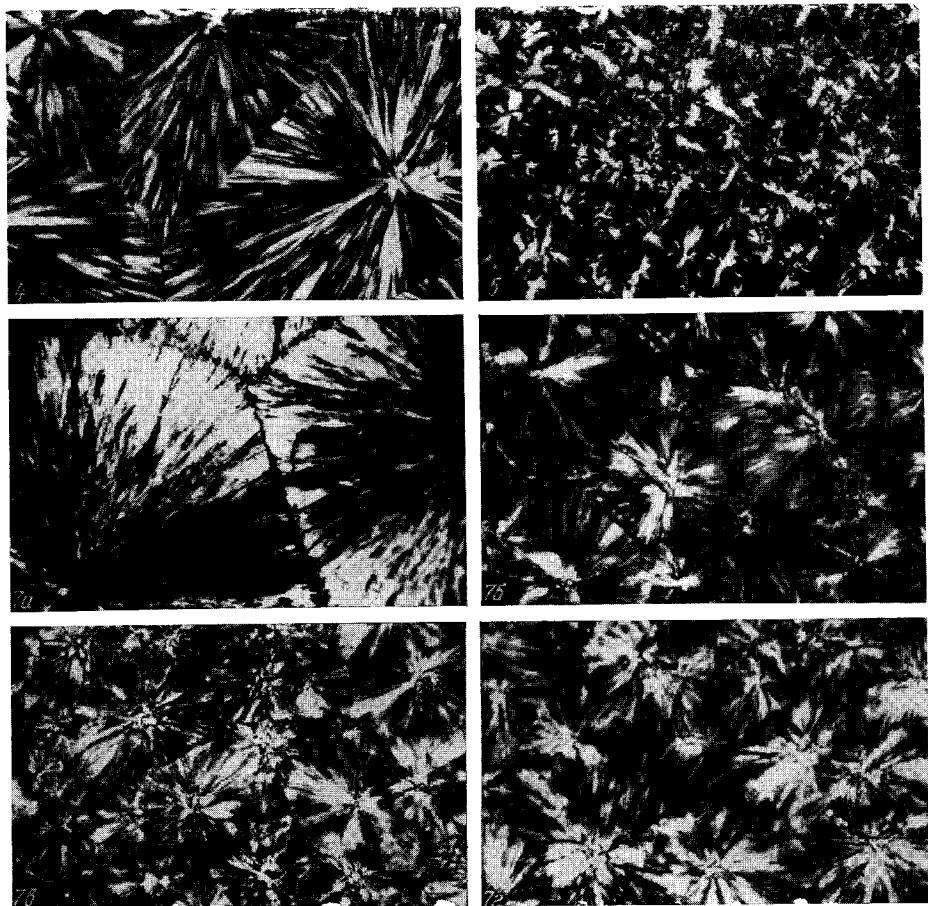


Рис. 4. Исходный полипропилен ( $\times 450$ )

Рис. 5. Полипропилен со стеаратом магния (1 : 50) ( $\times 450$ )

Рис. 7. *a* — Полипропилен,  $T_{п.л.} = 300^\circ$  ( $\times 500$ ), *б* — то же,  $T_{п.л.} = 185^\circ$  ( $\times 500$ ); *в* — полипропилен со стеаратом магния,  $T_{п.л.} = 300^\circ$  ( $\times 500$ ), *г* — то же,  $T_{п.л.} = 185^\circ$  ( $\times 500$ )

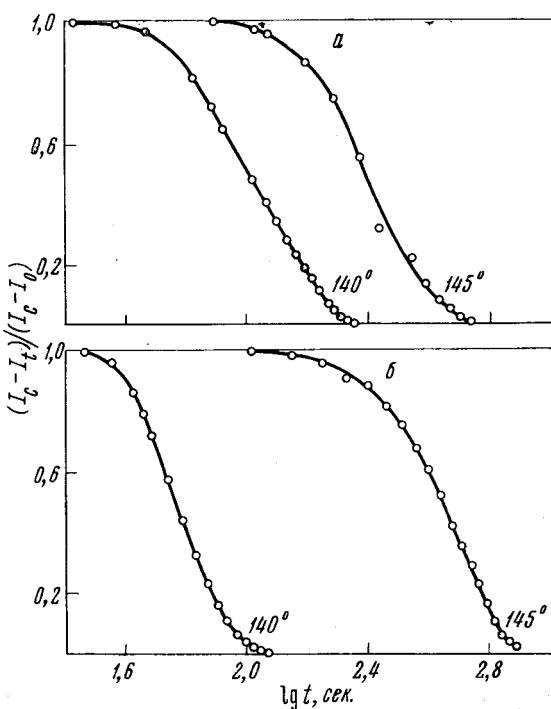


Рис. 2. Нормализованные изотермы: *a* — для полипропилена, *б* — для полипропилена со стеаратом магния

