

УДК 541.64.532.78:539.3

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2003 г. И. Л. Дубникова*, Н. Ф. Кедрина*, А. Б. Соловьева*, В. А. Тимофеева*,
Н. Н. Рожкова**, Н. А. Ерина*, Т. С. Зархина*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

**Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук
185610 Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11

Поступила в редакцию 06.02.2002 г.
Принята в печать 01.10.2002 г.

Исследована зародышеобразующая способность шунгитовых наполнителей с содержанием углерода 2.5 (Ш-2.5), 30 (Ш-30) и 98% (Ш-98) и стеклосферического наполнителя в процессе кристаллизации ПП. Шунгитовые наполнители показали высокую зародышеобразующую активность, тогда как стеклосфера оказались инертным наполнителем. Нуклеирующий эффект шунгитовых наполнителей проявляется в повышении температуры кристаллизации ПП, уменьшении размера сферолитов и увеличении доли кристаллической фазы. Зародышеобразующая активность шунгитов возрастает в ряду Ш-2.5–Ш-98–Ш-30. Сродство к полимеру и способность шунгитов к сорбции неполярных макромолекул объясняны наличием на поверхности частиц углеродсодержащих участков и углеводородных фрагментов. Найдена взаимосвязь между зародышеобразующей активностью наполнителей и деформационным поведением наполненного ПП. Большой усиливающий эффект шунгитовых наполнителей, по сравнению со стеклосферическим наполнителем, объясняет увеличением степени кристалличности ПП. Высказано предположение, что адгезионное взаимодействие между ПП и частицами шунгита обусловлено, как и сорбционное взаимодействие в расплаве, взаимодействием макромолекул с поверхностными углеводородными группами.

Закономерности изменения механических свойств наполненных частично кристаллических полимеров с ростом содержания минерального наполнителя в значительной степени зависят от природы наполнителя и таких параметров, как размер, форма и характер распределения частиц. При наполнении ПП тальком, слюдой [1–3] (с частицами пластинчатой формы), мелкодисперсной сажей [4], порошками шунгитов [5] модуль упругости E возрастает сильнее, чем при наполнении порошками CaCO_3 [1], $\text{Al}(\text{OH})_3$ [6], а также по сравнению с расчетными значениями, предсказываемыми для частиц сферической формы [7]. В качестве причин отклонения характеристик наполненных полимеров от расчетных значений в литературе рассматривают ориентацию анизотропных частиц [1, 3], образование агрегатов частиц цепочечной структуры (в случае сажи) [4, 8], сильное межфазное взаимодействие, а также из-

менение кристаллической структуры полимера [1, 9, 10]. Выводы различных авторов относительно роли того или иного фактора неоднозначны [1, 11, 12] из-за сложности оценки влияния характеристик наполнителя на адгезионное взаимодействие на границе раздела фаз или на морфологию полимера. Изменение морфологии полимерной матрицы в присутствии наполнителей связывают с проявлением зародышеобразующего действия частиц в процессе кристаллизации полимера. Однако зародышеобразующая способность наполнителей при кристаллизации неполярных полимеров остается мало исследованной.

Зародышеобразующее действие малого количества (менее 1%) гетерогенных добавок в процессе кристаллизации ПП широко изучено Binsbergen [13]. Нуклеирующий эффект добавок проявляется в увеличении скорости изотермической кристаллизации и повышении температуры неизотермической кристаллизации полимера. За-

E-mail: ild@chph.ras.ru (Дубникова Ирина Леонидовна).

