

УДК 541.64:536.4

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Варга Й., Менцэл Й., Шолти А.

При изучении процессов кристаллизации и плавления гранул ПП обнаружена значительная роль предыстории образцов и показан новый пример «эффекта памяти» в виде двойной кристаллизации. Влияние механической предыстории связывается с образованием линейных зародышей, обладающих частичной стабильностью в расплаве. После устранения механической предыстории количественные характеристики изотермической и неизотермической кристаллизации совпадают. Изучено влияние условий кристаллизации на характер плавления для образцов с одинаковой термической предысторией. Образцы с неравновесной структурой дают два плавления вследствие рекристаллизации, происходящей во время плавления.

Закономерности кристаллизации изотактического ПП изучали многие исследователи. Так, на основе исследования кристаллизации дилатометрическим [1–8], оптическим [9, 10], дифференциально-термоаналитическим [11] и калориметрическим [12–15] методами установили, что изотермы кристаллизации могут быть описаны уравнением Аврами [1–14]. Однако значительные различия имеются в литературных данных [1–5, 10–14], относящихся к показателю Аврами n , который тесно связан с механизмом кристаллизации. Согласно первоначальным измерениям [1–4], проведенным дилатометрическим методом, $n=3$. В других работах [5, 9–14] приведены близкие значения $n=2,6\text{--}3,4$, но встречается и значение $n=2$ [11]. Из более детальных исследований [4–6, 14] стало ясно, что скорость кристаллизации и параллельно ей количественные характеристики кристаллизации сильно зависят от термической предыстории образцов: температуры и времени плавления. Условия плавления особенно сильно влияют на кристаллизацию предварительно ориентированных образцов [14]. Сильное влияние условий плавления объясняется тем, что в расплаве полимера сохраняются частично упорядоченные структуры, которые могут играть роль гетерогенных зародышей при охлаждении расплава ниже точки плавления $T_{\text{пл}}$ [5, 14]. Было также предположено, что при температурах выше точки плавления расплав ПП может находиться в мезоморфном жидкокристаллическом состоянии [16].

В данной работе описано влияние условий плавления гранул ПП, полученных экструзией, на неизотермическую и изотермическую кристаллизацию. Приведен также интересный новый случай эффекта при памяти кристаллизации.

В измерениях использовали гранулы коммерческого полипропилена марки Pro-Fax 6331 («Herkules Inc.», США) с показателем текучести 16 г/мин при 503 К. Процессы кристаллизации и плавления изучали калориметрическим методом с применением дифференциального сканирующего калориметра типа «Perkin – Elmer DSC-2». Калибровку прибора проводили с помощью металлов высокой чистоты (In, Sn, Pb, Zn). Образцы, расплавленные при различных температурах (T_p) и выдержаные при этой температуре в течение определенного времени t_p , кристаллизовались либо при постоянной скорости охлаждения v_o , либо изотермически при определенной температуре $T_{\text{кр}}$. Образцы с температурой T_p охлаждали до $T_{\text{кр}}$ приnomинальной скорости 320 град/мин. Скорость нагревания v_a при снятии кривых плавления составляла обычно 10 град/мин. Исследование кристаллизации оптическим методом проводили на микроскопе «Reichert» (Австрия), снабженном нагревательным предметным столиком («Chinoin», Венгрия) и поляризующими фильтрами. Термогравиметрические кривые записывали на микровесах, модифицированных для этих измерений, при скорости повышения температуры 5 град/мин.

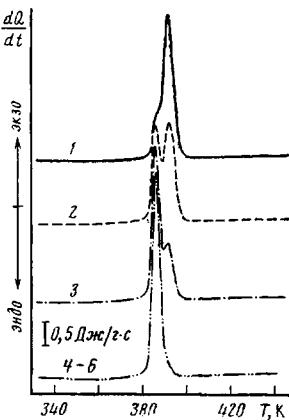


Рис. 1

Рис. 1. Влияние числа циклов плавления на кривые кристаллизации при постоянной скорости охлаждения 10 град/мин. Номера кривых соответствуют числу циклов ($T_p=473$ К; $t_p=5$ мин)

