

УДК 678.01:53+678.742

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ
ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА**Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский*

Основными методами экспериментального исследования кинетики изотермической кристаллизации полимеров в настоящее время являются либо дилатометрическое определение изменения удельного объема во времени [1], либо прямое микроскопическое наблюдение за образованием и ростом сферолитов в полимерах [2].

Ни одним из этих методов нельзя провести исследования кинетики изотермической кристаллизации во всем интервале превращения с удовлетворительной точностью. Весьма перспективным методом исследования процесса молекулярного упорядочения полимеров является калориметрический метод. Необходимым условием для успешного применения калориметрического метода в этих целях следует считать возможность использования его для регистрации (с надлежащей точностью и простотой) тепловыделения при относительно быстрых процессах превращения. Единственная попытка калориметрического исследования кинетики изотермической кристаллизации полимеров сделана в работе Мартина и Мюллера [3]. Примененная ими методика представляет собой частный случай метода измерения теплового потока, предложенного одним из авторов настоящей статьи [4]. Полученных в работе [3] результатов совершенно недостаточно для сравнения с имеющимися дилатометрическими данными, в то время как такое сравнение представляет интерес ввиду возможного между ними несоответствия (вследствие сложности процесса структурообразования в полимерах).

В настоящей работе для исследования кинетики изотермической кристаллизации полимеров применена специальная аппаратура, сконструированная с учетом специфики рассматриваемой задачи.

Экспериментальная часть

а) Сущность метода. Известен ряд работ, в которых кинетика различных физико-химических процессов исследовалась методами классической калориметрии [5]. Эти методы базируются на экспериментальном или расчетном устранении влияния теплообмена между внешней средой и калориметром. При высокой точности этих методов они отличаются значительной сложностью и трудоемкостью, причем их использование для относительно быстрых процессов, а также при малых количествах исследуемого вещества является весьма затруднительным. Одним из авторов данной статьи был разработан метод [4], в основе которого лежат принципы, противоположные указанным выше: прямое определение теплообмена калориметра с внешней средой путем измерения теплового потока на некотором термическом

* 1-е сообщение из серии «Калориметрическое исследование кинетики изотермической кристаллизации полимеров».

сопротивлении (оболочке), окружающем калориметр. Принципиальная схема таких измерений (в дифференциальном варианте) изображена на рис. 1. Эти измерения могут производиться как в условиях переменной температуры в целях измерений теплоемкостей, тепловых эффектов фазовых переходов и др., так и при постоянной температуре для измерения теплот и исследования кинетики изотермических процессов. В работе [6] описано применение данного метода для определения температурной зависимости теплоемкостей и теплот плавления полимеров. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики кристаллизации полимеров тем же методом в изотермических условиях*.

Теория метода показывает, что тепловой поток $q(t)$, получаемый калориметром в нестационарных условиях (со степенью приближения, определяемой соответствующими уравнениями в зависимости от скорости изменения температуры или теплового потока, а также параметров оболочки), равен:

$$q(t) = K\Delta T - h \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

где ΔT — температурный перепад на оболочке; K и h — константы калориметра.

Для изотермических условий уравнение приобретает вид:

$$q(t) = K\Delta T. \quad (2)$$

Рис. 1. Принципиальная схема измерений (в дифференциальном варианте): *a* — образец; *б* — инертное вещество

и при использовании оболочки толщиной 2 мм с температуропроводностью порядка $10^{-2} \text{ м}^2/\text{час}$ не превосходит 0,5%.

Для количества тепла, поглощенного или выделенного веществом между моментами времени t_1 и t_2 , имеем:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} q(t) dt = K \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = KS, \quad (3)$$

где $S = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt$ — площадь, заключенная под кривой температурного перепада между моментами времени t_1 и t_2 .