родышеобразующая активность обусловливается адсорбционным взаимодействием между расплавом полимера и твердыми частицами. Сорбционное взаимодействие зависит как от химической структуры поверхности частиц наполнителя, так и от их физических характеристик, таких как поверхностная энергия, параметры кристаллической решетки, геометрия, пористость и дефектность поверхности [13, 14]. В случае полиолефинов сорбционное взаимодействие реализуется главным образом за счет слабых неполярных взаимодействий. Наибольшей нуклеирующей активностью обладают органические вещества, содержащие неполярные углеводородные группы (совместимые с ПП) и полярные (карбоксильные) группы или ароматические структуры (не совместимые с ПП) [13]. Зародышеобразующую активность показывают такие неорганические вещества, как тальк, кварц, каолин [9, 10, 15], а также сажа [16, 17]. В присутствии талька [1] и сажи [16, 17] эффект повышения температуры кристаллизации ПП наблюдается в широком диапазоне концентраций, соответствующих реальному содержанию наполнителя в композициях, тогда как CaCO_3 демонстрирует слабый нуклеирующий эффект [1, 9, 10]. Влияние гетерогенных зародышеобразователей на морфологию полимера проявляется в первую очередь в уменьшении размера сферолитов; кроме того, оно может приводить к изменению параметров кристаллической структуры полимера – размера кристаллитов, их ориентации, типа кристаллической модификации и содержания кристаллической фазы. Известны эффекты ориентации кристаллитов ПП на поверхности анизотропных частиц слюды [18] и эпигаксиальной кристаллизации ПЭВП и ПП на поверхности частиц талька и каолина [13, 14, 19]. Возрастание степени кристалличности ПП наблюдалось при увеличении содержания талька, но в присутствии CaCO_3 эффект был незначительным [1]. Зародышеобразующее действие сажи проявляется в инициировании образования β -кристаллической модификации ПП [4, 17]. Таким образом, по способности к зародышеобразованию наполнители полиолефинов разделяются на активные и инертные. В то же время для установления взаимосвязи между физико-химическими характеристиками наполнителей и их зародышеобразующей активностью необходимы дальнейшие исследования.

Цель настоящей работы состояла, во-первых, в исследовании влияния химических и физических характеристик ряда дисперсных наполнителей на их зародышеобразующую активность в процессе кристаллизации ПП и, во-вторых, в изучении взаимосвязи между нуклеирующей активностью наполнителя и механическими свойствами наполненного ПП. Объектами исследования служили порошкообразные шунгитовые наполнители трех типов и сплошные стеклосфера. Шунгиты относятся к природным углеродсодержащим минералам. Основными компонентами шунгитов являются некристаллический углерод и силикаты, соотношение которых зависит от разновидности породы [20]. Шунгитовые наполнители получают измельчением природных минералов. На поверхности шунгитовых частиц найдены малые количества экстрагируемых растворителями органических веществ, включающих преимущественно алифатические насыщенные углеводороды и их кислородсодержащие производные (кетоны и сложные эфиры) [20, 21]. Интерес к шунгитам, как наполнителям полимеров, обусловлен особенностями их химического состава и высокой сорбционной активностью [20, 22–24]. Порошкообразные шунгитовые наполнители хорошо смешиваются с ПП в расплаве и отличаются высокой адгезией к ПП [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы использовали изотактический ПП с показателем текучести расплава 2.2 г/10 мин ($H = 2.1$ кг и $T = 190^\circ\text{C}$).

Шунгитовыми наполнителями служили порошки, полученные при измельчении природных шунгитовых пород трех разновидностей с содержанием углерода 98% (III-98), 30% (III-30) и 2.5% (III-2.5) (лидит). В качестве модельного наполнителя использовали сплошные стеклосфера, аретированные аминопропилтриметоксисиланом (0.02 мас. %) (Potters-Ballotini 5000 CP-03). Размер частиц определяли на лазерном дифракционном микроанализаторе "Analysette 22" фирмы "Fritsch". Дисперсный состав наполнителей и форму частиц анализировали также методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе "Jeol JSM-35C". Удельную поверхность частиц наполнителей измеряли методом БЭТ. Основные химические и физические характеристики наполнителей приведены в таблице.

Физико-химические характеристики наполнителей

| Наполнитель | Содержание углерода, мас. % | Плотность, г/см ³ | Удельная поверхность, м ² /г | Размер частиц, мкм | | Содержание кислотных групп на поверхности*, мг-экв/г | Содержание органических веществ**, мас. % [21] | Краевые углы смачивания, град | |
|-------------|-----------------------------|------------------------------|---|-----------------------|---------------|--|--|-------------------------------|---------|
| | | | | $d_{\min} - d_{\max}$ | d_{φ} | | | водой [20] | ПЭ [24] |
| Ш-98 | 98 | 2 | 9.3 | 1–90 | 20 | 0.073 | 0.042 | 60 | 72 |
| Ш-30 | 30 | 2.4 | 19 | 0.5–10 | 4 | 0.124 | 0.126 | 35 | 90 |
| Ш-2.5 | 2.5 | 2.7 | 1.6 | 0.5–10 | 3 | 0.054 | 0.025 | 27 | 120 |
| Стеклосфера | – | 2.4 | 1.3 | 1–10 | 3 | – | – | 18*** | – |

* Кислотные группы (фенольные, лактонные и карбоксильные) определены методом кислотно-основного титрования по избирательной нейтрализации бикарбонатом и карбонатом натрия и щелочным натром.

