

А. В. КЕНАРОВ, Г. К. ЕЛЫШЕВИЧ, В. Г. БАРАНОВ, С. Я. ФРЕНКЕЛЬ

СФЕРОЛИТИЗАЦИЯ ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
РАСТВОРОВ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 21 I 1971)

Изучение процессов упорядочения полимерных растворов представляет значительный интерес, позволяя получить информацию как о свойствах самих растворов, так и о строении кристаллической фазы, образующейся при различных условиях. Изменяя концентрацию раствора и его температуру, можно в широком интервале варьировать степень упорядоченности полимера в растворе и исходную подвижность макромолекул. В ряде работ (^{1, 2}) исследовались некоторые особенности сферолитизации полимерных растворов, однако роль исходной температуры раствора T_1 в

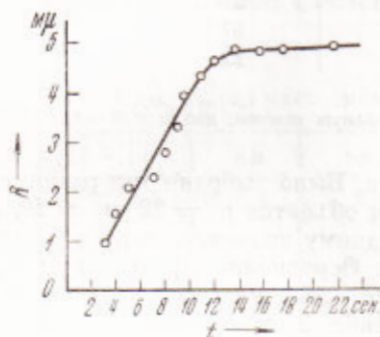


Рис. 1

Рис. 1. Кривая роста сферолитов в 20% растворе при $T_1 = 120^\circ$, $T_2 = 24^\circ$; R — размер сферолитов в мк

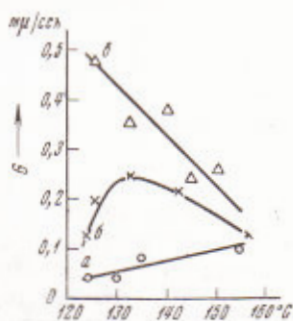


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости скорости роста сферолитов от температуры раствора T_1 при $T_2 = 24^\circ$ и концентрациях 5% (а), 10% (б) и 20% (в)

этом процессе оставалась неясной. В данной работе основное внимание уделялось изучению кинетики роста сферолитов при различных T_1 , а также морфологии кристаллизующейся системы.

Исследование кинетики сферолитизации проводилось методом малоуглового рассеяния поляризованного света (^{3, 4}), при охлаждении раствора от температуры T_1 , большей температуры плавления (T_c), до температуры T_2 , меньшей при различных концентрациях полимера C . В качестве объекта был выбран раствор полипропилен в декалине. Полимер имел следующие технические характеристики: логарифмическое число вязкости 180 мг/л (определялось в тетралине при 140° и концентрации 0,1 г на 100 мл), индекс расплава 4г/10, содержание атактической части 0,2 вес.%, содержание стереоблочной части 4,2 вес.%. Соотношение цис- и транс-формы в декалине марки х. ч. равно 1 : 1 (температура кипения цис-формы $194,6^\circ$, транс-формы $185,5^\circ$).

Исследовалась скорость линейного роста сферолитов G^* в кристаллизующемся образце в зависимости от трех параметров T_1 , T_2 , C . Строилась кривая зависимости размера сферолитов от времени (рис. 1), в которой можно выделить два участка: начальный прямолинейный участок, соответствующий линейному увеличению радиуса растущих сферолитов, и участок насыщения, параллельный оси времени и означающий прекращение роста размеров сферолитов, что обусловлено заполнением всего объема образца сферолитами. Скорость линейного роста сферолитов определялась по тангенсу угла наклона начального прямолинейного участка этой

кривой к оси времени, а конечный размер образовавшихся при данных условиях сферолитов — по ординате полового участка этого графика.

При постоянных T_1 и T_2 наблюдается увеличение скорости роста сферолитов с концентрацией. Измерения скорости роста сферолитов при разных концентрациях и фиксированной температуре переохлаждения в зависимости от температуры исходного раствора T_1 представлены на рис. 2.

Исследовалось влияние температуры переохлаждения раствора на скорость сферолитизации и размер получаемых сферолитов при различных температурах исходного раствора, причем оказалось, что конечный размер сферолитов существенно зависит от температуры T_1 (рис. 3).

Измерения зависимости скорости роста сферолитов от T_2 — температуры переохлаждения показали, что для исследованных растворов она носит такой же характер, т. е. G резко увеличивается с понижением T_2 , как и для расплавов (2).

Процесс кристаллизации полимеров из раствора при переохлаждении его от $T_1 > T_c$ до $T_2 > T_c$ можно разделить на две стадии: 1) сближение цепей и 2) их укладка в кристаллическую структуру. Скорость первого процесса полностью определяется подвижностью молекул, скорость второго процесса зависит от термодинамических свойств системы — свободной энергии образования зародышей кристаллизации и свободной энергии активации переноса через поверхность раздела жидкость — зародыш (3) и от температуры кристаллизации, вернее степени переохлаждения $T_c - T_2$. В зависимости от концентрации раствора, а также от T_1 и T_2 эти процессы в разной степени оказывают влияние на величину результирующей скорости кристаллизации.