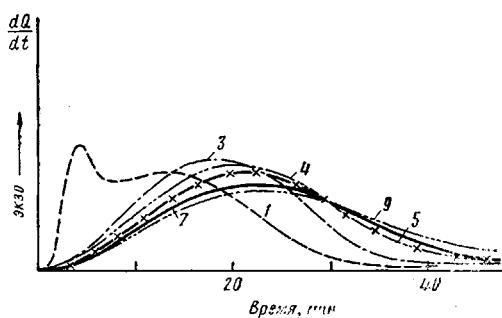


Рис. 2

Рис. 2. Влияние числа циклов на ход изотерм кристаллизации ($T_{kp}=400$ К; $T_p=473$ К). Номера кривых соответствуют числу циклов

Влияние условий плавления на ход кристаллизации. На основе калориметрических измерений, проведенных на вырезанных из гранул коммерческого ПП образцах, было установлено, что экспериментальные результаты сильно зависят от небольших изменений в условиях плавления, т. е. T_p , t_p , предшествующих кристаллизации, а также от места отбора образца. Кроме того, если проводить плавление — кристаллизацию циклически при одинаковых условиях на одном и том же образце, то в характере последовательных кривых кристаллизации наблюдаются закономерные изменения. Кривые кристаллизации, снятые в последовательных циклах плавление — кристаллизация при постоянной скорости охлаждения образцов, представлены на рис. 1. Видно, что исходный образец дает кривую кристаллизации с двумя пиками. При увеличении числа циклов плавление — кристаллизация интенсивность высокотемпературного пика постепенно уменьшается, и он переходит в низкотемпературный пик. После определенного числа циклов кривые кристаллизации в дальнейшем не меняются.

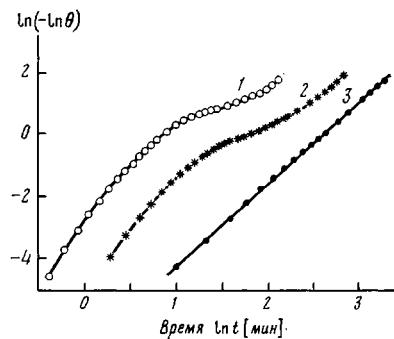


Рис. 3. Обработка изотерм кристаллизации образцов, расплавленных при $T_p=463$ (1), 483 (2), 513 К (3), $T_{kp}=400$ К, по уравнению Аврами

Подобные изменения в характере кривых неизотермической кристаллизации наблюдаются и при систематическом увеличении температуры. Проводя расплавление при температурах, близких к точке плавления, получают кривые кристаллизации с двумя пиками. При увеличении T_p высокотемпературный пик этих кривых постепенно уменьшается и переходит в низкотемпературный.

При исследовании кинетики изотермической кристаллизации также наблюдали, что скорость кристаллизации и характер изотерм кристаллизации сильно меняются в зависимости от условий плавления ($T_p t_p$, количества циклов последовательных плавлений). Кроме того, может наблюдаться и двойная кристаллизация. На рис. 2 показано влияние количества циклов плавления на характер изотерм кристаллизации в том случае, когда плавление проводилось при относительно низкой T_p . Скорость кристал-

лизации монотонно уменьшается при увеличении числа циклов, и двойная кристаллизация становится все менее выраженной.

Подобное влияние оказывает и увеличение T_p . При мягких условиях расплавления скорость кристаллизации велика. При увеличении T_p скорость кристаллизации уменьшается, и на изотерме кристаллизации появляются два размытых пика. При достаточно высоких T_{pl} снова наблюдается кривая кристаллизации с одним максимумом.

Изотермы кристаллизации обрабатывали с помощью уравнения Аврами

$$\theta = 1 - X = \exp(-kt^n),$$

где k — постоянная скорости кристаллизации; n — показатель уравнения Аврами; X — закристаллизованная доля образца; θ — незакристаллизованная доля образца, которая определяется из полной теплоты кристаллизации ΔH_∞ и измеренной за время t теплоты кристаллизации ΔH_t : $\theta = (\Delta H_\infty - \Delta H_t) / \Delta H_\infty$.

При обработке результатов по уравнению Аврами в координатах $\ln(-\ln \theta)$ и $\ln t$ изотермы кристаллизации образцов, расплавленных при мягких условиях, не спрямляются. Однако при $T > 503$ К эта аномалия исчезает (рис. 3).