** Предельные углеводороды и алифатические насыщенные соединения с карбонильными группами, экстрагируемые хлороформом. Состав определен по данным ИК- и ПМР-спектроскопии.

*** Краевой угол смачивания кварца.

Композиции на основе ПП получали смешением компонентов в расплаве на лабораторном двухроторном смесителе в присутствии стабилизаторов термоокислительной деструкции. Температура смешения составляла 190°C, скорость вращения роторов 60 об/мин, время смешения 10 мин. Объемное содержание шунгита в композициях Фварьировали от 1 до 50 об. %.

Образцы для механических испытаний в виде пластин толщиной 0.5 мм готовили прессованием при 190°C и давлении 10 МПа с последующим охлаждением под давлением со скоростью 20 град/мин.

Степень кристалличности ПП в композициях с разным содержанием наполнителя анализировали методом ДСК при скорости нагревания 20 град/мин с использованием сканирующих калориметров "DuPont 910" и "Perkin-Elmer" (модель DSC7). Для расчета степени кристалличности ПП в качестве стандартной теплоты плавления использовали значение $\Delta H_0 = 165$ Дж/г [14]. Температурный интервал кристаллизации ПП в композициях определяли при постоянной скорости охлаждения 7 град/мин.

Размер сферолитов исходного и наполненного ПП измеряли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Использовали сканирующий зондовый микроскоп MultiModeTM Nanoscope IIIaTM (Digital Instruments/Veeco Metrology Group, USA). Измерения проводили в полуконтактной моде кремниевыми зондами с жесткостью 40 Н/м и ра-

диусом кривизны иглы 10 нм. Исследовали поверхности пленочных образцов. Образцы толщиной 150–200 мкм получали прессованием при 200°C и последующим охлаждением со скоростью 20 град/мин. Для получения предельно плоской бездефектной поверхности образцы прессовали между атомарно плоскими поверхностями субстрата, в качестве которого использовали слюду.

Испытания на растяжение образцов в форме лопаток проводили на испытательной машине "Инстрон-1122" при комнатной температуре и относительной скорости деформирования 0.67 мин⁻¹.

Микродеформационные процессы изучали путем анализа поверхностей разрушения образцов методом электронной микроскопии на приборе "Jeol JSM-35C".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние природы наполнителя на процесс кристаллизации ПП

На рис. 1 приведены температуры максимума пика кристаллизации ПП T_{kp} в зависимости от объемного содержания Φ для шунгитовых (кривые 1–3) и стеклосферического (кривая 4) наполнителей. Как видно, температура неизотермической кристаллизации ПП существенно возрастает в присутствии шунгитовых наполнителей. Значение T_{kp} для исходного ПП составляет 113°C и повышается при введении 50 об. % Ш-2.5, Ш-98 и Ш-30 до

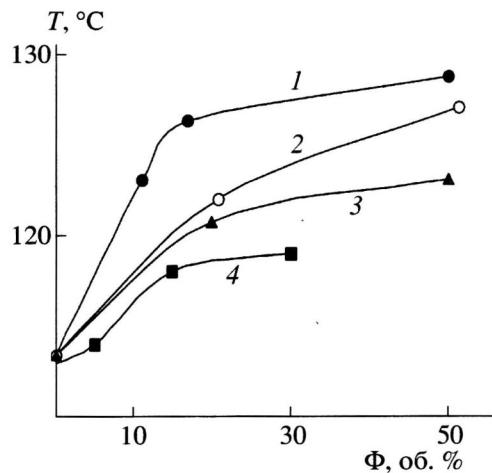


Рис. 1. Температура максимума пика кристаллизации ПП в зависимости от объемного содержания наполнителя Ш-30 (1), Ш-98 (2), Ш-2.5 (3) и стеклосфер (4).