При расчете кинетики процесса из измеренного теплового потока необходимо учесть влияние тепловой инерции калориметра. Величина поправки τ_K на тепловую инерцию определяется введением в калориметр, заполненный исследуемым веществом, импульсов известной мощности (из этих же опытов определяется константа калориметра K). Как следует из теории метода [8], после введения поправки на тепловую инерцию, вместо уравнения (3), для теплового эффекта Q имеем:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} q(t) dt = K [S + \tau_K (\Delta T_2 - \Delta T_1)], \quad (4)$$

где ΔT_1 соответствует моменту времени t_1 ; ΔT_2 соответствует моменту времени t_2 ; τ_K — константа калориметра вместе с исследуемым веществом. Для нашего случая $\tau_K \approx 65$ сек.

Введем теперь степень завершенности** теплового эффекта $a(t)$, равную отношению величины теплового эффекта $Q(t)$ в момент времени t к полному (завершен-

* При проведении измерений в изотермических условиях использовался ботанический экспериментальный и теоретический материал, изложенный в книге Э. Кальве и А. Прата [7]. В отличие от применяемых нами приборов, в микрокалориметрах Кальве термическим сопротивлением является воздушный промежуток.

** Если бы процесс молекулярного упорядочения в полимерах был простым процессом, описываемым только одним параметром — степенью кристалличности, то ее естественно было бы положить пропорциональной степени завершенности теплового эффекта a . Однако, в связи со сложностью процессов молекулярного упорядочения в полимерах, это широко распространенное предположение представляется необоснованным, вследствие чего мы не вводим в рассмотрение количественное выражение для степени кристалличности, а описываем процесс кристаллизации степенью завершенности теплового эффекта, непосредственно связанного с молекулярным упорядочением.

ному) тепловому эффекту $Q(t_\infty)$.

$$\alpha(t) = \frac{\int_{t_0}^t q(t) dt}{\int_{t_\infty}^t q(t) dt} = \frac{Q(t)}{Q(t_\infty)} = \beta Q(t), \quad (5)$$

где $\beta = 1 / Q(t_\infty)$, t_0 и t_∞ — время соответственно начала и конца процесса.

Из формул (4) и (5) получаем уравнение для расчета величины α :

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q(t_\infty)} = \frac{S(t) + \tau_K d\Delta T(t)}{S(t_\infty)}, \quad (6)$$

причем

$$\Delta T_0 = \Delta T_\infty = 0; \quad \alpha(t_0) = 0; \quad \alpha(t_\infty) = 1.$$

Заметим, что в уравнение (6) константа K не входит, поскольку определения α относительны. Для непосредственного расчета скорости процесса из кривой температурного перепада на оболочке используется следующее уравнение, вытекающее из предыдущих:

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = \frac{q(t)}{Q(t_\infty)} = \frac{\Delta T + \tau_K \frac{d\Delta T}{dt}}{S(t_\infty)}. \quad (7)$$

Вычисление выражения $\Delta T + \tau_K d\Delta T / dt$ удобнее всего производить графически. Полученная кривая представляет истинную кривую тепловыделения.

