

УДК 678.01:53+678.742

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ
ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО
ПОЛИПРОПИЛЕНА***

Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский

В последнее время появился ряд работ, посвященных изучению кинетики изотермической кристаллизации изотактического полипропилена [1—10]. Авторы большинства этих работ, используя результаты в основном дилатометрических и микроскопических исследований и обсуждая их в рамках теории кристаллизации Аврами, приходят к выводу, что в полипропилене во всем исследованном интервале температур происходит рост объемных структур. Это особенно наглядно видно из микроскопических исследований образования и кинетики роста сферолитов. Дилатометрически показано также [2, 3], что процесс молекулярного упорядочения в изотактическом полипропилене полностью описывается уравнением Аврами в отличие от полиэтилена, процесс кристаллизации которого подчиняется этому уравнению лишь в ограниченной области [11, 12].

Предметом настоящей работы является исследование кинетики изотермической кристаллизации полипропилена калориметрическим методом. Как видно из приведенных далее данных, этот метод исследования, ранее для изотактического полипропилена не применявшимся, дает новые результаты.

Методика измерений не отличалась от применявшейся в работе [12]. Объектом исследования служил полипропилен типа Моплен АД с молекулярным весом $M = 4,5 \cdot 10^5$. Цилиндрические образцы диаметром 7 мм и высотой 18—20 мм прессовали при 210° и давлении 100 кГ/см². Пленки толщиной 150 μ готовили при этих же параметрах. Чтобы пленки не превратились в монолитную массу во время предварительной термообработки, их прокладывали двумя листками тонкой алюминиевой фольги, а затем скатывали в цилиндрики и помещали в калориметрический сосуд.

Стандартным видом предварительной термообработки до помещения образцов в калориметр являлся нагрев до 190° и выдержка при этой температуре в течение 10 мин. Для определения влияния режимов термической обработки на кинетику кристаллизации образцы нагревали до 180, 220 и 240° и выдерживали при этих температурах 10 мин.

Тонкие срезы с образцов производили на микротоме. Структуры этих срезов, а также пленок рассматривали в проходящем линейно поляризованном свете в микроскопе МИН-8.

Экспериментальные результаты

На рис. 1, б представлены кривые временной зависимости теплового потока $q(t)$ через оболочку калориметра — термокинетические кривые (для температур ниже 125° термокинетические кривые рассмотрены далее

* 2-е сообщение из серии «Калориметрическое изучение кинетики изотермической кристаллизации полимеров».

