

УДК 541.64:536.7

© 1991 г. В. М. Баановский, А. М. Таара, А. А. Хомик,  
В. Я. Булгаков, В. Н. Кестельман

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ПЛАВЛЕНИЯ  
И КИНЕТИКИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА  
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ**

Методом объемной дилатометрии под давлением исследована зависимость температуры и энталпии плавления, скорости кристаллизации и энергетических параметров зародышеобразования полипропилена от гидростатического давления при кристаллизации из расплава. Обнаружено скачкообразное уменьшение свободной поверхностной энергии торцевых граней зародышей кристаллизации при понижении давления от 30 до 20 МПа, что приводит к значительному увеличению скорости кристаллизации полимера из расплава. Наблюданное явление обусловлено переходом макромолекул из складчатой в более выпрямленную конформацию в кристалле (топоморфизм).

Полипропилен относится к числу полимеров, которые приобрели широкое распространение в народном хозяйстве. Несмотря на то что промышленная переработка ПП в изделия производится в основном прессованием или литьем под давлением, в литературе нет научных обоснований выбора параметров переработки. Особенно это касается давления прессования  $p_{\text{пр}}$ , в связи с чем проведено исследование термодинамики плавления и кинетики изотермической кристаллизации ПП в диапазоне давлений 10–40 МПа.

Исследовали промышленный ПП марки 06П10/040. Цилиндрические образцы для исследований ( $h=8 \cdot 10^{-3}$  м,  $d=6 \cdot 10^{-3}$  м) прессовали при 473 К и давлении 20 МПа из гранулированного немодифицированного ПП. Исследования проводили на установке, описанной ранее [1], и усовершенствованной пами. Измерение удельного объема в ходе ступенчатого нагревания и исследование кинетики изотермической кристаллизации осуществляли методом объемной дилатометрии по методике [2].

Первичные результаты исследований представлены на рис. 1. Используя семейство изобар нагревания, рассчитан ряд параметров, которые представлены в табл. 1. Как видно, температура плавления ПП линейно зависит от давления. Величина производной  $dT_{\text{пл}}/dp$  равна 0,5 К/МПа. По формуле

$$\chi = (v_a - v)/(v_a - v_k)$$

Таблица 1

**Значения некоторых параметров, полученные на основании изобар нагревания**

| $p$ , МПа | $T_{\text{пл}}$ , К | Удельный объем расплава $\Delta v_{\text{пл}}^* \cdot 10^6$ , $\text{м}^3/\text{кг}$ | $\Delta v_{\text{пл}}^* \cdot 10^6$ |     | $\frac{dT_{\text{пл}}}{dp}$ , К/МПа | $\Delta H_{\text{пл}}$ , кДж/кг |
|-----------|---------------------|--|-------------------------------------|-----|-------------------------------------|---------------------------------|
|           |                     |  | $\text{м}^3/\text{кг}$              |     |                                     |                                 |
| 0,1       | 439                 | 1300   | 105                                 | 166 | —                                   | 146                             |
| 10        | 444                 | 1280   | 105                                 | 166 | 0,5                                 | 147                             |
| 20        | 449                 | 1263   | 105                                 | 166 | 0,5                                 | 149                             |
| 30        | 454                 | 1240   | 105                                 | 166 | 0,5                                 | 152                             |
| 40        | 459                 | 1229   | 102                                 | 161 | 0,5                                 | 149                             |

