

УДК 541.64:532.78

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ

© 2001 г. Л. С. Шибряева\*, Ю. Ю. Ашменевич\*, С. И. Владимирова\*\*,  
И. Ю. Горбунова\*\*, М. Л. Кербер\*\*, А. А. Попов\*

\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 04.05.2000 г.  
Принята в печать 23.05.2000 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии изучено влияние сложноэфирных модификаторов, имеющих различную совместимость с ПП, на кристаллизацию и структуру ПП. Процесс кристаллизации описывается уравнением Аврами. Показано, что добавки оказывают существенное влияние на скорость, а также на энергетические параметры кристаллизации.

### ВВЕДЕНИЕ

Модификацию крупнотоннажных полимеров широко применяют для получения материалов с заданными свойствами [1, 2]. В основу метода модификации полимеров малыми добавками олигомеров легли представления о существенном влиянии надмолекулярной структуры, а также условий протекания релаксационных процессов на свойства полимеров. При этом наблюдается комплексное воздействие добавок на структуру и свойства полимеров [3].

При введении малого количества модификаторов повышаются физико-механические свойства материала [4, 5], увеличивается долговечность, повышается работоспособность изделий из пластмасс. Кроме того, понижение вязкости за счет модификации улучшает перерабатываемость материалов на стадии формования изделий, увеличивает производительность и уменьшает износ оборудования. Свойства модифицированных полимерных материалов во многом определяются совместимостью и характером распределения их компонентов.

Механизм действия модификаторов на свойства кристаллизующихся полимеров до сих пор не ясен. В связи с этим представляется интересным исследовать влияние сложноэфирных модифика-

торов различного химического строения, имеющих различную совместимость с ПП, на его структуру и свойства.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

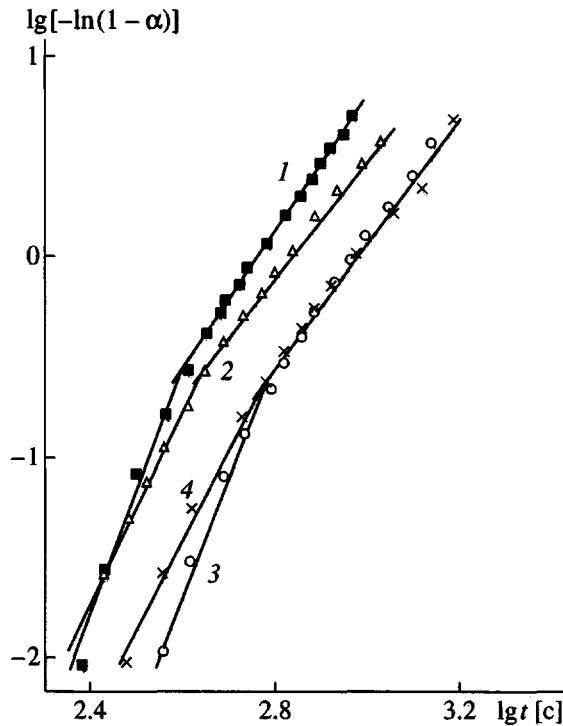
Исследования проводили на ПП марки 01003 (ТУ 2211-015-00203521-95), товарное наименование – каплен.

В качестве модификаторов использовали дигидриловый эфир полипропиленгликольадипината (ППА-4), ди-2-этилгексиловый эфир себациновой кислоты (ДОС), ди-*n*-алкиловый эфир ортофталевой кислоты и спиртовых фракций C<sub>7</sub>–C<sub>9</sub> (ДАФ).

Введение добавок осуществляли путем их смешения с порошкообразным полимером в лабораторном одношиниковом экструдере.

Образцы для испытаний готовили методом прессования.

Изучение релаксационных процессов проводили на крутильном маятнике МК-3 методом свободно-затухающих колебаний с определением тангенса угла механических потерь и динамического модуля упругости.