123, 126 и 128°C (кривые 1–3 соответственно). Максимальное увеличение T_{kp} наблюдается в присутствии Ш-30 и составляет 15°C (кривая 1). Стеклосферический наполнитель незначительно повышает T_{kp} (кривая 4).

На рис. 2 показано влияние содержания шунгитовых наполнителей на размер D сферолитов ПП. Видно, что размер сферолитов уменьшается с увеличением содержания шунгитовых наполнителей. Изменение размера усиливается в ряду Ш-2.5–Ш-98–Ш-30, соответствующему последовательности, в которой повышается T_{kp} (рис. 1). Уменьшение диаметра сферолитов ПП с повышением содержания частиц Ш-30 показано на рис. 3, демонстрирующем АСМ-рельеф поверхности пленочных образцов композиций с 6 (а) и 45 об. % (б) наполнителя. В присутствии Ш-30 размер сферолитов ПП изменяется от 80 мкм для исходного полимера до 2 мкм при $\Phi = 45$ об. % (рис. 2, кривая 1).

Влияние природы и содержания исследованных наполнителей на степень кристалличности ПП иллюстрирует рис. 4. Степень кристалличности ПП возрастает с увеличением содержания шунгитовых наполнителей в композициях (кривые 1–3) и практически не зависит от содержания стеклосферического наполнителя (кривая 4). Максимальное повышение степени кристалличности ПП в композициях с шунгитом по сравнению с не-наполненным полимером составляет ~16%. В случае Ш-30 предельное значение α достигается при $\Phi = 10$ –15 об. % и почти не изменяется при даль-

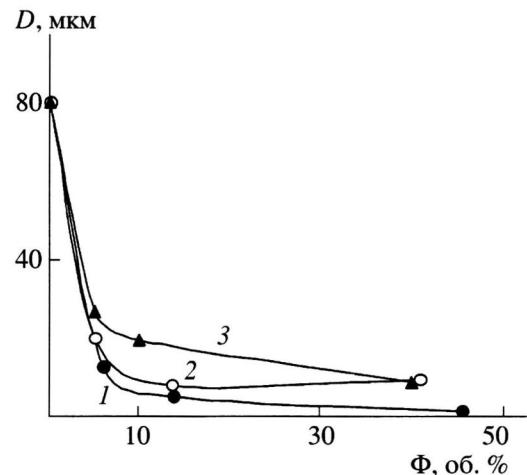


Рис. 2. Влияние содержания шунгитовых наполнителей Ш-30 (1), Ш-98 (2) и Ш-2.5 (3) на размер сферолитов ПП.

нейшем увеличении содержания наполнителя (кривая 1). В композициях с Ш-98 предельное значение α достигается при более высоком Φ , близком к 40 об. % (кривая 2). Медленнее всего степень кристалличности ПП возрастает в присутствии Ш-2.5 (кривая 3). Температура плавления ПП в композициях практически не изменяется по

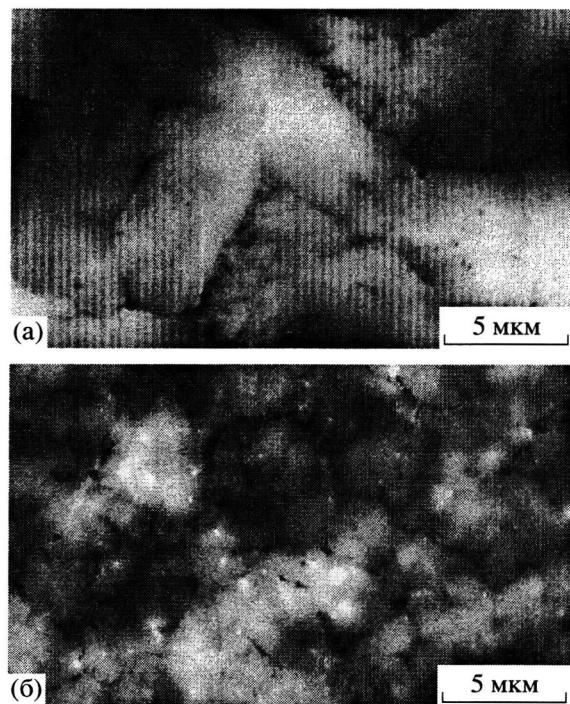


Рис. 3. АСМ-рельефы поверхности пленочных образцов композиций ПП, содержащих 6 (а) и 45 об. % Ш-30 (б). $\times 5500$.