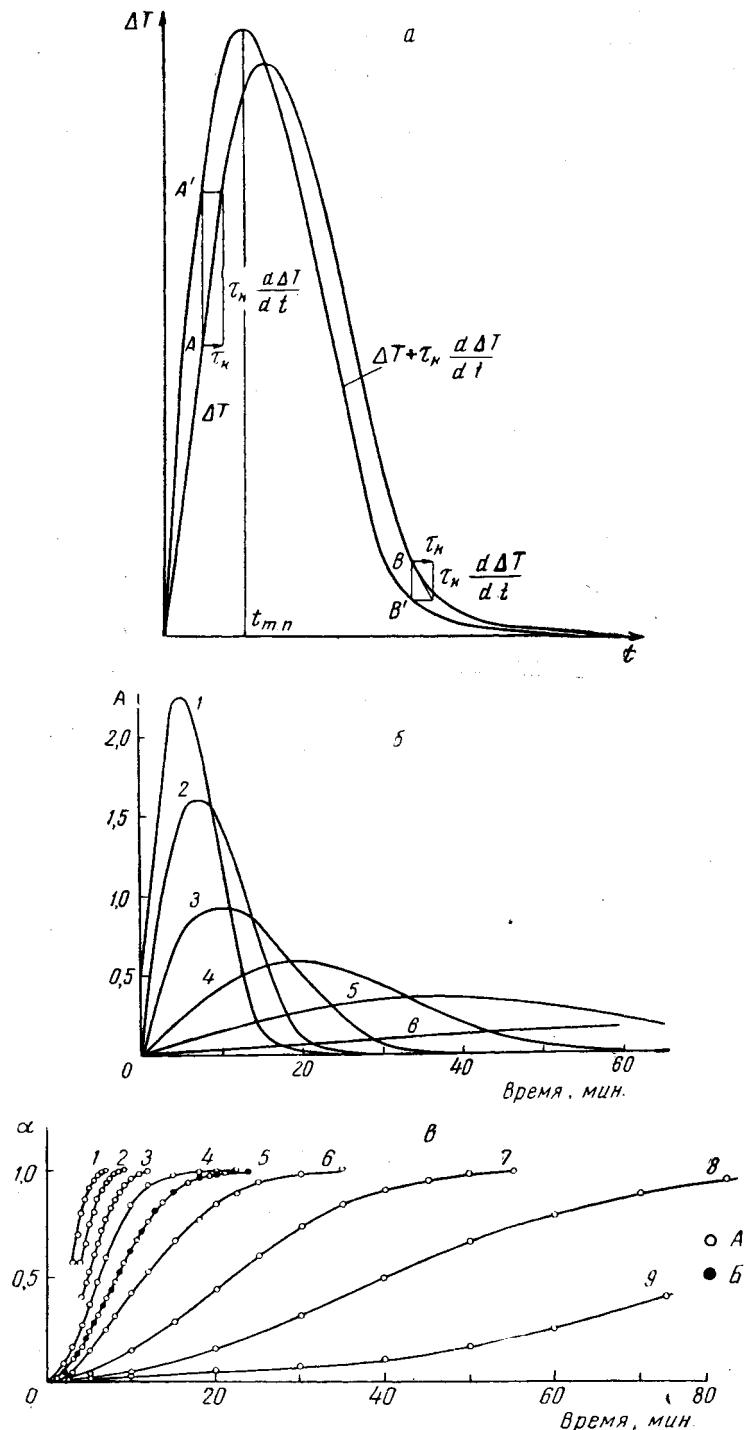


Рис. 1. а — Построение термохимической кривой на основании записанной кривой ΔT .

τ_K — константа калориметрической ячейки, заполненной полипропиленом. Константу τ_K определяли при различных заполнениях калориметрического сосуда для температур расплавленного и закристаллизованного образца. Для исследовавшихся образцов τ_K изменялась от 55 до 75 сек. $t_{\text{т.п.}}$ — время, соответствующее максимуму на термохимической кривой б — Кривые временной зависимости теплового потока $q(t)$ через оболочку калориметрической ячейки — термохимические кривые:

1 — 125°; 2 — 127,5°; 3 — 130°; 4 — 132,5°; 5 — 135°; 6 — 137,5°. По оси ординат: $\Delta T + \tau_K (d\Delta T/dt)$, мв (А)

с — Изотермы кристаллизации (зависимость степени завершенности теплового эффекта α от времени при постоянной температуре):

1 — 117°; 2 — 120°; 3 — 122,5°; 4 — 125°; 5 — 127,5°; 6 — 130°; 7 — 132,5°; 8 — 135°; 9 — 137,5°.
A — цилиндрические образцы, B — пленки. $T_{\text{кр}} = 129^\circ$

отдельно, ввиду несколько отличного способа их обработки *). Пример построения термической кривой приведен на рис. 1, а. На этом же рисунке представлены соответствующие этим кривым изотермы кристаллизации (рис. 1, б), т. е. зависимость степени завершенности теплового эффекта α [12] от времени t при постоянной температуре **. Как и следовало ожидать, на термокинетических кривых имеется максимум, а изотермы кристаллизации имеют соответственно точку перегиба. Максимумы