В связи с воспроизводимостью эффекта двойной кристаллизации необходимо отметить, что получаемые количественные характеристики сильно менялись в зависимости от места отбора образца, хотя вышеописанный эффект наблюдали во всех случаях. Отсутствие количественной воспроизводимости вызывает некоторые трудности в выяснении причин двойной кристаллизации. Склонность к двойной кристаллизации была наиболее выраженной для образцов, вырезанных из середины гранул, а именно из слоев, расположенных вблизи полостей, образующихся при охлаждении.

Дальнейшие измерения проводили с целью выяснения причины «двойной кристаллизации». Сначала изучали, может ли термическое разложение, происходящее во время плавления, вызывать изменение в характере кристаллизации в зависимости от условий расплавления. Согласно термогравиметрическим измерениям, проведенным в атмосфере азота обычной чистоты, разложение примененных образцов в ПП начинается выше 550 К при скорости нагревания 5 град/мин (потеря веса при 560 К 1%, а при 604 К — 10%). Вследствие того, что калориметрические измерения (плавление, кристаллизация) проводили в атмосфере азота высокой чистоты, термической деградацией в исследованном диапазоне температур можно пренебречь. Отметим, что если бы деградация играла роль в двойной кристаллизации, то этот эффект должен был бы проявиться наиболее выраженно в диапазоне высоких температур T_p . Однако, согласно нашим измерениям, наибольшее изменение в характере кристаллизации полимера в зависимости от T_p наблюдается при значениях T_p , близких к точке плавления (455–473 К).

Следующей задачей было выяснение взаимосвязи двойной кристаллизации с полиморфным характером ПП. Иными словами, можно ли приписывать два пика к раздельной кристаллизации α - и β -модификаций, так как известно [17], что α - и β -модификации могут образоваться совместно в некотором интервале температур кристаллизации.

Сравнение кривых плавления, представленных на рис. 1, показало, что температура пиков на кривых плавления и интервал плавления смешаются в область более низких температур при увеличении числа циклов. По характеру кривых плавления образцов, кристаллизованных в более низком интервале температур, можно установить, что их склонность к рекристаллизации значительнее. Пик, свидетельствующий о плавлении β -модификации, на кривых плавления не появляется. Подобный вывод может быть сделан на основе анализа кривых плавления образцов, полученных при изотермических условиях. При изотермической кристаллизации образуется в основном α -модификация. Небольшой пик, появляю-