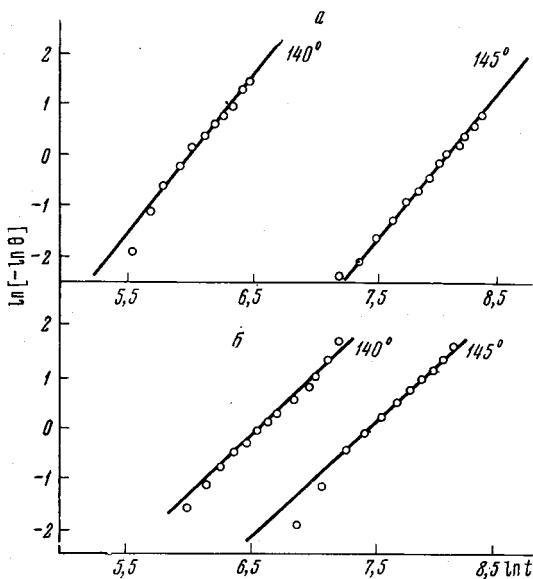


Рис. 3. Изотермы кристаллизации: *a* — для полипропилена, *б* — для полипропилена со стеаратом магния

та магния в изотактический полипропилен приводит, с одной стороны, к резкому повышению суммарной скорости кристаллизации в области малых степеней переохлаждения и, с другой стороны, к резкому уменьшению размеров кристаллических структур.

Для выяснения природы влияния стеарата магния на кристаллизацию изотактического полипропилена было изучено влияние термической предыстории на значение индукционных периодов кристаллизации, а также линейная скорость кристаллизации самого полипропилена и полипропилена с введенным стеаратом магния.

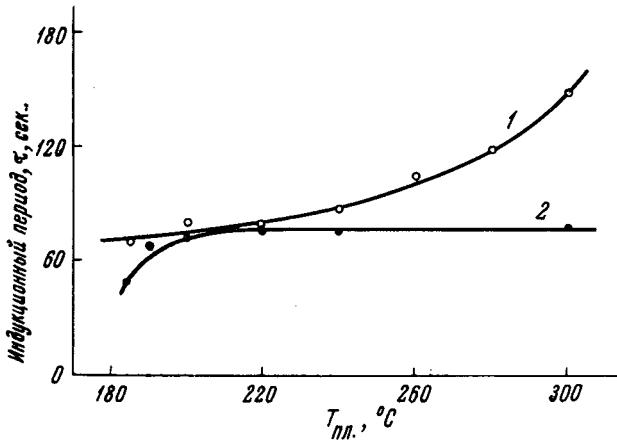


Рис. 6. Зависимость индукционного периода от температуры плавления: 1 — для полипропилена, 2 — для полипропилена со стеаратом магния

На рис. 6 приведена зависимость индукционных периодов от температуры плавления при кристаллизации при одинаковой фиксированной степени переохлаждения для обоих образцов,  $\Delta T = 30^\circ$ . Как видно из рисунка, в случае чистого полипропилена происходит непрерывное увеличение индукционного периода при повышении температуры плавления от 185 до 300° (время плавления всегда составляло 30 мин.). В то же время в случае полипропилена со стеаратом магния в изученном интервале температур плавления значения индукционных периодов кристаллизации практически остаются постоянными. Эти данные свидетельствуют о том, что в случае чистого полипропилена функции зародышевых центров выполняют флуктуации определенных размеров, величина и число которых уменьшаются по мере повышения температуры плавления. Отсутствие подобного эффекта в случае полипропилена с добавлением стеарата магния связано, вероятно, с тем, что стеарат магния в полипропилене выполняет функции своеобразных гетерогенных зародышей. По-видимому, даже при температурах, превышающих температуру плавления твердых кристаллов стеаратов магния, последний благодаря ярко выраженной диффильности образует рои или мицеллы в расплаве полипропилена, которые и выполняют функции зародышей кристаллизации.