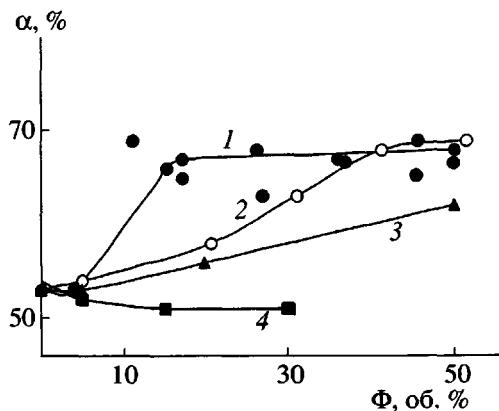


Рис. 4. Зависимость степени кристалличности ПП от объемного содержания наполнителя Ш-30 (1), Ш-98 (2), Ш-2.5 (3) и стеклосфер (4).

сравнению с исходным ПП и остается в диапазоне 161–163°C.

Как видно из рис. 1–4, закономерности влияния природы наполнителя на температуру кристаллизации и морфологию ПП хорошо согласуются. Все три типа шунгитовых наполнителей повышают температуру кристаллизации, уменьшают размер сферолитов и повышают степень кристалличности ПП, т.е. показывают нуклеирующий эффект. Этот эффект усиливается в ряду Ш-2.5–Ш-98–Ш-30. Стеклосферический наполнитель слабо влияет на процесс кристаллизации ПП и может рассматриваться в качестве модельного инертного наполнителя.

Взаимосвязь между физико-химическими свойствами наполнителей и их нуклеирующей активностью

Электронно-микроскопический анализ показал, что частицы измельченных шунгитов имеют преимущественно изодиаметрическую форму. Незначительная доля анизотропных частиц присутствует в Ш-98. По-видимому, различие в зародышеобразующей активности шунгитовых и стеклосферического наполнителей в процессе кристаллизации ПП не связано с формой частиц и может быть объяснено влиянием химической структуры и физических параметров частиц на интенсивность их сорбционного взаимодействия с макромолекулами ПП.

В работах [20, 24] приведены данные по смачиваемости поверхности блочных образцов шунги-

тов и кварца (химического аналога минеральной части шунгитов и стеклосферического наполнителя) водой и ПЭ. Краевые углы смачивания в случае воды увеличиваются, а в случае полиэтилена уменьшаются в последовательности кварц–Ш-2.5–Ш-30–Ш-98 (таблица). Иначе говоря, сродство к полимеру повышается с увеличением содержания углерода в породе. Улучшение смачиваемости поверхности шунгитовых частиц неполярным полимером при повышении концентрации углерода обусловлено, по-видимому, присутствием на углеродсодержащих участках неполярных алифатических углеводородных фрагментов, совместимых с ПП [20, 21]. Исходя из таких представлений, можно ожидать большую способность шунгитовых наполнителей к сорбционному взаимодействию с полимером и более высокую нуклеирующую активность по сравнению со стеклосферическим наполнителем.

В то же время из проведенного в работе сравнительного анализа следует, что среди исследованных порошкообразных шунгитов (в отличие от блочных образцов) наибольшей нуклеирующей активностью обладает Ш-30, содержащий меньше углерода, по сравнению с Ш-98. Этот факт связан, по-видимому, с существенной ролью физических параметров частиц наполнителей в процессе сорбции макромолекул. Так, особенностью Ш-30 является малый размер частиц и наибольшая среди шунгитовых наполнителей удельная поверхность (таблица). Частицы Ш-30 характеризуются также самой высокой пористостью [22, 23]. В соответствии с этим при одинаковом содержании наполнителя в ПП абсолютное содержание углеводородных фрагментов на поверхности дисперсных частиц максимально в случае Ш-30 (таблица). Соответственно и способность порошкообразных шунгитов к сорбции полимерных молекул должна быть максимальна в случае Ш-30. На существование физической адсорбции неполярных молекул на поверхности Ш-30 указывают величины теплот адсорбции предельных углеводородов (гептан, гексан), превышающие значения теплот их конденсации [23].