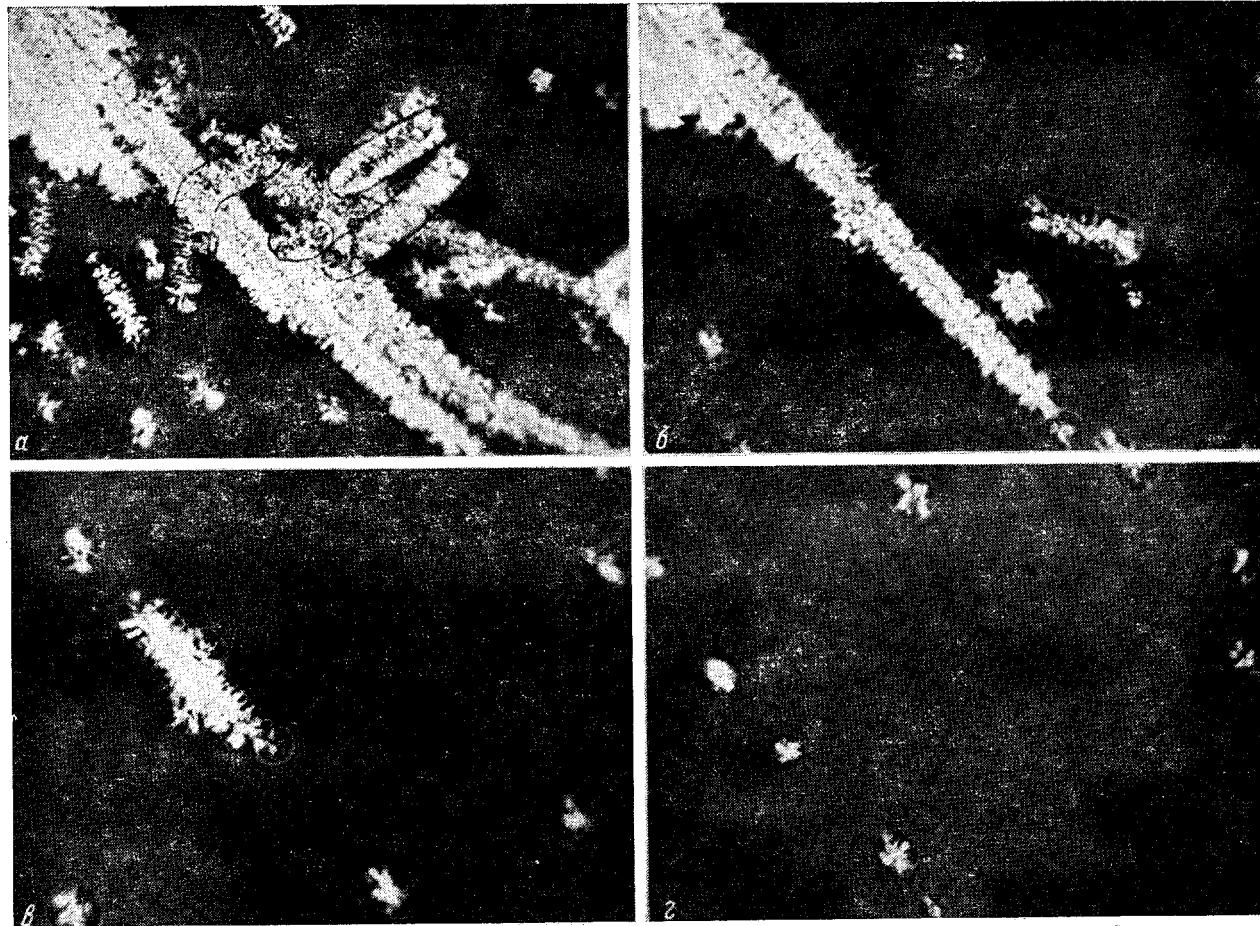


Рис. 4. Поляризационно-оптические фотографии образцов, закристаллизованных изотермически ($T_{kp}=410$ K) после нагревания до $T_p=450$ (a), 455 (б), 460 (c) и 470 K (d). $\times 120$

щийся при ~ 423 К и свидетельствующий о присутствии β -модификации (ее содержание составляет 2–6 %), накладывается на кривую плавления α -модификации и меняется лишь незначительно в последовательных циклах. Поэтому образование β -модификации не может объяснить явление двойной кристаллизации.

Причину двойной кристаллизации удалось однозначно объяснить на основе результатов поляризационно-оптических исследований кристаллизации. При кристаллизации тонких срезов, взятых из гранул коммерческого ПП, было обнаружено, что в образцах, нагретых до температур, не намного превышающих точку плавления, плотность зародышей чрезвычайно высока. В этих условиях происходят одновременно сферолитная кристаллизация и так называемая «цилиндритная кристаллизация» [18] (с образованием цилиндритов), начинающаяся на линейных зародышах.

Линейные зародыши представляют собой пучок ориентированных полимерных цепей, образовавшийся в результате механических воздействий (сдвигающих и растягивающих усилий), возникающих во время переработки (в данном случае, экструзии) [19]. Согласно нашим наблюдениям, эти линейные зародыши обладают определенной стабильностью в расплаве.

На основании поляризационно-оптических измерений при изучении хода кристаллизации в зависимости от T_p было установлено, что плотность зародышей обычно уменьшается при увеличении T_p и, следовательно, уменьшается и количество образующихся цилиндритов и сферолитов (рис. 4). Линейные зародыши практически стабильны, если $T_p < T_{kp} + 15$ К, поэтому при одинаковых условиях кристаллизации оригинальная цилиндритно-сферолитная структура регенерируется и после многократных плавлений. При дальнейшем увеличении T_p линейные зародыши постепенно распадаются. Они исчезают уже после плавления, если $T_p > 473$ К, и цилиндритная кристаллизация переходит в сферолитную при одновременном уменьшении плотности зародышей. Заслуживает внимания тот факт, что при сферолитной кристаллизации ($T_p > 473$ К) число сферолитных зародышей обычно больше на тех местах образца, где были расположены цилиндриты. Сферолиты располагаются по линиям, напоминающим первоначальную цилиндритную структуру. В диапазоне сферолитной кристаллизации ($T_p > 493$ К) наблюдается также дальнейшее уменьшение плотности зародышей при увеличении T_p . Надо также отметить, что при совместной сферолитной и цилиндритной кристаллизации на линейных зародышах процесс начинается при более высокой температуре, и цилиндриты появляются раньше, чем сферолиты. При изотермической кристаллизации (если T_{kp} низкая) кристаллизация на линейных зародышах начинается уже во время охлаждения перед тем, как достигается T_{kp} .