Наблюдаемое нами, как и другими авторами (4), увеличение скорости роста сферолитов с концентрацией объясняется тем, что, хотя фиксированные T_1 и T_2 полностью определяют подвижность молекул и степень нуклеации в данной системе, при малых концентрациях расстояния между молекулами велики, и процесс сближения цепей («поиски» материала для укладки в кристаллическую структуру) занимает больше времени, чем при больших концентрациях (при той же подвижности).

На рис. 2 представлены зависимости скорости роста сферолитов от исходной температуры раствора T_1 при различных концентрациях. Увеличение скорости роста сферолитов при малой концентрации обусловлено увеличением исходной подвижности цепей при повышении T_1 . В связи с тем, что скорость нуклеации при фиксированной температуре T_2 постоянна, ли-

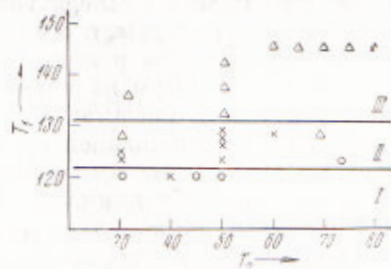


Рис. 3. Карта расположения областей температур T_1 , соответствующих трем типам кинетики сферолитизации для 10% раствора

* Необходимо подчеркнуть, что в данной работе исследовалась скорость линейного роста сферолитов, а не скорость кристаллизации, представляющая собой увеличение степени кристалличности. Как известно, существует качественное соответствие между этими скоростями (2).

митирующей является первая стадия процесса кристаллизации. При большой концентрации (20%) стадия сближения цепей практически отсутствует (молекул много, и цепи переплетены и до некоторой степени упорядочены уже в исходном растворе), скорость нуклеации также постоянна, зато начинает играть роль явление «кинетической памяти»^(3, 7). Это чисто релаксационный эффект, связанный с тем, что при высоких концентрациях и большой вязкости системы время жизни кристаллических зародышей и других форм «заготовок» кристаллической структуры весьма велико, и наибольшие из них оказываются устойчивыми при нагревании. Поэтому при низких температурах перегрева сохраняются заготовки кристаллической структуры, а с повышением T_1 эти заготовки все в большей степени плавятся, что и приводит к снижению линейной скорости роста сферолитов. Максимум на кривой зависимости скорости роста от T_1 при концентрации 10% представляет собой переход от характерной для малых концентраций возрастающей кривой рис. 2а к падающей кривой рис. 2в, соответствующей большим концентрациям.

Обращает на себя внимание тот факт, что скорости роста сферолитов в 20% растворе при всех температурах значительно выше, чем в 5% растворе. Поскольку, как мы уже говорили при больших концентрациях первая стадия отсутствует, то, следовательно, большие абсолютные величины G объясняются в этом случае тем, что вторая стадия кристаллизации является быстрым процессом, тогда как за малые значения G при малых концентрациях ответствен медленный процесс первой стадии, который и лимитирует величину результирующей скорости в системах столь большой вязкости.

Картины рассеяния, полученные при различных температурах исходного раствора T_1 , свидетельствуют о том, что при низких T_1 образуются (независимо от T_2) сферолиты малого размера, при высоких T_1 — большого размера. На рис. 3 видно, что можно выделить три области температур, соответствующие структурообразованию трех типов, причем кинетика I типа заключается в образовании сферолитов размером ~ 1 м, II типа — 5—6 м, III типа — 10 м. У всех полученных нами кривых роста сферолитов отсутствует начальный горизонтальный участок — латентный период образования зародышей (период нуклеации), т. е. во всей исследованной области температур T_1 зародыши кристаллизации в большей или меньшей степени сохраняются, и мы наблюдаем рост сферолитов на этих зародышах. Однако чем выше T_1 , тем меньше число зародышей сферолитов в исходном растворе и больше конечный размер образовавшихся сферолитов. Для того чтобы получить окончательный ответ на вопрос, являются ли структуры каждого размера равновесными для данной температуры или их размер определяется кинетическими причинами (с повышением T_1 раствор теряет «память» об исходной структуре полимера), необходимо провести серию измерений зависимости размеров сферолитов от времени выдерживания раствора при температуре T_1 .

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
14 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. L. Jain, F. L. Swinton, *Europ. Polym. J.*, **3**, 379 (1967). ² I. K. Atchodzaev, G. Mann et al., *Faserforsch. u. Textiltechnik*, **21**, 145 (1970). ³ В. Г. Баранов, Би Жу-Чан и др., *Высокомолек. соед.*, **A9**, 81 (1967). ⁴ А. В. Ке-нарлов, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, *Высокомолек. соед.*, **A11**, 1725 (1969). ⁵ Л. Манделькерн, *Кристаллизация полимеров*, М.—Л., 1966. ⁶ D. Turnbull, J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1949). ⁷ С. Я. Френкель, Г. К. Фляше-вич, *Высокомолек. соед.*, **A13**, № 2 (1971).