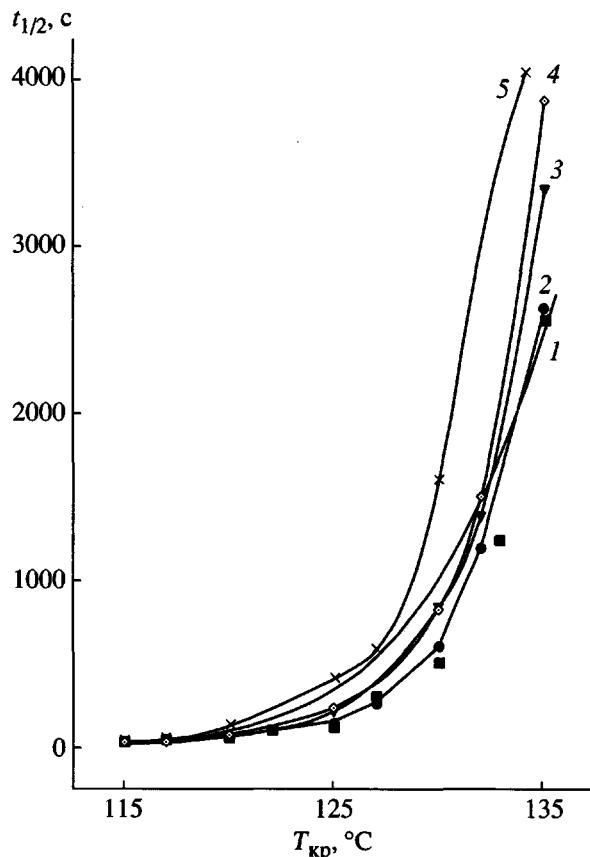
**Рис. 1.** Кривые изотермической кристаллизации при 130°C в координатах уравнения Аврами для композиций на основе ПП. Здесь и на рис. 3 и 4: 1 – ПП, 2 – ПП + 1 % ППА-4, 3 – ПП + 5 % ДАФ, 4 – ПП + 10 % ДОС.

ИК-спектры записывали на приборе "Specord IR-71", охватывающем диапазон волновых чисел от 600 до 6500  $\text{cm}^{-1}$ .

Теплофизические параметры образцов ПП, модифицированного добавками, определяли методом ДСК, на микрокалориметре ДСМ-2М. Для получения изотерм кристаллизации образец нагревали до 200°C, выдерживали 10 мин при этой температуре и охлаждали со скоростью 64 град/мин до температуры кристаллизации. Из изотерм кристаллизации рассчитывали период полукристаллизации  $t_{1/2}$  и по зависимости  $\lg[t] = f(-\lg[-\ln(1 - \alpha)])$  вычислена значение константы  $n$  уравнения Аврами, где  $\alpha$  – степень кристалличности.

Реологические исследования проводили методом капиллярной вискозиметрии в интервале 180–230°C на приборе МВ-2.

Совместимость полипропилена с модификаторами была определена ранее при помощи интерференционного микрометода оптического клина [6]. Было показано, что ДАФ и ДОС ограниченно совместимы с ПП при 25°C и имеют ВКТС, рав-



**Рис. 2.** Зависимость полуperiода кристаллизации от температуры кристаллизации для композиций на основе ПП. Здесь и на рис. 5–7: 1 – немодифицированный ПП, 2 – ПП + 1 % ППА-4, 3 – ПП + 5 % ДАФ, 4 – ПП + 10 % ДАФ, 5 – ПП + 5 % ДОС.

ную соответственно 165 и 145°C. ППА-4 практически несовместим с ПП в интервале 25–200°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изотермы кристаллизации чистого и модифицированного ПП в координатах уравнения Аврами. Влияние добавок более четко выражено при высоких температурах кристаллизации  $T_{\text{kr}}$ , поэтому исследования проводили при небольших степенях переохлаждения.