Следовательно, двойная кристаллизация и другие аномалии могут быть приписаны линейным зародышам, образовавшимся в результате механических воздействий. Эти линейные зародыши частично стабильны в расплаве, но распадаются в зависимости от условий расплавления. Таким образом, механическая и термическая предыстории приводят к явлению эффекту памяти при кристаллизации.

Характеристики кристаллизации и плавления ПП. Для определения кинетических показателей кристаллизации и характеристик плавления ПП с учетом вышеописанных экспериментальных результатов необходимо

Таблица 1
Характерные данные, полученные при изотермической кристаллизации
($T_p = 553$ К, $t_p = 5$ мин)

T_{kp} , К	n	k	$\tau_{1/2}$, мин	$k(\tau_{1/2})$
395,0	2,9	$1,76 \cdot 10^{-2}$	3,48	$1,83 \cdot 10^{-2}$
397,5	2,6	$4,27 \cdot 10^{-3}$	7,02	$4,36 \cdot 10^{-3}$
400,0	2,7	$7,75 \cdot 10^{-4}$	12,32	$7,87 \cdot 10^{-4}$
402,5	2,7	$1,705 \cdot 10^{-4}$	20,95	$1,76 \cdot 10^{-4}$
405,0	2,7	$2,730 \cdot 10^{-5}$	46,00	$2,72 \cdot 10^{-5}$

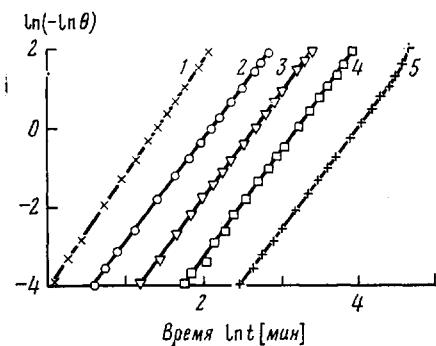


Рис. 5

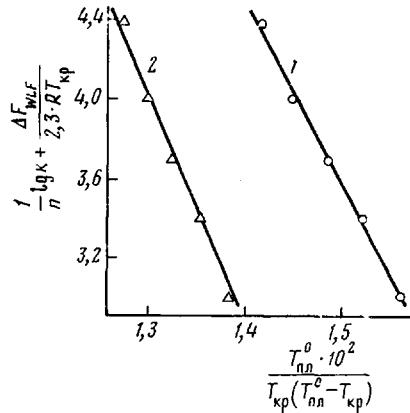


Рис. 6

Рис. 5. Обработка изотерм кристаллизации, полученных при $T_{\text{кр}}=395$ (1), 397,5 (2), 400 (3), 402,5 (4) и 405 К (5) с помощью уравнения Аврами для образца ПП, расплавленного при 513 К

Рис. 6. Температурная зависимость скорости кристаллизации, полученная путем обработки экспериментальных данных по уравнению (1) для $T_{\text{пл}}=481$ (1) или 493 К (2)

использовать образцы, в которых мешающее влияние механической предыстории устранено, а термическая предыстория образцов одинакова.

На основе поляризационно-оптических наблюдений установлено, что роль механической предыстории исключается под действием жестких условий термообработки ($T_p > 503$ К) вследствие полного распадения линейных зародышей. Кинетика неизотермической и изотермической кристаллизации, а также влияние условий кристаллизации на плавление были детально изучены на образцах, приготовленных с учетом этого эффекта ($T_p=513$ К).