Влияние природы наполнителя на механические свойства наполненного ПП

В свете установленных закономерностей влияния природы наполнителей на их активность в процессе кристаллизации ПП интересно было проана-

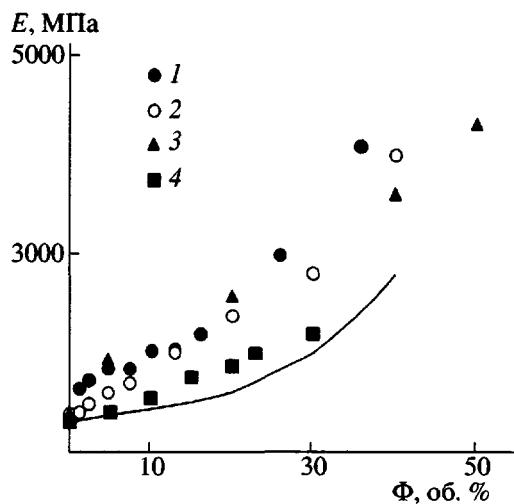


Рис. 5. Зависимость модуля упругости композиций от содержания наполнителя Ш-30 (1), Ш-98 (2), Ш-2.5 (3) и стеклосфер (4). Красная кривая – расчетная концентрационная зависимость E для композиций со сферическими частицами [7].

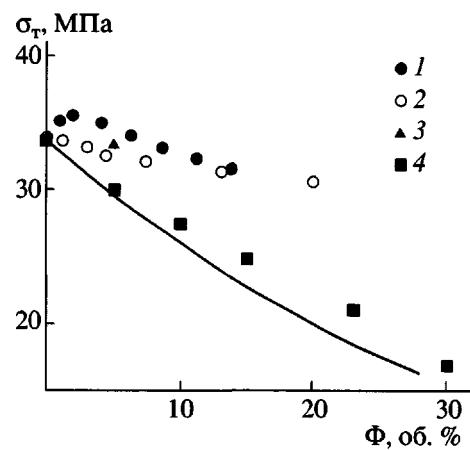


Рис. 6. Зависимость предела текучести композиций от содержания наполнителя Ш-30 (1), Ш-98 (2), Ш-2.5 (3) и стеклосфер (4). Красная линия – расчетная концентрационная зависимость σ_t для систем с нулевой адгезией, соответствующая модели эффективного минимально нагруженного сечения [25].

лизировать закономерности деформационного поведения композиций с активными и инертным наполнителями. Концентрационные зависимости модуля упругости исследованных композиций представлены на рис. 5. Здесь же приведена расчетная концентрационная зависимость E для композиций со сферическими включениями [7] (кривая). Видно, что экспериментальные значения E для композиций ПП со стеклосферическим наполнителем близки к расчетным. Усиливающий эффект шунгитовых наполнителей выше, по сравнению со стеклосферами и с расчетной зависимостью. В диапазоне $\Phi = 1\text{--}10$ об. % композиции с Ш-30 характеризуются несколько более высокими значениями E , но при более высоких Φ тип шунгита слабо влияет на E (точки 1–3).

На рис. 6 приведены концентрационные зависимости предела текучести σ_t для композиций с шунгитовыми (точки 1–3) и стеклосферическим (точки 4) наполнителями. Красная линия представляет расчетную концентрационную зависимость σ_t для композиций с нулевой межфазной адгезией, соответствующую модели минимального эффективно нагруженного сечения [25]. Для систем с идеальной адгезией теоретически показан рост σ_t с увеличением Φ [26]. Из рис. 6 видно, что значения σ_t для композиций ПП–стеклосферический наполнитель снижаются с ростом Φ и близки к предсказываемым для наполненных систем с ну-