б) Аппаратура. Установка состоит из калориметра, термостата, заполненного силиконовым маслом, и электронного автоматического потенциометра. Примененный в настоящей работе калориметр по своему устройству аналогичен описанному в нашей предыдущей работе [5] и отличается лишь некоторыми конструктивными параметрами, которые и указаны ниже. Калориметр представляет собой алюминиевый цилиндр диаметром 72 мм и высотой 85 мм, в четырех симметричных ячейках (диаметр 15 мм) которого расположены четыре керамические оболочки толщиной 2 мм, внутренним диаметром 9 мм и высотой 21 мм. Каждая из оболочек набрана из трех колец. На поверхности каждой из них расположена дифференциальная термобатарея из 40 спаев медь — копель, изготовленная электролитическим способом. Все термобатареи на колышах одной оболочки соединены последовательно. В каждую из оболочек вставлена латунная гильза наружным диаметром 7,8 мм, толщиной стенок 0,2 мм и высотой 21 мм. Термобатареи изолированы от стенок гильзы и калориметра тонкими прокладками из споды. Оболочки с гильзами в ячейках калориметра зафиксированы цементом, а торцы оболочек, соприкасающиеся с воздухом, дополнительно покрыты слоем температуростойкого кремнийорганического клея, предохраняющего дифференциальные термобатареи от доступа влаги. В гильзы вставляются калориметрические сосуды из нержавеющей стали высотой 23 мм с толщиной стенок 0,2 мм. Их наружные поверхности притерты к внутренним поверхностям латунных гильз, обеспечивая хороший тепловой контакт между ними. В одну из ячеек помещают сосуд, заполненный инертным веществом (Al_2O_3), а в остальные три — исследуемое вещество. Навеска исследуемого вещества составляет 0,3—0,7 г. Как видно из схемы, изображенной на рис. 2, каждая из термобатарей калориметрических ячеек, в которой находятся образцы, при измерении подключается навстречу батарее ячейки с инертным веществом (аналогично тому, как это показано на рис. 1). Такой дифференциальный метод измерений позволяет не менее чем на порядок снизить требования к качеству терmostатирования, а использование прибора с четырьмя калориметрическими ячейками дает возможность вести опыт с тремя образцами одновременно в одинаковых температурных условиях. (Этот же калориметр может быть использован и для проведения теплового анализа.)

Для терmostатирования применялся ультратермостат Хеппера, обеспечивающий точность терmostатирования в интервале температур $90—180^\circ \pm 0,06^\circ$. Крышка термостата была дополнительно покрыта изоляцией. В различных опытах для тем-

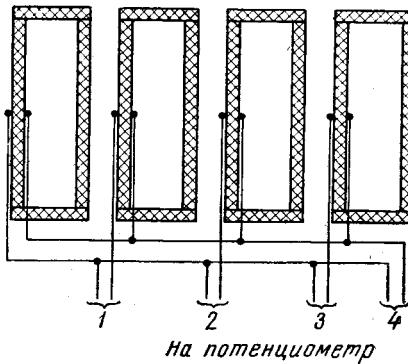


Рис. 2. Схема подключения калориметрических ячеек:
1, 2, 3 — исследуемое вещество; 4 — инертное вещество

пературных измерений использовали одноточечные электронные автоматические потенциометры с непрерывной записью ЭПП-09М2 со шкалами, доведенными до 2 и 5 мв, а также многоточечный потенциометр КВТ-42 (ГДР) со шкалой 2 мв.

Как указано выше, установка была прокалибрована введением в калориметр мощности постоянного тока, которая измерялась по обычной потенциометрической схеме [9]. Кривые температурного перепада, записанные потенциометром, обрабатывали по приведенным выше формулам. При обработке кривых использовали планиметр ПП-2к. Общая погрешность измерения, в основном обусловленная погрешностями регистрации на электронном потенциометре, а также планиметрирования не превышает 1,5%.

в) Проведение эксперимента. Объектом исследования служил полиэтилен низкого давления с характеристической вязкостью $[\eta] = 0,55$, измеренной в декалине при 135°. Молекулярный вес, рассчитанный по формуле $[\eta] = 6,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,7}$, равен $1,66 \cdot 10^5$ [10]. Цилиндрические образцы диаметром 7 мм и высотой 20 мм прессовали из гранул при 170° и давлении 100 кГ/см². Отпрессованные образцы помещали в калориметрические сосуды и подвергали предварительной термообработке, обязательно включающей полное расплавление образца. Затем их охлаждали до температуры, на несколько градусов превышающей T_{cr} , переносили в терmostатированный калориметр, в котором охлаждали до температуры кристаллизации и закристаллизовывали. Исходной предварительной термообработкой служил нагрев образцов до 160° и выдержка их при этой температуре в течение 10 мин. Для выяснения влияния предварительной термообработки на кинетику изотермической кристаллизации были проведены специальные опыты при 125,5°. Они включали в себя следующие три режима термической обработки: 1) образец нагревали до 160°, медленно (0,3—0,4 град/мин) охлаждали до 135° и затем помещали в терmostатированный калориметр; 2) образец нагревали до 160° и выдерживали при этой температуре 3 часа; 3) образец нагревали до 200° и выдерживали при этой температуре 10 мин.