На рис. 5 показаны изотермы кристаллизации, полученные при различных температурах кристаллизации. Значения постоянной скорости кристаллизации k и показателя Аврами n приведены в табл. 1. Период полукристаллизации $\tau_{1/2}$ и рассчитанная из него постоянная скорости кристаллизации $k(\tau_{1/2})$ также приведены в табл. 1. Температурная зависимость скорости кристаллизации описывалась уравнением, приведенным в работе [20]

$$\frac{1}{n} \lg k + \frac{\Delta F_{WLF}}{2,303 RT_{\text{кр}}} = A_n - \frac{k_g T_{\text{пл}}}{2,303 T_{\text{кр}} \Delta T}, \quad (1)$$

где $T_{\text{пл}}^0$ – равновесная точка плавления; $\Delta T = T_{\text{пл}}^0 - T_{\text{кр}}$ – переохлаждение; A_n – постоянная, характеризующая число гетерогенных зародышей и скорость роста зародышей; величина ΔF_{WLF} в этом уравнении является энергией активации для процессов переноса; эта энергия активации (в кДж/моль), согласно Гоффману и Уиксу [21], может быть определена следующим уравнением:

$$\Delta F_{WLF} = \frac{17,22 \cdot 10^3 T_{\text{кр}}}{51,6 + (T_{\text{кр}} - T_c)},$$

где T_c – температура стеклования.

Значение k_g в уравнении (1) определяется следующим выражением:

$$k_g = \frac{4 b_0 \sigma \sigma_e}{K \Delta H_{\text{пл}}},$$

где σ , σ_e – свободная энергия поверхностей кристалла, параллельной и перпендикулярной осям макромолекул соответственно; $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавления, отнесенная к единице объема; b_0 – толщина поверхностного

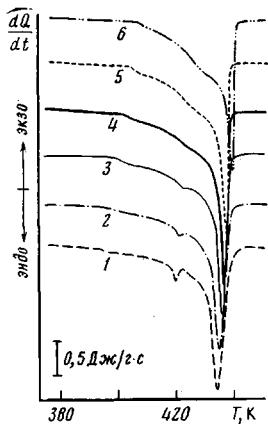


Рис. 7

Рис. 7. Влияние $T_{\text{кр}}$ на кривые плавления, $T_{\text{кр}}=392,5$ (1), 395 (2), 397,5 (3), 400 (4), 402,5 (5), 405 К (6)

Рис. 8. Влияние скорости охлаждения на характер кривых плавления ($V_h=10$ град./мин). $V_o=2,5$ (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 40 град/мин (5)

Рис. 9. Влияние скорости нагревания V_h на характер кривых плавления образцов, охлажденных с большой скоростью ($V_o=40$ град/мин). $V_h=2,5$ (1), 5 (2), 10 град/мин (3)

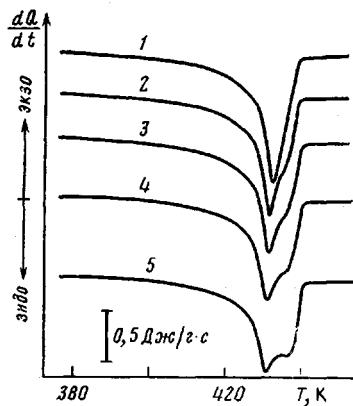


Рис. 8

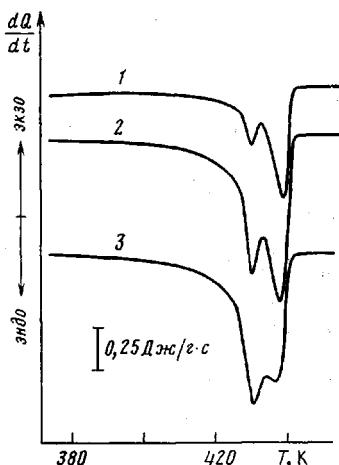


Рис. 9

зародыша, определяемая параметрами кристаллической решетки; K – постоянная Больцмана.

Литературные данные относительно значений $T_{\text{пл}}$ для ПП сильно различаются [22]; в расчетах использовали значения $T_{\text{пл}}=493$ [15] и 481 К [23]. Другие параметры: $T_c=265$ К [24], $\Delta H_{\text{пл}}=134$ Дж/см³ [25], $b_0=0,656$ нм [26].