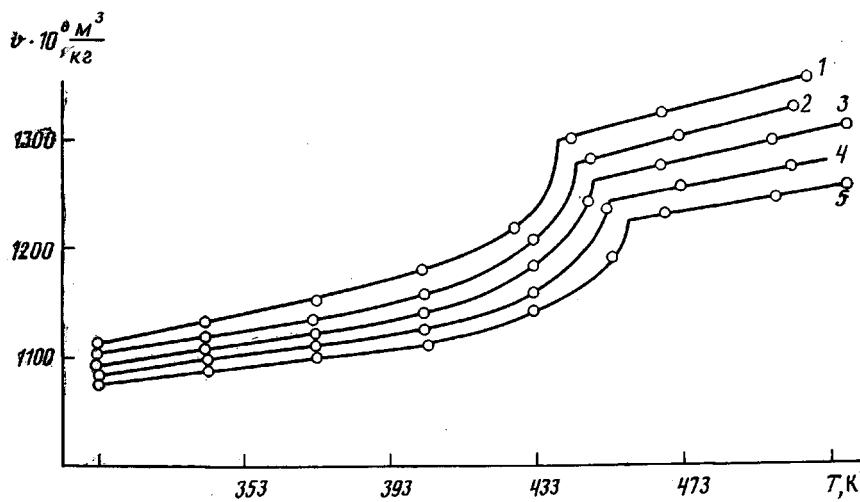


Рис. 1

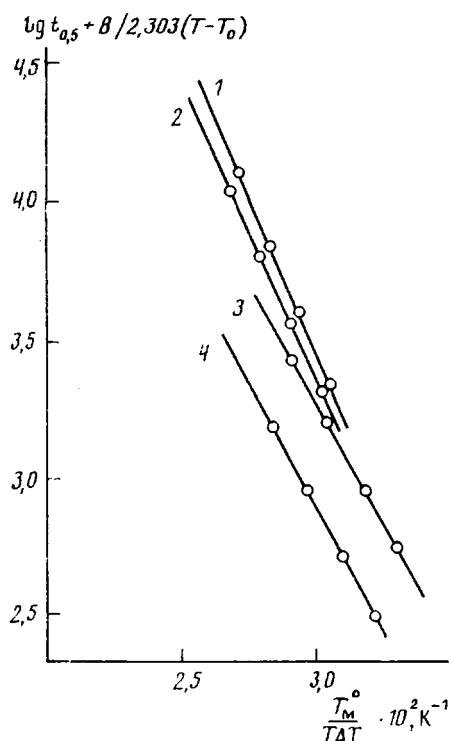


Рис. 1. Изобары нагревания ПП при давлении 0,1 (1), 10 (2); 20 (3), 30 (4) и 40 МПа (5)

Рис. 2. Изобары кристаллизации ПП при давлениях 40 (1), 30 (2), 20 (3) и 10 МПа (4)

Рис. 2

( $v_a$ ,  $v_k$ ,  $v$  — удельные объемы аморфного, кристаллического и исследуемого образца полимера), рассчитана степень кристалличности ПП  $\chi$ , которая оказалась равной 63 %. (Значение  $v_a = 1175 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/кг получено из экспериментальных изобар,  $v_k = 1,058 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/кг [3],  $v = 1101 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/кг — определено методом гидростатического взвешивания.) Используя соотношение  $\Delta v_{пл} = \Delta v_{пл} / \chi$ , получено значение скачка удельного объема  $\Delta v_{пл}^*$  при плавлении кристаллического образца, которое достаточно хорошо согласуется с литературными данными [3, 4].

Значения энталпии плавления кристаллического образца  $\Delta H_{пл}$  и ее зависимость от давления рассчитывали по методике, описанной в работе [2].

Изучение кинетики изотермической кристаллизации ПП проведено также при давлениях 10, 20, 30, 40 МПа.

Таблица 2

**Значения скачка удельного объема при кристаллизации ПП  
для различных давлений и степени переохлаждения**

| $\Delta T, K$ | $\Delta v_k \cdot 10^6 (m^3/kg)$ при $p, MPa$ |     |     |     |  |
|---------------|---|-----|-----|-----|--|
|               | 10  | 20  | 30  | 40  |  |
| 36            | 106   | 107 | 100 | 100 |  |
| 38            | 106   | 107 | 100 | 100 |  |
| 40            | 106   | 107 | 100 | 100 |  |
| 42            | 106   | 107 | 100 | 100 |  |

На основании экспериментальных данных измерен скачок удельного объема при кристаллизации ПП для различных давлений ( $\Delta v_k$ ). Как видно из табл. 2, его величина для 10 и 20 МПа на 6–7% выше, чем для более высоких давлений. Это свидетельствует о том, что при данных давлениях реализуются оптимальные условия для образования кристаллической структуры в ПП. Интересно также отметить, что значения  $\Delta v_{pl}$  и  $\Delta v_k$  очень близки по величине, а значения  $\Delta v_k$  для различных  $\Delta T$  при одном и том же значении давления совпадают (табл. 1 и 2). Последнее указывает на отсутствие каких-либо факторов, которые могли бы внести заметную погрешность в экспериментальные данные.