Значение $Q(t_\infty)$ (см. уравнение (6)) в каждом опыте определяли по величине площади, ограниченной кривой температурного перепада ΔT и осью времени. Во всех опытах эти площади отличались не более чем на величину точности планиметрирования. Это указывает на одинаковую завершенность процесса выделения тепла во всех опытах. Кроме того, теплоты плавления, которые определяли при последующем нагревании (как описано в [6]), соответствовали теплотам кристаллизации.

Скорость процесса выделения тепла при кристаллизации полиэтилена в чрезвычайно сильной степени зависит от температуры (в интервале 124—128° она изменяется на 3—5 порядков). Поэтому надежные данные были получены лишь в интервале 125—126,5°, так как ниже 125° наблюдались очень сильные входные эффекты (кристаллизация начиналась раньше, чем образец достигал изотермических условий опыта). Выше 127° процесс протекал настолько медленно, что при имеющейся термостатирующей и регистрирующей аппаратах не удалось поддерживать изотермические условия в течение нескольких десятков часов и автоматически регистрировать очень малые тепловые потоки.

Небольшие входные эффекты наблюдались и при температурах ниже 126°. В этих случаях кривая ΔT экстраполировалась к начальному моменту тепловыделения, который определялся по отклонению кривой возврата к «термическому» нулю от экспоненциального вида при помощи эталонной показательной функции.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты эксперимента представлены на рис. 3.

Данные по кинетике изотермической кристаллизации позволяют сделать выводы о типе структурообразования в полимерах. Согласно теоретическим представлениям Аврами [11], развитым им для случая образования кристаллической фазы в низкомолекулярных веществах, процесс фазового перехода в этом случае описывается следующим основным соотношением:

$$\alpha = 1 - e^{-K_0 t^n}, \quad (8)$$

где α — доля вещества, подвергшегося фазовому превращению ко времени t ; n — константа, характеризующая для данного вещества тип зародышеобразования и тип растущих структур; n может принимать значения 1, 2, 3 и 4. K_0 — константа скорости.

Эти представления полностью перенесены на полимеры [12] и теоретически показано [13], что хотя полимеры и не подвергаются полному превращению, уравнение [8] должно с достаточной полнотой описывать кинетику их изотермической кристаллизации, если под α подразумевать

закристаллизовавшуюся долю полимера. Константы n и K_0 легко определяются, если экспериментальные результаты представить в предложенных Аврами координатах $\lg [-\lg (1 - \alpha)] - \lg t$. Действительно, дважды логарифмируя уравнение (8), имеем:

$$\lg [-\lg (1 - \alpha)] = \lg 0,434 K_0 + n \lg t. \quad (9)$$

В указанных координатах наклон получающейся прямой K оси абсцисс дает значение n , а по отрезку, отсекаемому ею на этой же оси или на оси ординат, можно определить значение K_0 .