На рис. 2 приведена зависимость полуperiода кристаллизации исследуемых композиций от температуры. Как видно, при низких температурах кристаллизации добавки практически не влияют на ее скорость. Повышение температуры приводит к уменьшению скорости кристаллизации. Это проявляется особенно заметно при увеличении

**Таблица 1.** Параметры изотермической кристаллизации чистого и модифицированного ПП

Образец	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$n$	$k$	$\tau_{1/2}, \text{с}$
ПП	115	162	47.4	4.0	$2.3 \times 10^{-7}$	42
	120	163	43.4	3.7	$1.4 \times 10^{-7}$	63
	125	165	40.0	3.3	$9.1 \times 10^{-8}$	122
	130	167	36.8	4.6	$2.5 \times 10^{-13}$	506
	135	170	35.0	4.0	$1.6 \times 10^{-14}$	2572
ПП + 1% ППА-4	115	161	46.0	3.8	$7.9 \times 10^{-7}$	37
	120	162	42.0	3.8	$6.3 \times 10^{-8}$	71
	125	164	38.8	4.0	$1.0 \times 10^{-9}$	162
	130	166	35.6	3.9	$9.6 \times 10^{-12}$	609
	135	168	33.4	4.0	$1.4 \times 10^{-14}$	2646
ПП + 5% ДАФ	115	160	45.4	4.4	$7.0 \times 10^{-8}$	39
	120	161	41.0	3.9	$2.8 \times 10^{-8}$	79
	125	163	38.0	3.6	$2.0 \times 10^{-9}$	221
	130	165	35.2	3.9	$2.6 \times 10^{-12}$	848
ПП + 10% ДАФ	115	159	44.0	3.4	$7.8 \times 10^{-7}$	56
	120	160	39.8	3.6	$1.5 \times 10^{-8}$	134
	125	161	36.2	3.2	$2.0 \times 10^{-9}$	416
	130	164	34.4	3.3	$1.8 \times 10^{-11}$	1619
ПП + 5% ДОС	115	160	45.0	4.0	$2.0 \times 10^{-7}$	43
	120	161	41.0	3.7	$4.5 \times 10^{-8}$	87
	125	162	37.0	3.9	$3.2 \times 10^{-10}$	248
	130	165	35.4	3.9	$2.8 \times 10^{-12}$	838

совместимости системы, а также при росте содержания сложного эфира.

Зависимость степени кристалличности от времени подчиняется уравнению Аврами

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

где  $k$  – константа скорости кристаллизации,  $n$  – константа, характеризующая тип растущих структур. Из рис. 1 видно, что происходит не только первичная, но и вторичная кристаллизация.

В табл. 1 представлены параметры кристаллизации исследуемых систем. Величина параметра

Аврами  $n$  для ПП равна ~4, что соответствует трехмерному росту сферолитов на термических зародышах кристаллизации [7].

У модифицированного полимера величины  $n$  близки к значениям показателя Аврами чистого полимера, только у образца с 10% ДАФ эти величины несколько ниже (табл. 1).

Увеличение температуры кристаллизации приводит к монотонному росту температуры плавления композиций (рис. 3). При введении модификаторов  $T_{\text{пл}}$  понижается на 1–2°C, наибольшие изменения характерны для ПП + 5% ДОС.

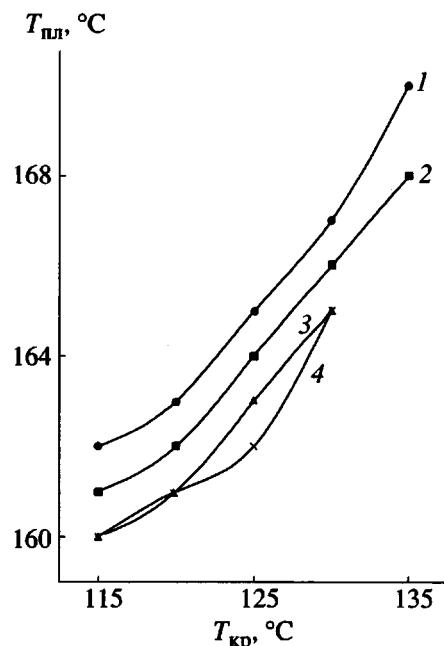


Рис. 3. Зависимость температуры плавления композиций на основе ПП от температуры кристаллизации.

Как видно из рис. 4, на котором представлены температурные зависимости теплоты кристаллизации, имеет место изменение механизма изотермической кристаллизации при повышении температуры. Температура, при которой энталпия резко возрастает, является характеристикой кристаллизующихся полимеров [8]. Эта температура называется “равновесной” температурой, хотя образующаяся структура при этом далека от равновесной.