левой адгезией. Величины предела текучести композиций с шунгитовыми наполнителями заметно превышают расчетные значения для систем с нулевой адгезией. С увеличением Φ предел текучести снижается слабо, а в присутствии Ш-30 в диапазоне $\Phi = 0\text{--}5$ об. % наблюдается даже повышение σ_t . Возрастающая или слабая зависимость предела текучести композиций от содержания включений указывает на затрудненное отслаивание и существование адгезионного взаимодействия между частицами шунгита и ПП. Такое заключение подтверждается результатами электронно-микроскопического анализа поверхностей низкотемпературных сколов образцов композиций (рис. 7). Композиции ПП с шунгитом демонстрируют преимущественно когезионное разрушение и сохранение адгезионной связности частиц с полимером (рис. 7а). С другой стороны, на поверхности образца композиции ПП–стеклосфераический наполнитель видно большое число микропор, свидетельствующих об облегченном протекании микропроцессов адгезионного разрушения на границе ПП со стеклосферами (рис. 7б).

Взаимосвязь между зародышебразующей способностью наполнителя и механическими свойствами наполненного полимера

Сопоставление данных по влиянию природы наполнителей на процесс кристаллизации ПП и механические свойства композиций показывает, что

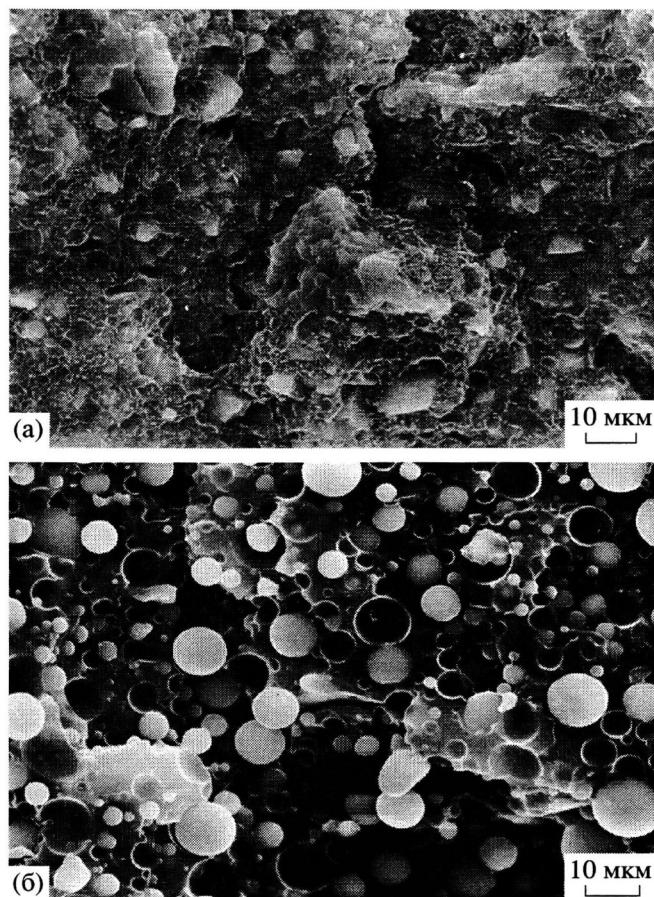


Рис. 7. Микрофотографии поверхностей разрушения композиций ПП с Ш-30 (а) и со стекло-сферическим наполнителем (б). $\Phi = 45$ об. % (а) и $\Phi = 30$ об. % (б).

более высокие значения модуля упругости и предела текучести композиций (рис. 5 и 6) достигаются в присутствии активных шунгитовых наполнителей. Большой усиливающий эффект шунгитовых наполнителей можно связать с изменением морфологии ПП матрицы и прежде всего с увеличением доли кристаллической фазы (рис. 4). Эффект адгезионного взаимодействия между частицами шунгита и ПП, обусловливающий более высокие значения σ_t в композициях (рис. 6), по аналогии с сорбционным взаимодействием в расплаве можно объяснить взаимодействием макромолекул с поверхностными углеводородными группами. Таким образом, проведенный сравнительный анализ показывает существование взаимосвязи между зародышеобразующей активностью наполнителей и деформационным поведением наполненного полимера. В соответствии с полученными данными при введении в полимер жестких частиц с высокой зародышеобразующей активностью можно ожидать больший усиливаю-