Исследования кинетики изотермической кристаллизации при различных  $p$ , проведены для одинаковой степени переохлаждения расплава полимера  $\Delta T = T_{pl} - T$ , где  $T_{pl}$  – температура плавления при данном давлении,  $T$  – температура кристаллизации. Это позволяет провести сравнительный анализ скорости кристаллизации –  $v_{kp}$  ПП для различных давлений. В качестве константы  $v_{kp}$  ПП принимали параметр  $t_{0,5}$  – полуperiод кристаллизации полимера. Первичная обработка экспериментальных данных приведена в координатах уравнения Колмогорова – Аврами

$$\alpha = I - e^{-kt^n},$$

где  $\alpha$  – степень превращения вещества к моменту времени  $t$ ,  $k$  – константа скорости,  $n$  – константа, характеризующая тип растущих структур.

Значение  $n$ , полученное из наклона прямых, составляет ~3 для давлений 10 и 20 МПа и 2 для 30 и 40 МПа. Согласно формальной теории кристаллизации [5], первое значение указывает на рост в полимере сферолитов из атермических зародышей, что согласуется с литературными данными [5, 6]. Судя по второму значению  $n$ , при давлении 30 и 40 МПа происходит образование плоских структур, т. е. давление кристаллизации 30 МПа и выше подавляет рост объемных структур.

С теоретической и практической точек зрения интерес представляет зависимость скорости кристаллизации ПП от давления. Как видно из табл. 3, повышение давления до 20 МПа приводит к сравнительно незначительному увеличению параметра  $t_{0,5}$ , что особенно заметно для больших значений  $\Delta T$ . Однако, начиная с  $p=30$  МПа, происходит резкое замедление  $v_{kp}$  ПП.

В работах [2, 7] изучено влияние давления на  $v_{kp}$  фторопластов. Показано, что с повышением давления до 70 МПа значение  $t_{0,5}$  практически

Таблица 3

**Значение полуperiода кристаллизации для различных давлений  
и степени переохлаждения**

| $p, MPa$ | $t_{0,5}$ (мин) при $T, K$ |      |      |      |      |      |
|----------|----------------------------|------|------|------|------|------|
|          | 34,5                       | 36,0 | 38,0 | 40,0 | 42,0 | 44,0 |
| 10       | 60                         | 40   | 24   | 16   | 2    | 2    |
| 20       | 72                         | 46   | 30   | 20   | 2    | —    |
| 30       | 120                        | 78   | 46   | 30   | 19   | 12   |
| 40       | 243                        | 165  | 105  | 61   | 38   | 27   |

не изменяется для полихлортрифтогорэтилена (ПХТФЭ) и поливинилфторида. Сравнительно незначительное увеличение  $t_{0,5}$  наблюдается лишь для поливинилиденфторида максимальной ММ. Столь значительное различие во влиянии давления на  $v_{kp}$  указанных полимеров можно объяснить, вероятней всего, на основании их молекулярного строения. В отличие от фторопластов элементарное звено ПП имеет массивную боковую группу  $\text{CH}_3$ . Давление свыше 20 МПа затрудняет перенос звеньев на растущую грань кристалла и «встраивание» их в кристаллическую решетку.

Интерес вызывает интервал давлений 20–30 МПа. При исследовании ПХТФЭ [2] было обнаружено резкое увеличение  $v_{kp}$  при повышении давления от 30 до 42 МПа, что объясняено явлением топоморфизма (частичное разворачивание макромолекул под действием давления, образование более «высокой» складки). Подобное, судя по всему, имеет место и в случае с ПП, но уже при уменьшении давления от 30 до 20 МПа.

Данные по температурной зависимости скорости кристаллизации ПП обрабатывались согласно биэкспоненциальному уравнению [5, 8], которое для данных исследований можно представить в виде [2]

$$1/t_{0,5} = G_0 \exp[B/(T-T_0)] \exp\left[-\frac{C b_0 \sigma_1 \sigma_2 T_{pl}^0}{\Delta H_{pl} k T \Delta T}\right],$$

где  $G_0$  — предэкспоненциальный множитель;  $B$  и  $T_0$  — параметры уравнения Фогеля — Таммона (в расчетах принимали  $B=1800$  К [9],  $T_0=206$  К [9]);  $C$  — безразмерный коэффициент, для ПП равный четырем [8];  $T_{pl}^0$  — равновесная температура плавления;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — межфазная поверхностная энергия соответственно боковых и торцевых граней зародыша кристаллизации;  $b_0=6,38 \cdot 10^{-10}$  м [4] — «толщина» цепи. Значения  $dB/dp=18$  К/МПа и  $dT_0/dp=-25 \cdot 10^{-2}$  К/МПа рассчитаны по методикам, применяемым ранее [2];  $dT_{pl}^0/dp=dT_{pl}/dp$ .