Теплота плавления (рис. 4), а значит, и степень кристалличности при высоких температурах кристаллизации монотонно понижается с увеличением совместимости ПП с добавкой. С повышением температуры степень кристалличности ПП возрастает почти на 20%. Для системы ПП + ППА-4 это увеличение составляет чуть больше 10%, ПП + ДАФ – меньше 5%, ПП + ДОС – степень кристалличности не возрастает.

В соответствии с кинетической теорией кристаллизации температурная зависимость скорости роста сферолитов имеет вид [9]

$$N = N_0 \exp(-\Delta G^*/RT - \Delta G_\eta/kT), \quad (1)$$

где  $N$  – число зародышей, которое образуется в единицу времени в единице объема,  $N_0$  – константа,  $\Delta G^*$  – свободная энергия кристаллизации при образовании критического зародыша,  $\Delta G_\eta$  – свободная энергия активации процесса диффузии

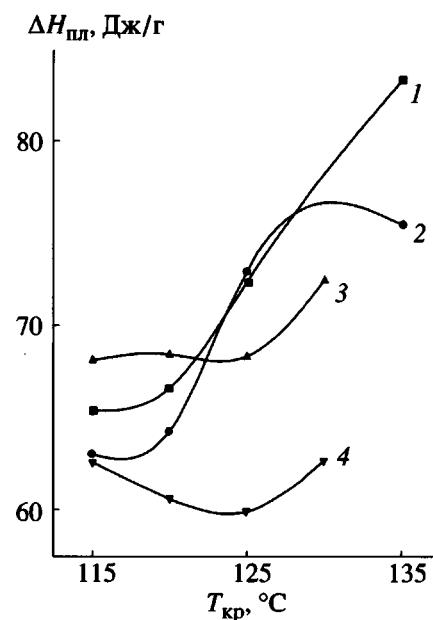


Рис. 4. Зависимость теплоты плавления композиций на основе ПП от температуры кристаллизации.

кристаллизующегося элемента через границу фаз на небольшое расстояние;  $k$ ,  $R$  – постоянная Больцмана и газовая постоянная,  $T$  – температура.

Для описания температурной зависимости  $\Delta G_\eta$  используют уравнение Вильямса–Ландела–Ферри [9], которое универсально описывает температурную зависимость вязкости полимеров

$$\Delta G_\eta/kT = 17238 \times T/(51.6 + T - T_c)$$

Здесь  $T_c$  – температура стеклования полимера. На рис. 5 представлена зависимость  $\Delta G_\eta$  от температуры кристаллизации. Так как температура стеклования ПП при добавлении модификаторов понижается, уменьшается и  $\Delta G_\eta$ .

Величины  $\Delta G_\eta$  модифицированного полипропилена несколько меньше, чем энергия активации вязкого течения, но они одного порядка. Из табл. 2 видно, что при повышении содержания добавок энергия активации вязкого течения ПП уменьшается независимо от природы добавки.

Уменьшение величины  $\Delta G_\eta$  при введении сложных эфиров должно приводить к ускорению процесса кристаллизации за счет увеличения подвижности системы. Понижение скорости кристаллизации в модифицированном ПП, вероятно, можно объяснить экранированием растущих сферолитов и соответствующим изменением распределения надмолекулярных структур по размерам.