Это предположение хорошо подтверждается данными о влиянии температуры плавления на размеры кристаллических структур, т. е. на число или скорость зародышебразования. На рис. 7, а—г приведены микроскопические фотографии для закристаллизованных образцов чистого полипропилена, расплавленных при 185 и 300° и закристаллизованных при 135°, и для полипропилена со стеаратом магния, расплавленных в тех же условиях и закристаллизованных при 129°. Как видно, в случае чистого полипропилена повышение температуры плавления приводит к возрастанию размеров сферолитов, в то время как размеры сферолитов

в образцах полипропилена с добавками стеарата магния не зависят от температуры плавления и, как правило, всегда меньше, чем в случае чистого полипропилена. Эти данные также свидетельствуют о том, что повышение температуры плавления приводит к уменьшению числа эффективных зародышей в чистом полипропилене и не влияет на их число после добавления в полимер стеарата магния.

Наконец, этот же вывод можно сделать и на основании данных исследования линейной скорости кристаллизации. На рис. 8 видно, что введение стеарата магния не вызывает изменения линейной скорости в противоположность поверхности активным веществам [2], т. е. на границе кристалл — расплав не происходит снижения поверхностной энергии, стеарат магния в данном случае не является поверхностью активным веществом. Таким образом, результаты изучения влияния стеарата магния на кристаллизацию изотактического полипропилена свидетельствуют о том, что вводимые добавки выполняют роль своеобразных гетерогенных зародышей, отличающихся от описанных в [6—8] зародышеобразователей тем, что центрами кристаллизации служат не твердые кристаллы, а мицеллы стеарата магния.

### Выводы

1. Показано, что введение стеарата магния в изотактический полипропилен приводит к резкому увеличению суммарной скорости кристаллизации в области малых степеней переохлаждения и уменьшению размеров сферолитных структур.

2. Изучение линейной скорости роста сферолитов, а также зависимости структуры и индукционных периодов кристаллизации от температуры плавления позволило сделать вывод о том, что введенный в полипропилен стеарат магния выполняет функции гетерогенных зародышей.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
10 VIII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, Т. И. Соголова и др., Докл. АН СССР, **142**, 844, 1962.
2. Л. П. Васильевская, Н. Ф. Бакеев, Л. Г. Лагун, И. В. Козлов, Докл. АН СССР, **159**, 1417, 1964.
3. J. H. Magill, Nature, **187**, 770, 1960.
4. J. H. Magill, Polymer, **3**, 35, 1962.
5. Г. Е. Равич, В. А. Вольнова, Г. П. Цуринов, Изв. СФХА, **25**, 41, 1954.
6. A. N. Gent, Trans. Instn. Rubber Ind., **30**, 139, 1954.
7. В. А. Карагин, Т. И. Соголова и др., Докл. АН СССР, **156**, 1156, 1964.
8. В. А. Карагин, Т. И. Соголова и др., Докл. АН СССР, **156**, 1406, 1964.

THE EFFECT OF MAGNESIUM STEARATE ON KINETICS  
OF CRYSTALLIZATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE  
*L. P. Vasilevskaya, N. Ph. Bakeev, E. I. Sergieva,  
L. V. Steklyannikova, P. V. Kozlov*

### Summary

It has been studied the effect of addition of magnesium stearate on structure and kinetics of crystallization of polypropylene. Addition of magnesium stearate (2%) in polypropylene sharply increase the total rate of crystallization at low degrees of supercooling and decrease the dements of spherulites. At studing of linear rate of spherulites growth and also of the dependence of structure and induction period on prior thermal treatment it was concluded that magnesium stearate introduced into polymer acts as heterogeneous nucleating agent.

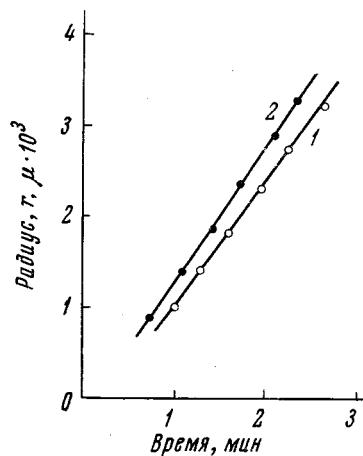


Рис. 8. Линейная скорость роста сферолитов: 1 — для полипропилена ( $\Delta T = 40^\circ$ ); 2 — для полипропилена со стеаратом магния ( $\Delta T = 40^\circ$ )