щий эффект наполнителя и повышение адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pukanszky B., Belina K., Rockenbauer A., Maurer F.H. // Composites. 1994. V. 25. № 3. P. 205.
2. Ramsteiner F., Theysohn R. // Composites. 1984. V. 15. № 2. P. 121.
3. Busing C., Lahtinen R., Martinez G.M., Thomas G., Woodhams R.T. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 3. P. 169.
4. Petrovic Z.S., Martinovic B., Diviakovic V., Budinski-Simendic J. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 49. № 9. P. 1659.
5. Дубникова И.Л., Кедрина Н.Ф., Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н., Чумин И.А., Пономаренко А.Т., Баранов А.О., Ляпунова М.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 324.
6. Dubnikova I.L., Oshmian V.G., Gorenberg A.Ya. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. № 6. P. 1613.
7. Нильсен Л.Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978.
8. Karasek L., Sumita M. // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. № 2. P. 281.
9. Fujiyama M., Wakino T. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 10. P. 2739.
10. Fujiyama M., Wakino T. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 10. P. 2749.
11. Vu-Khanh T., Sanschagrin B., Fisa B. // Polym. Composites. 1985. V. 6. № 3. P. 249.
12. Vu-Khanh T., Fisa B. // Polym. Composites. 1986. V. 7. № 3. P. 219.
13. Binsbergen F.L. // Polymer. 1970. V. 11. № 5. P. 253.
14. Вундерлик Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.
15. Wang K., Mai K., Zeng H. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 78. № 14. P. 2547.
16. Jurado J.R., Moure C., Duran P., Rodriguez M., Linares A., Acosta J.L. // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. № 15. P. 4022.
17. Mucha M., Marszalek J., Fidrych A. // Polymer. 2000. V. 41. № 11. P. 4137.
18. Xavier S.F., Sharma Y.N. // Angew. Makromol. Chem. 1984. B. 127. S. 1451.

19. Rybnikar F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1991. V. 42. № 10. P. 2727.
20. Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. Калинина Ю.К. Петрозаводск: Карелия, 1984.
21. Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н., Глаголев Н.Н., Зайченко Н.Л., Тимашев С.Ф. // *Журн. физ. химии.* 1999. Т. 73. № 2. С. 299.
22. Понькина Н.А., Дюккиев Е.Ф. // Минеральное сырье Карелии. Петрозаводск: Карелия, 1977. С. 146.
23. Понькина Н.А., Дюккиев Е.Ф., Пунка А.П., Туполов А.Г. // Шунгитовые породы Карелии. Петрозаводск: Карелия, 1981. С. 105.
24. Рожкова Н.Н., Козлов Г.В., Толстая С.Н. // Химия твердого топлива. 1988. № 2. С. 9.
25. Nicolais L., Narkis M. // *Polym. Eng. Sci.* 1971. V. 11. № 3. P. 194.
26. Горбунова Н.В., Кнуянц Н.Н., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Тополкараев В.А. // Механика композит. материалов. 1990. № 2. С. 336.

The Effect of Filler Nature on the Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Filled Polypropylene

I. L. Dubnikova*, N. F. Kedrina*, A. B. Solov'eva*, V. A. Timofeeva*,
N. N. Rozhkova**, N. A. Erina*, and T. S. Zarkhina*

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Institute of Geology, Karelian Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
Pushkinskaya ul. 11, Petrozavodsk, 185610 Russia

Abstract—Nucleating activity in the crystallization of polypropylene (PP) was studied for three types of shungite fillers with a carbon content of 2.5 (Sh-2.5), 30 (Sh-30) and 98% (Sh-98) and glass beads. The shungite fillers revealed a considerable nucleating activity, whereas the glass beads turned out to be an inert filler. The nucleating activity of shungite fillers was displayed as elevation of the PP crystallization temperature, a decrease in the spherulite size, and an increase in the proportion of the crystalline phase. The nucleating activity of shungites increases in the order Sh-2.5, Sh-98, Sh-30. The polymer affinity and ability of shungites to adsorb nonpolar macromolecules were explained by the presence of carbon-containing areas and hydrocarbon fragments on the surface of particles. The interrelation between the nucleating activity of fillers and the deformation behavior of filled PP was established. A stronger reinforcing effect of shungite fillers as compared to glass bead fillers was accounted for by the increase in the crystallinity of PP. The high adhesion between PP and shungite particles was assumed to be due to the interaction of macromolecules with surface hydrocarbon groups, as in the case of adsorption in a melt.