

УДК 678.01:53+678.742

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА  
С ИСКУССТВЕННЫМИ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАТЕЛЯМИ**

*Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский*

Введение в полимер твердых частиц изменяет характер надмолекулярных образований и вместе с этим комплекс механических свойств [1—4]. Представляло интерес выяснить, как влияют искусственные зародышеобразователи на процессы плавления и кристаллизации типичного кристаллического полимера — полипропилена. Ранее была исследована температурная зависимость теплоемкости  $c_p$  полипропилена и определены температурные интервалы плавления и кристаллизации [5]. Изучение кинетики изотермической кристаллизации полипропилена калориметрическим методом показало, что процесс молекулярного упорядочения во всем исследованном интервале температур ( $117$ — $138^\circ$ ) описывается уравнением Аврами со значением константы  $n = 2$  [6]. Предполагалось также, что это значение константы  $n$  соответствует образованию плоских структурных элементов на атермических зародышах. Интересно было проследить, изменится ли характер структур, образующихся в присутствии искусственных зародышей кристаллизации.

Объектом исследования служил полипропилен — моплен АД — с молекулярным весом  $4,5 \cdot 10^5$ , в который на лабораторном смесителе было введено 1% индиго при  $210^\circ$ . Затем из полученного материала прессовали цилиндрические образцы диаметром 7 мм и высотой 18—20 мм. В остальном методика эксперимента и обработка экспериментальных данных не отличались от описанных в работах [5—8].

На рис. 1 представлены кривые плавления и кристаллизации образцов с искусственными зародышами и без них в условиях линейного нагрева и охлаждения. Присутствие твердых частиц изменяет процесс плавления и кристаллизации. Кристаллизация начинается при более высоких температурах и приобретает отчетливо выраженный двухстадийный характер. Плавление полипропилена, содержащего твердые частицы, также носит ступенчатый характер, хотя и менее ярко выраженный, чем кристаллизация. Температура плавления этих образцов на  $2$ — $3^\circ$  выше, чем у обычного полипропилена, а теплоты плавления и кристаллизации равны  $22$  кал/г и соответствуют таковым для образцов, не содержащих искусственных центров кристаллизации [5].

Затем был исследован процесс кристаллизации в изотермических условиях. На рис. 2 представлены изотермы кристаллизации. Они значительно отличаются от полученных в работе [6] для образцов, не содержащих твердых частиц.

На рис. 3 изотермы кристаллизации представлены в координатах  $\lg [-\lg (1 - \alpha)]$  —  $\lg t$ . Видно, что процесс изотермической кристаллизации полипропилена с искусственными зародышами носит сложный ха-

тер. Начальные области процесса кристаллизации описываются уравнением  $c = 1 - e^{-k_0 t^n}$  со значением  $n = 2$ , затем происходит резкое замедление процесса, после которого кристаллизация опять ускоряется. По-видимому, последовательность процесса кристаллизации в изотермических условиях связана с двухстадийным характером процесса кристаллизации в условиях охлаждения с постоянной скоростью.

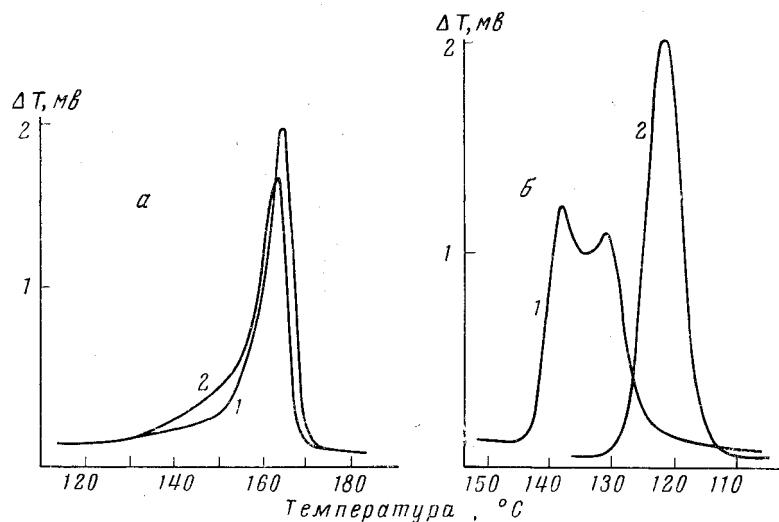


Рис. 1. а — кривые плавления (скорость нагрева 2 град/мин); б — кривые кристаллизации (скорость охлаждения 2 град/мин):  
1 — с искусственными зародышеобразователями, 2 — без зародышеобразователей

Область кристаллизации, подчиняющаяся уравнению  $\alpha = 1 - e^{-k_0 t^2}$ , зависит от температуры. Чем выше температура кристаллизации, тем меньше значение  $\alpha$ , начиная с которого происходит отклонение от указанного уравнения.

Микроскопическое исследование механизма действия твердых частиц в кристаллизующихся полимерах показало [9], что в слое полимера, граничащем с частицами, возникают напряжения, способствующие началу кристаллизации.