Обработка экспериментальных данных по уравнению (1) представлена на рис. 6 для двух вышеупомянутых значений $T_{\text{пл}}$. По углу наклона прямых рассчитаны значения k_g : $k_g(493 \text{ K})=2846$ и $k_g(481 \text{ K})=2109$ К. По k_g определяют значения для $\sigma_e=2,1 \cdot 10^{-3}$ и $1,44 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² соответственно. На основе приближения, предложенного Гоффманом [21], $\sigma_e=-8,79 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², получаем $\sigma_e(493)=0,229$ или $\sigma_e(481)=0,164$ Дж/м². Эти величины намного превышают опубликованные в литературе значения [20]. Это можно объяснить двумя причинами. Во-первых, тем, что в работе [20] в расчетах принимали заниженное значение $T_{\text{пл}}$, равное 449 и 458 К. Такие значения для температуры плавления получили в нашей лаборатории экспериментально на термообработанных образцах. Экстраполяционные методы [27] определения $T_{\text{пл}}$ дают значения, превышающие 470 К. Эти факты свидетельствуют о заниженности значений $T_{\text{пл}}$, принятых в работе [20]. Если исходить из первичных данных, сообщенных в работе [20], и проводить расчеты с учетом $T_{\text{пл}}=493$ К, получается $\sigma_e=1,51 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², т. е. свободная энергия оказывается близкой к значениям, полученным нами. Другая причина различий литературных и полученных значений, вероятно, объясняется создаваемыми нами более

жесткими условиями плавления, которые экспериментально себя оправдали.

Кривые плавления образцов, полученных изотермической кристаллизацией, представлены на рис. 7. Диапазон плавления широк (плавление начинается выше примененной T_{kp}) и охватывает весь интервал $T_{pl} - T_{kp}$. Пик на кривой плавления, расположенный вблизи T_{pl} , выражен весьма резко.

Излом или небольшой пик, обнаруженный около 420 К, свидетельствует о присутствии β -модификации. При уменьшении T_{kp} этот пик становится более интенсивным и смещается в сторону более низких температур. В исследованном диапазоне температур T_{pl} возрастает с 438,5 до 441 К при увеличении T_{kp} , параллельно возрастает и степень кристалличности (от 66 до 72%). T_{pl} не может быть надежно определена экстраполяционным методом Гоффмана — Уикса [27] из-за относительно узкого температурного интервала кристаллизации.

В промышленной практике кристаллизация происходит обычно в неизотермических условиях при постоянно возрастающем переохлаждении. Калориметрическим методом можно изучать кристаллизацию при постоянных скоростях охлаждения и определять количественные показатели, дающие полезную информацию для практики.

Из кривых кристаллизации, записанных при различных скоростях охлаждения, были определены следующие величины: начальная $T_{kp\circ}$ и конечная $T_{kp\kappa}$ температуры кристаллизации, а, следовательно, диапазон кристаллизации ($\Delta T_{kp} = T_{kp\kappa} - T_{kp\circ}$, и температура максимальной скорости кристаллизации $T_{kp\max}$). По кривым плавления (рис. 8) определяли влияние скорости охлаждения на степень кристалличности X , температуру плавления T_{pl} и степень переохлаждения $\Delta T = T_{pl} - T_{kp}$. Эти характеристики приведены в табл. 2.

Форма кривой плавления («профиль плавления») также дает определенную информацию. Видно, что кривые плавления имеют два пика. Удвоение пика плавления выражено тем ярче, чем больше скорость охлаждения, т. е. чем ниже температурный интервал кристаллизации.

Один из пиков на кривых плавления появляется при 431—432 К, а другой при 436—437 К, что на 10 К выше пика плавления β -модификации. Это свидетельствует о том, что удвоение пика не может быть приписано отдельно плавлению α - и β -модификаций, а является результатом рекристаллизации α -модификации. Удвоение пика, вероятно, может быть приписано изменению типа сферолитов, наблюдаемому также и оптически. Согласно нашим поляризационно-оптическим наблюдениям, в соответствии с данными других авторов [15, 17], положительные и смешанные сферолиты, образовавшиеся при низкой температуре, превращаются в указанной температурной области в отрицательные сферолиты. О процессах рекристаллизации свидетельствует то обстоятельство, что профили кривых плавления зависят от скорости повышения температуры образцов (рис. 9).