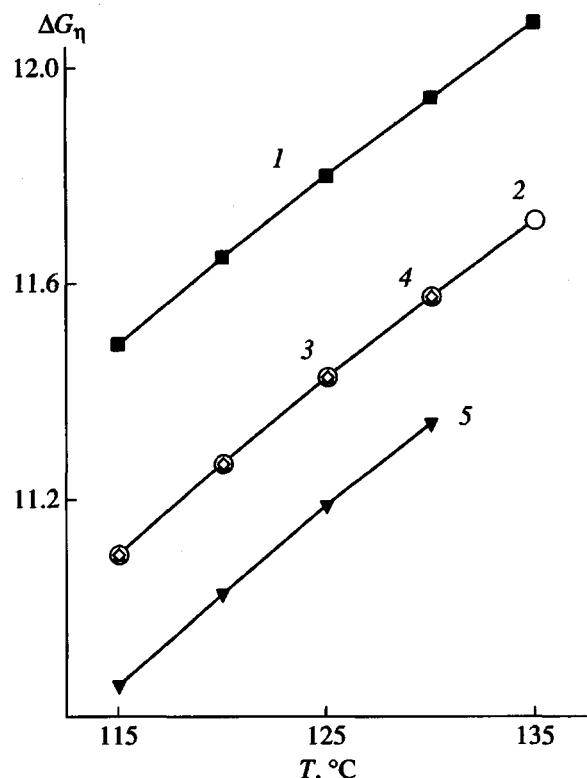


Рис. 5. Зависимость свободной энталпии процесса диффузии кристаллизующегося элемента через границу раздела фаз от температуры кристаллизации.

Так как полупериод кристаллизации обратно пропорционален скорости кристаллизации, выражение (1) можно записать так:

$$1/(t_{1/2}) = A_0 \exp(-17238 \times T/(51.6 + T - T_c) - \Delta G^*/RT - \Delta G_\eta/kT)$$

или

$$\ln[1/(t_{1/2})] + \ln A_0 + [17238 \times T/(51.6 + T - T_c)] = -\Delta G^*/RT$$

Правую часть уравнения можно представить в виде

$$-\Delta G^*/RT = -WT_{\text{пл}}^0/(T\Delta T),$$

где  $W$  – константа, включающая энергетические характеристики,  $T_{\text{пл}}^0$  – равновесная температура плавления,  $A_0$  – постоянная. На рис. 6 приведены зависимости  $\ln[1/(t_{1/2})] + [17238 \times T/(51.6 + T - T_c)] = f[1/(T\Delta T)]$ . Как видно из графиков, они аппроксимируются прямыми с отрицательным наклоном, равным  $W$ . Введение модификаторов оказывает различное влияние на  $W$ , а значит, на энергетические параметры кристаллизации по-разному.

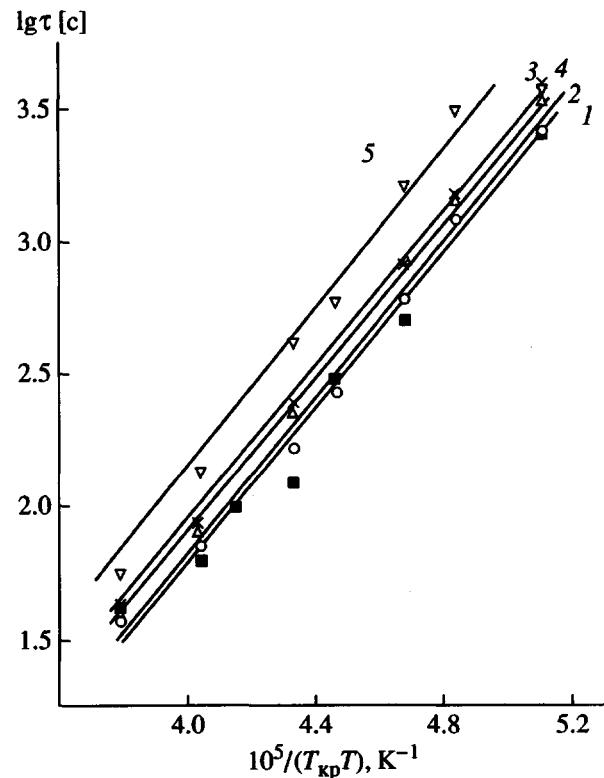


Рис. 6. Температурная зависимость полупериода кристаллизации композиций на основе ПП.