Наличие напряжений на границе твердая частица — расплав должно способствовать образованию структурных элементов, устойчивых при температурах, более высоких, чем в случае отсутствия в расплаве искусственных зародышей кристаллизации. Этим, вероятно, и объясняется то, что оптимальная температура кристаллизации в присутствии искусственных зародышей повышается на 15—20°, а температура плавления структур, образовавшихся под действием напряжений на границах частиц зародышебородателей, повышается на 2—3°.

Многостадийность процесса кристаллизации полипропилена с твердыми частицами, по-видимому, также обусловлена наличием напряжений. Поскольку действие напряжений распространяется лишь на область расплава, непосредственно прилегающую к поверхности твердых частиц, и зависит от их формы, размеров и природы полимера и зародышебородателя [9], большая часть расплава остается не подверженной действию напряжений, вызываемых внесенными твердыми частицами. Поэтому вслед за быстрым начальным процессом кристаллизации под действием напряжений на границах частиц зародышебородателей происходит резкое замедление кристаллизации, так как расплав находится при температурах, когда кристаллизация без зародышебородателей происходит очень медленно [6].

Величина напряжений зависит, естественно, не только от размеров, формы и механических свойств твердых частиц, но и от скорости релаксационных процессов в полимере, т. е. от температуры, увеличиваясь с ее понижением. Это проявляется в том, что протяженность временного интервала, в котором процесс кристаллизации описывается уравнением  $\alpha = 1 - e^{-k_0 t^2}$ , зависит от температуры.

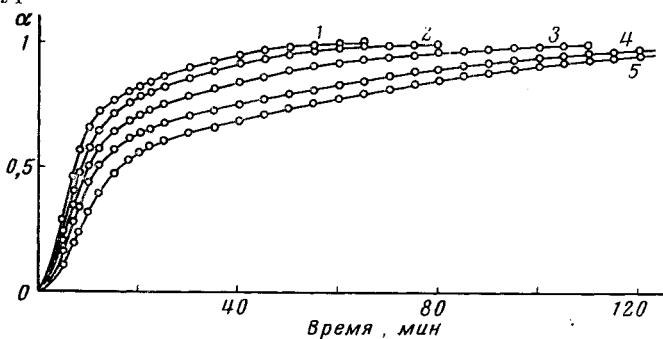


Рис. 2. Изотермы кристаллизации:  
1 — 140,5°; 2 — 141,5°; 3 — 142,5°; 4 — 143,5°; 5 — 145°

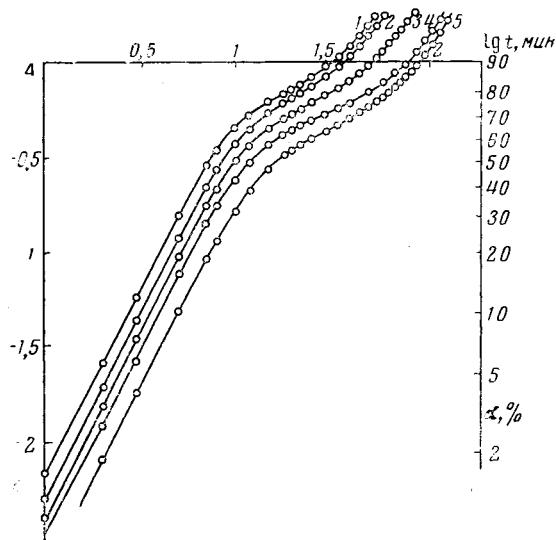


Рис. 3. Зависимость  $\lg [-\lg (1 - a)]$  (A) от  $\lg t$ :  
1 — 140,5°; 2 — 141,5°; 3 — 142,5°; 4 — 143,5°; 5 — 145°

Интересным и важным фактом является также то, что в начальной стадии процесса кристаллизации полипропилена с искусственными зародышепробразователями образуются плоские структурные элементы, как и в случае полипропилена без зародышепробразователей. Можно думать, что этими плоскими структурными элементами также являются кристаллические пластиинки и ленты.

Авторы выражают глубокую благодарность Т. И. Соголовой за ценные советы и предоставление образцов.

### Выводы

1. Введение в полипропилен искусственных зародышепробразователей изменяет характер процессов плавления и кристаллизации: смещаются тем-

пературные интервалы этих процессов и они приобретают многостадийный характер.

2. Изменение характера процессов плавления и кристаллизации, по-видимому, обусловлено наличием напряжений на границе твердая частица — расплав.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
29 IV 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каargin, Т. И. Соголова, Т. К. Метельская. Высокомолек. соед., 4, 601, 1962.
2. В. А. Каargin, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 5, 921, 1963.
3. В. А. Каargin, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
4. С. J. Kuhge, M. Wales, M. E. Doyle, SPE Journal, 20, 1113, 1964.
5. Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., 7, 620, 1965.
6. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 403, 1966.
7. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
8. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
9. В. А. Каargin, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 385, 1965.

---

#### CALORIMETRIC STUDYING OF MELTING AND CRYSTALLIZATION OF POLYPROPYLENE WITH ARTIFICIAL NUCLEI

*G. L. Slonimskii, Yu. K. Godovskii*

#### Summary

It was studied melting and crystallization of polypropylene with artificial nuclei. The temperature and temperature intervals of melting and crystallization are changed in presence of nuclei. This corresponds to the tension rising on the nuclei and polymer melt borderline.