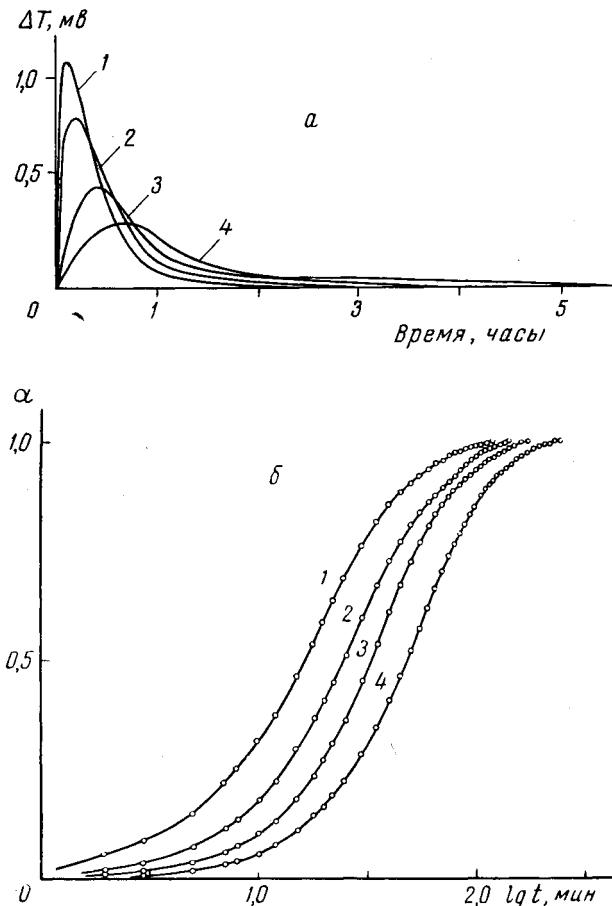


Рис. 3. α — Кривые временной зависимости температурного перепада ΔT .

1 — 125,1°; 2 — 125,6°; 3 — 126,1°; 4 — 126,6°

δ — Зависимость степени завершенности теплового эффекта α от $\lg t$ при постоянной температуре:

1 — 125,1°; 2 — 125,6°; 3 — 126,1°; 4 — 126,6°

На рис. 4 полученные нами экспериментальные результаты представлены в указанных координатах, причем роль α играет в нашем случае степень завершенности теплового эффекта, характеризующая долю превращенного вещества (см. уравнение (5) и примечание к нему). Из рисунка видно, что процесс кристаллизации полиэтилена подчиняется уравнению Аврами лишь до значения $\alpha = 0,4-0,5$ *. Найденные значения

* При расчете значений n и K_0 , представленных в таблице, во внимание принимались лишь прямолинейные участки кривых.

константы n не являются целыми числами, как это вытекает из представлений Аврами, а находятся между значениями 1 и 2 (таблица). Последние соответствуют, согласно Аврами, образованию линейных (фибрillярных) структур на термических и атермических зародышах. Кроме того, $n = 2$ отвечает также образованию плоских структур на атермических зародышах.

Значения констант n и K_0

T_{kp} , °C	n	$\lg t_{\alpha=0,9}$	$\lg K_0 = 0,362 - n \lg t_{\alpha=0,9}$
125,1	1,235	1,64	-1,663
125,6	1,43	1,75	-2,138
126,1	1,6	1,845	-2,588
126,6	1,6	2,0	-2,838

Полученные нами значения константы n объясняются, вероятно, одновременным действием всех указанных выше механизмов роста. Учитывая ступенчатый характер развития молекулярного упорядочения в полимерах [14], можно предположить, что на этой стадии паряду с внутрипачечной кристаллизацией (линейные структуры) происходит образование лент, лепестков (плоские структуры).

На рис. 5 представлены результаты опытов по исследованию влияния различных режимов термообработки на кинетику кристаллизации полиэтилена. Из рисунка видно, что и в этих случаях кристаллизация полиэтилена подчиняется уравнению Аврами также лишь до значений

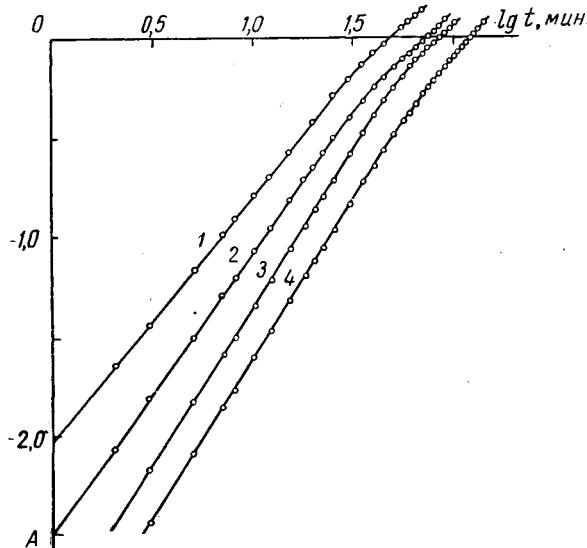


Рис. 4. Зависимость $\lg [-\lg (1 - \alpha)]$ (A) от $\lg t$:
1 — 125,1°; 2 — 125,6°; 3 — 126,1°; 4 — 126,6°