В свою очередь

$$-\Delta G^* = 4i\sigma\sigma_e b_0 T_{\text{пл}}^0 / kT\Delta H_{\text{пл}}\Delta T\rho_c, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – боковая свободная поверхностная энергия кристаллита;  $\sigma_e$  – свободная поверхностная энергия торцевых поверхностей кристаллита;  $T_{\text{пл}}$  – равновесная температура плавления;  $\Delta T$  – переохлаждение

Таблица 2. Энергия активации вязкого течения композиций на основе ПП

Состав композиции	Энергия активации вязкого течения, кДж/моль
ПП	31.7
ПП + 1% ППА-4	28.7
ПП + 2% ППА-4	26.9
ПП + 3% ДОС	29.4
ПП + 5% ДОС	27.9
ПП + 10% ДОС	22.0

**Таблица 3.** Энергетические параметры зародышеобразования (температура кристаллизации 130°C)

Композиция	$\sigma \times 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\sigma_l \times 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>
ПП	6.48	76.8
ПП + 3% ДОС	6.45	76.6
ПП + 5% ДОС	6.75	77.4
ПП + 7% ДОС	6.78	76.4
ПП + 10% ДОС	6.81	76.0

ние;  $\Delta H$  – удельная теплота плавления;  $\rho_c$  – плотность кристаллической фазы;  $b_0$  – толщина полимерной цепи; множитель  $i$  принимает значения, равные единице в случае однозародышевого режима (малое или очень большое переохлаждение) или 0.5 при многозародышевом режиме (умеренное переохлаждение).

Для расчета значений  $\sigma$  используют эмпирическое соотношение

$$\sigma = \beta b_0 \Delta H_{\text{пл}} \quad (3)$$

( $\beta$  – константа, принимаемая для полимеров равной 0.1).

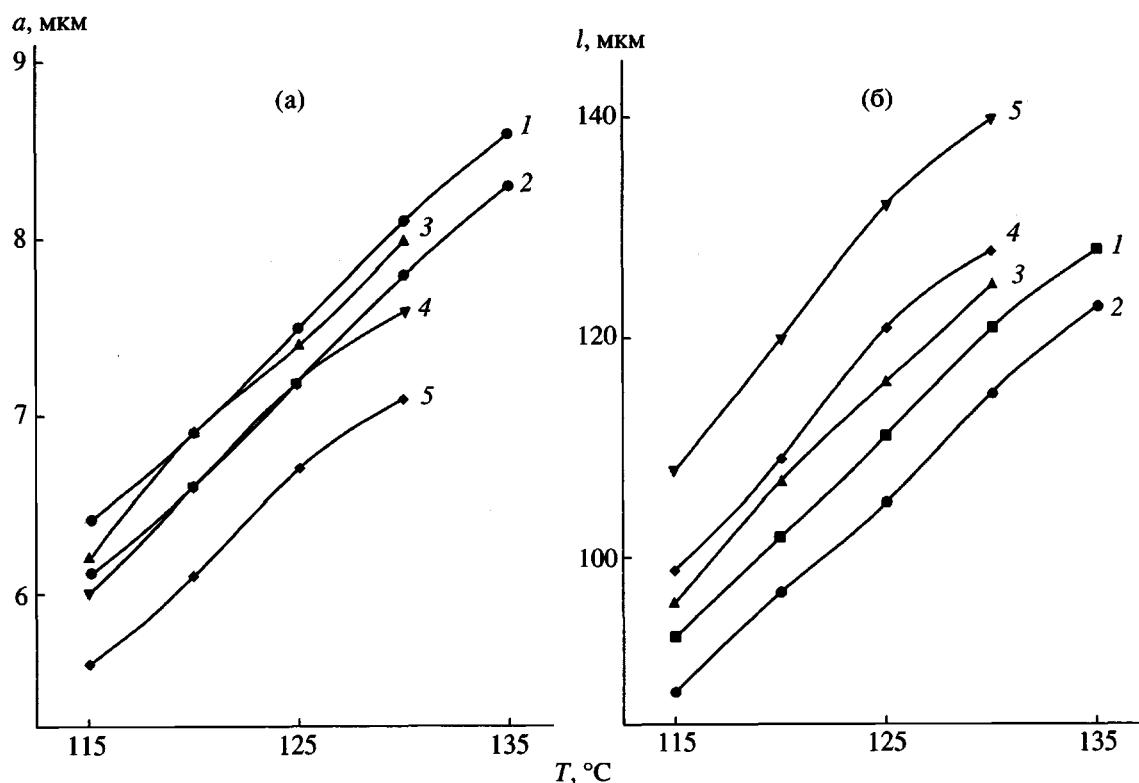
По уравнениям (2) и (3) были рассчитаны значения  $\sigma$  и  $\sigma_e$ . Результаты представлены в табл. 3. Как следует из уравнений, величина  $\sigma$  пропорциональна степени кристалличности полимера, т.е. увеличение содержания модификаторов в ПП приводит к монотонному снижению боковой свободной поверхностной энергии кристаллита. Чем лучше совместимость полимера и добавки, тем более значительно это уменьшение.