Как видно из рис. 2, экспериментальные данные, представленные в координатах  $-\lg t_{0,5} + B/2,303(T-T_0) - [T_{pl}^0/T \Delta T]$ , при всех давлениях удовлетворительно аппроксимируются прямыми, значения наклона которых  $W=4b_0\sigma_1\sigma_2/2,303\Delta H_{pl}k$  представлены в табл. 4. Так же находятся рассчитанные значения параметров  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , а также равновесной температуры плавления  $T_{pl}^0$ , полученной при спрямлении изobar кристаллизации. Значения  $\sigma_1$  рассчитывали на основании стандартного соотношения  $\sigma_1=0,1b_0\Delta H_{pl}$  [10], которое предполагает примерное постоянство  $\sigma_1$  с увеличением  $p$ , благодаря такой же зависимости  $\Delta H_{pl}$  от давления. Как видно из табл. 4, при понижении  $p$  от 30 до 20 МПа происходит резкое уменьшение энергетического барьера зародышеобразования  $W$ , а следовательно, и торцевой поверхностной энергии  $\sigma_2$ . Вспомним, что именно в этой области давлений происходит увеличение значений  $\Delta v_k$  и скачкообразно изменяется параметр  $h$ . Кроме того,  $T_{pl}$  образцов, полученных при давлении 10, 20 и 40 МПа, соответственно равны: 448,5, 448,5 и 445,5 К.

Таблица 4

Энергетические параметры зародышеобразования

| $p$ , МПа | $T_{pl}$ , К | $W \cdot 10^{-2}$ , К | $\sigma^{**} \cdot 10^3$ | $\sigma_1^{**} \cdot 10^3$ |
|-----------|--------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|
|           |              |                       | Дж/м <sup>2</sup>        | Дж/м <sup>2</sup>          |
| 0,1       | 466          | —                     | —                        | —                          |
| 10        | 471          | 1,80                  | 8,5                      | 35                         |
| 20        | 476          | 1,80                  | 8,7                      | 35                         |
| 30        | 481          | 2,27                  | 8,7                      | 44                         |
| 40        | 486          | 2,33                  | 8,7                      | 45                         |

\* Определено с погрешностью 3–5 К.

\*\* Определено с погрешностью  $(1-1,5) \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>.

Перечисленные экспериментальные данные указывают на изменение механизма кристаллизации ПП при понижении давления от 30 до 20 МПа, что можно объяснить явлением топоморфизма [2].

#### Список литературы

1. Привалко В. П., Демченко С. С., Бесклубенко Ю. Д., Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1763.
2. Привалко В. П., Тарара А. М., Безрук Л. И., Веселов О. И., Кораб Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 574.
3. Wang I. S., Porter R. S., Knox J. R. // Polymer J. 1978. № 6. Р. 619.
4. Kockott D. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1964. В. 198. № 1/2. S. 17.
5. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М., 1979. С. 574.
6. Falkoi B. V. // Makromolek. Chem. 1960. В. 41. S. 86.
7. Тарара А. М. Автореф. дис. ...канд. физ.-мат. наук. Одесса: Одес. гос. ун-т, 1984.
8. Hoffman J. D., Davis J. T., Lauritzen I. I., jr. // Treatise on Solid State Chemistry. V. 3./Ed. by Hannay N. B. N. Y., 1976. Р. 497.
9. Фридман М. Л., Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Панадий О. М. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 10. С. 2462.
10. Lauritzen Y. I., Jr., Hoffman J. D. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 12. Р. 4340.

Киевский государственный  
педагогический институт  
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
24.02.90

V. M. Baranovskii, A. M. Tarara, A. A. Khomik, V. Ya. Bulgakov,  
V. N. Kestel'man

#### THERMODYNAMICS OF MELTING AND KINETICS OF ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE AT ELEVATED PRESSURES

#### S u m m a r y

The dependence of temperature and enthalpy of melting, the rate of crystallization and energetic parameters of nuclei formation of polypropylene on the hydrostatic pressure for crystallization from the melt has been studied by the volume dilatometry under pressure method. The jump-like decrease of the free surface energy of the end faces of crystallization nuclei when decreasing of pressure from 30 to 20 MPa is observed resulting in essential increase of the rate of crystallization of a polymer from the melt. This phenomenon is related with the transition of macromolecules from the folded to more straightened conformation in a crystal (topomorphism).