$\alpha = 0,4-0,5$. Все режимы термообработки влияют на кинетику кристаллизации, причем константа скорости значительно более чувствительна к термообработке, чем n . Указанное влияние термообработки может быть объяснено тем, что в расплавах полимеров должна сохраняться высокая упорядоченность цепных молекул [15]. Такими образованиями могут быть наиболее упорядоченные участки пачек и даже, вероятно, отдельные пачки. Они, возможно, и являются гетерогенными образованиями, инициирующими рост структур при кристаллизации. После нагрева до 200°

в расплаве уменьшается число таких устойчивых образований. Аналогичное влияние оказывает длительная выдержка при 160° и медленное охлаждение до температуры кристаллизации. Термообработка изменяет соотношение между атермическими и термическими зародышами в пользу последних, а результатом такого перераспределения является увеличение константы n с 1,35 до 1,55.

Результаты дилатометрических исследований [16, 17] обычно приводят к значениям n от 3 до 4, что соответствует объемным (сферолитным)

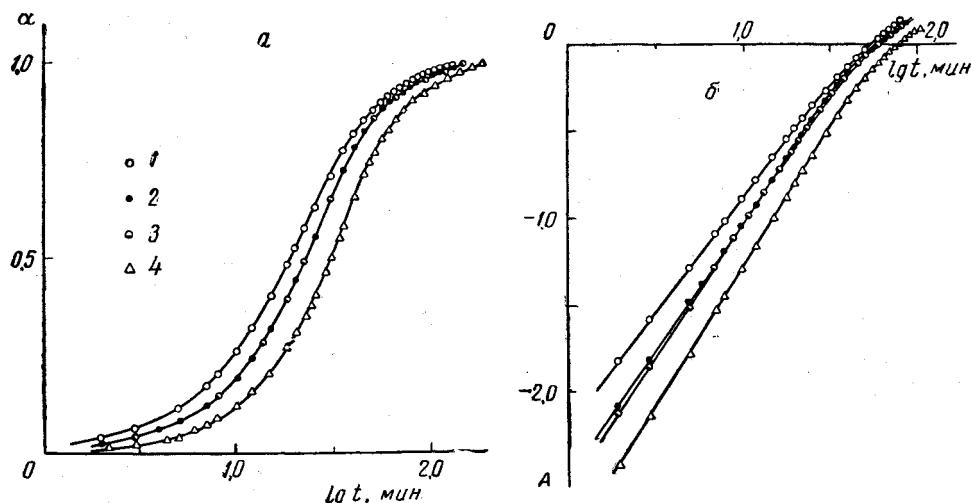


Рис. 5. Влияние режимов термообработки на кинетику кристаллизации полиэтилена ($T_{kp} = 125,5^\circ$). *a* — Зависимость степени завершенности теплового эффекта от времени:

1 — выдержка при 160° 10 мин.; 2 — медленное (0,3 град/мин) охлаждение от 160 до 135° ; 3 — выдержка при 160° 3 часа; 4 — выдержка при 200° 10 мин.

b — Зависимость $\lg[-\lg(1 - \alpha)]$ (*A*) от $\lg t$

Обозначения те же, что и на рис. 5, *a*

образованиям, растущим па атермических или термических зародышах. Однако показано, что для образцов с различным молекулярным весом и при различных режимах предварительной тепловой обработки константа n может изменяться от 2 до 4 [18].

Большая чувствительность полиэтилена к предварительной тепловой обработке, а также ограниченная область, в которой он подчиняется уравнению Аврами, не позволяют с достаточной уверенностью сравнить результаты калориметрического и дилатометрического исследований.