Изменение значений  $\sigma$  и  $\sigma_e$  может оказывать влияние на линейные размеры критических зародышей кристаллизации. Поэтому были рассчитаны боковой  $a$  и торцевой  $l$  размеры зародышей в зависимости от температуры кристаллизации по формулам

$$a = 2\sigma T_{\text{пл}}^0 / \Delta H_{\text{пл}} \Delta T$$

$$l = 2\sigma_e T_{\text{пл}}^0 / \Delta H_{\text{пл}} \Delta T$$

Полученные данные представлены на рис. 7. Как видно, введение добавок изменяет соотношение между размерами зародыша кристаллизации. Увеличение температуры приводит к росту размеров критического зародыша кристаллизации, что, естественно, вызывает понижение скорости



**Рис. 7.** Температурные зависимости боковой (а) и торцевой поверхности (б) зародышей кристаллизации для композиций на основе ПП.

процесса кристаллизации. Можно сделать вывод, что уменьшение скорости кристаллизации системы ПП + ДАФ вызвано увеличением размеров критического зародыша, а повышение скорости кристаллизации для ПП + ППА-4 – его уменьшением. В то же время на скорость кристаллизации влияет и  $\Delta G_\eta$  – свободная энергия активации процесса диффузии кристаллизующегося элемента через границу фаз, которая уменьшается при введении модификаторов.

Данные ИК-спектроскопии показывают, что воздействие добавок на ПП не ограничивается кристаллической фазой – они влияют и на аморфные области. Введение совместимых с ПП добавок приводят к аморфизации полимера и уменьшению регулярности цепей в аморфной фазе.

В несовместимой системе ПП + ППА-4 при неизменных температурах плавления и теплоты плавления уменьшается полуширина пика плавления, т.е. происходит формирование более однородной кристаллической структуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982.
2. Натов М.А., Джанарова Е.Х. // Высокомолек. соед. А. 1966. Т. 8. № 10. С. 1841.
3. Андрианова Г.П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974.
4. Акутин М.С., Родивилова Л.А., Зимин Е.Ф. // Пласт. массы. 1965. № 3. С. 32.
5. Акутин М.С., Кербер М.Л., Лебедева Е.Д., Кравченко Т.П. // Пласт. массы. 1992. № 4. С. 20.
6. Gorbunova I.Yu., Kerber M.L., Vladimirova S.I., Muisleb R.R., Avdeev N.N.// Macromol. Symp. 1998. № 127. P. 187.
7. Малкин А.Я., Болгов С.А., Бегишев В.П., Мазалов О.С. // Инж.-физ. журн. 1991. Т. 61. № 3. С. 399.
8. Dolgopol'sky I., Silberman A., Kenig S. // Polym. Adv. Techn. 1995. V. 6. № 7. P. 653.
9. Вундерлих Б. // Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. Т. 2. С. 439.

## Specific Features of Crystallization of Ester-Modified Polypropylene

L. S. Shibryaeva\*, Yu. Yu. Ashmenevich\*, S. I. Vladimirova\*\*, I. Yu. Gorbunova\*\*,  
M. L. Kerber\*\*, and A. A. Popov\*

\*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

\*\*Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

**Abstract**—Using the methods of differential scanning calorimetry and IR spectroscopy, the effect of ester modifying agents with different miscibility with PP on crystallization and structure of PP was studied. The crystallization process is described by the Avrami equation. The additives are shown to exert a substantial effect on the rate and energy parameters of crystallization.