Таблица 2

Параметры кристаллизации и плавления при различных скоростях охлаждения V_o ($V_a = 10$ град/мин)

о. град/мин	$T_{kp\circ}$, К	$T_{kp\kappa}$, К	T_{kp} , К	ΔT_{kp} , К	T_p , К	T_{pl} , К	ΔH_{pl} , Дж/г	X , %
	кристаллизация				плавление			
2,5	398,5	390,5	385,5	41,5	433	440	106,3	72,6
5,0	395,5	387,5	381,5	44,5	432	440	104,6	71,4
10,0	392,0	384,0	375,0	48,0	432	440	101,7	69,4
20,0	387,0	378,0	368,0	53,0	432	441	97,9	66,9
40,0	380,5	369,0	350,0	59,5	431	440	97,9	66,9
					436			
					437			

ЛИТЕРАТУРА

1. Griffith J. H., Ranby B. G. J. Polymer Sci., 1959, v. 38, № 133, p. 107.
2. Marker L., Hay P. M., Tilley G. P., Early R. M., Svetting D. J. J. Polymer Sci., 1959, v. 38, № 133, p. 33.
3. Falkai B., Stuart H. A. Kolloid Z., 1959, v. 162, № 2, p. 138.
4. Falkai B. Makromolek. Chem., 1960, v. 41, p. 86.
5. Mayer J. Kunstoffe, 1960, B. 50, S. 565.
6. Parrini P., Corriari C. Makromolek. Chem., 1963, B. 62, S. 83.
7. Hoshino S., Meinecke M. E., Powers J., Stein R. S., Newman S. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 9, p. 3041.
8. Gordon M., Hillier H. Polymer, 1965, v. 6, p. 213.
9. Magill J. H. Polymer, 1962, v. 3, p. 35.
10. Binsbergen F. L., de Lange B. G. M., Polymer, 1970, v. 11, p. 309.
11. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 3, с. 403.
12. Johnsen U., Spilgies G. Kolloid-Z und Z. für Polymere, 1972, B. 250, № 11–12, S. 1174.
13. Pratt C. F., Hobbs S. J. Polymer, 1976, v. 17, p. 12.
14. Varga J., Menczel J., Solti A. J. Thermal Anal., 1981, v. 20, № 1, p. 23.
15. Samuels R. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 7, p. 1417.
16. Smit P. P. A. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1972, B. 250, № 1, S. 27.
17. Padden F. J., Keith H. D. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, № 10, p. 1479.
18. Каргин Б. А., Андрианова Г. П. Докл. АН СССР, 1962, т. 146, № 6, с. 1337.
19. Андрианова Г. П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974, с. 145.
20. Godovsky Yu. K., Slonimsky K. L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 6, p. 1053.
21. Hoffman J. D., Weeks J. J. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 8, p. 1723.
22. Wunderlich B. Macromolecular Physics, San Francisco—L: Acad. Press, 1980, v. 3.
23. Fatou J. G. Europ. Polymer J., 1971, v. 7, № 7, p. 1057.
24. Polymer Handbook./Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y.—L.—Sydney—Toronto: Intersci. Publ., 1975, p. 111.
25. Wilkinson R. W., Dole M. J. Polymer Sci., 1962, v. 58, № 166, p. 1089.
26. Suzuki T., Kovacs A. J. Polymer J., 1970, v. 1, № 1, p. 82.
27. Hoffman J. D., Weeks J. J. J. Res. Nat. Bur. Standards A, 1962, v. 66, № 1, p. 13.

Будапештский технический
университет, Венгрия

Поступила в редакцию
14.1.1983

CALORIMETRIC STUDY OF CRYSTALLIZATION AND MELTING OF POLYPROPYLENE

Varga J., Menczel J., Sholtay A.

Summary

The essential role of prehistory of samples in processes of crystallization and melting of PP granules is shown and the new example of the «memory effect» in the form of double crystallization is demonstrated. The influence of mechanical prehistory is related with the formation of linear nuclei having partial stability in the melt. On excluding the mechanical prehistory the quantitative characteristics of isothermal and nonisothermal crystallization coincide. The influence of conditions of crystallization on the character of melting of samples with the same thermal prehistory has been studied. The samples with non-equilibrium structure have two melting peaks due to recrystallization proceeding during melting.