В единственной известной нам работе, где для исследования кинетики кристаллизации полиэтилена применен калориметрический метод, в области, подчиняющейся уравнению Аврами, получено $n = 3$ [3]. Однако результаты работы Мартина и Мюллера нам представляются ненадежными, поскольку авторы не учитывали влияния тепловой инерции на кинетику тепловыделения. Ее влияние особенно заметно в начальных стадиях процесса, а именно, эта область и явилась предметом анализа и выводов Мартина и Мюллера об особенностях кинетики изотермической кристаллизации полимеров.

Результаты калориметрических исследований кинетики изотермической кристаллизации полиэтилена показывают систематическое отклонение от уравнения Аврами в области $\alpha = 0,4—0,5$. Эти отклонения обусловлены, по-видимому, сложным многоступенчатым характером образования кристаллической структуры в полимерах.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г. Л. Слонимскому за постоянный интерес к работе.

Выводы

1. Разработана малоинерционная микрокалориметрическая установка, при помощи которой исследована кинетика изотермической кристаллизации полиэтилена.

2. Показано, что кристаллизация полиэтилена подчиняется уравнению Аврами лишь в ограниченной области ($\alpha = 0,4-0,5$). В области, подчиняющейся уравнению Аврами, можно предположить образование линейных структур (внутрипачечная кристаллизация) и рост плоских структур (ленты, лепестки).

3. Кинетика изотермической кристаллизации полиэтилена зависит от предварительной термообработки.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт физико-технических
и радиотехнических измерений

Поступила в редакцию
22 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Mandelkern, F. A. Quinn, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, **25**, 830, 1954; *Makromolek. Chem.*, **41**, 86, 1960.
2. B. v. Falkai, *Kolloid-Z.*, **162**, 138, 1959; F. J. Limbert, E. Baeg, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 3317, 1963.
3. H. Martin, F. H. Müller, *Kolloid-Z.*, **191**, 1, 1963.
4. Ю. П. Барский, Тр. НИИстройкерамики, 1953, вып. 8, 143; 1961, вып. 18, 126; 1962, вып. 20, 99; Тр. I совещ. по термографии. Изд. АН СССР, 1955, 82; Тр. VI совещ. по экспериментальной минералогии и петрографии, М., 1961.
5. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия. Изд. МГУ, 1954.
6. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
7. Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд. иностр. лит., 1963.
8. Ю. П. Барский, Тр. II совещ. по тепло- и массообмену, Минск, 1965.
9. С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, ч. I. Изд. МГУ, 1964.
10. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1963.
11. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103, 1939; **8**, 212, 1940; **9**, 177, 1941.
12. L. B. Morgan, *Philos. Trans. Roy. Soc. London A*, **247**, 13, 1954.
13. Л. Манделькерн, Успехи химии, **27**, 193, 1958.
14. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
15. В. А. Карагин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., **19**, 131, 1957.
16. W. Banks, M. Gordon, R. J. Roe, A. Sharples, *Polymer*, **4**, 61, 1963.
17. F. J. Rybníkář, *J. Polymer Sci.*, **44**, 517, 1960.
18. J. Rabesiaka, A. J. Kovacs, *J. Appl. Phys.*, **32**, 2314, 1961.

CALORIMETRIC STUDY OF KINETICS OF ISOTHERMAL POLYETHYLENE CRYSTALLIZATION

Yu. K. Godovskii, Yu. P. Barskii

Summary

It was designated low inertial microcalorimetric apparatus and by means of it the kinetics of isothermal polyethylene crystallization was studied. The crystallization of polyethylene is ruled by the Avramys' equation in the limited region ($\alpha = 0,4-0,5$). In this region there are supposed to be formed the fibrillar structures (intrabunch crystallization), the tapes and the leaves. The deviation from the Avramys' equation is apparently related to the complex manystep character of the crystalline phase formation in polymers. The kinetics of isothermal crystallization of polyethylene is affected by the prior thermal treatment of the sample.