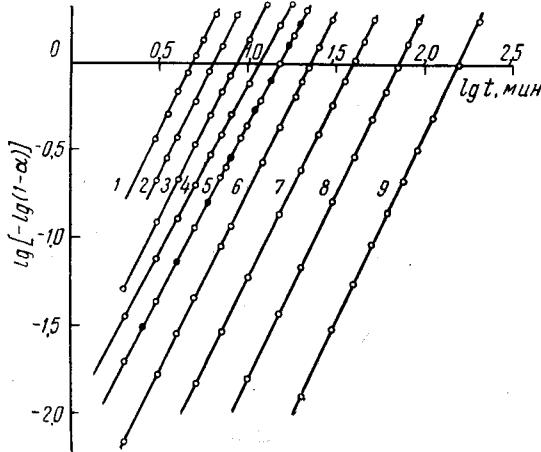


Рис. 2. Зависимость $\lg [-\lg (1 - \alpha)]$ от $\lg t$:
Обозначения те же, что и на рис. 1, б. А — цилиндрические образцы, Б — пленки. $T_{\text{кр}} = 129^\circ$

на термокинетических кривых и точки перегиба на изотермах совпадают, так как $d^2\alpha / dt^2 = dq(t) / Q(t_\infty) dt$ (см. уравнение (7) в работе [12]), а в точке максимума $dq(t) / dt = 0$.

Как видно из рис. 2, на котором полученные результаты представлены в координатах Аврами, процесс молекулярного упорядочения изотактического полипропилена во всем исследованном температурном интервале подчиняется уравнению Аврами со значением константы $n = 2$. Мы разработали новый метод обработки результатов кинетических исследований.

Так как процесс описывается уравнением

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

из условия $d^2\alpha / dt^2 = 0$, получаем для точки перегиба:

$$K_0 n t_{\text{т.п.}}^n = n - 1, \quad (2)$$

где $t_{\text{т.п.}}$ — время максимума на термокинетической кривой.

Совместное решение (1) и (2) приводит к важной формуле. Подставляя значение K_0 из (2) в (1), получим:

$$\alpha_{\text{т.п.}} = 1 - e^{-(n-1)/n}, \quad (3)$$

где $\alpha_{\text{т.п.}}$ — степень завершенности теплового эффекта в точке перегиба изотермы кристаллизации.

Поскольку точка перегиба изотермы кристаллизации совпадает с максимумом на термокинетической кривой, то из (3) следует, что положение этого максимума определяется лишь значением константы n . Хотя последняя, согласно Аврами, может принимать лишь значения 1, 2, 3 и 4,

* Термокинетическая кривая $\Delta T + \tau_K d\Delta T / dt$ выражает тепловой поток $q(t)$ с точностью до постоянного фактора (см. уравнения (4) и (7) в работе [12]).

** Смещение изотермы кристаллизации для пленок в сторону более высоких скоростей связано с лучшим теплоотводом в тонких пленках, к тому же окруженных высокотеплопроводной металлической фольгой.

на рис. 3 представлена зависимость $\alpha_{т.п.}$ от любых значений n , вычисленная по формуле (3). Кривая асимптотически приближается к значению $\alpha_{т.п.} = 0,632$. Из формулы (3) имеем:

$$n = \frac{1}{1 + 2,3 \lg(1 - \alpha_{т.п.})}. \quad (4)$$

Определив из термокинетических кривых $\alpha_{т.п.}$, по формуле (4) вычисляем значение n , а подставляя n и значение времени точки максимума в формулу (2), находим K_0 .

В работе [13] подчеркивается, что при обработке экспериментальных данных, полученных дилатометрическим методом, трудно решить, равняется ли n трем, четырем или даже двум при сравнении с теоретическими изотермами. Двойное логарифмирование при представлении экспериментальных данных в координатах Аврами вносит ошибку в значение константы n до 5 %. Точность определения констант по предлагаемому способу обработки

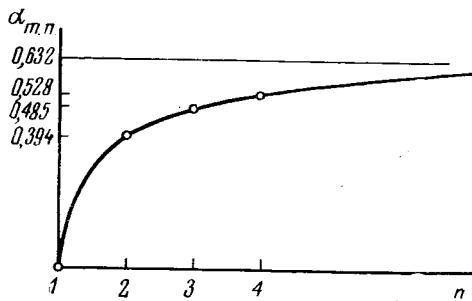


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\alpha_{т.п.}$ от значений n

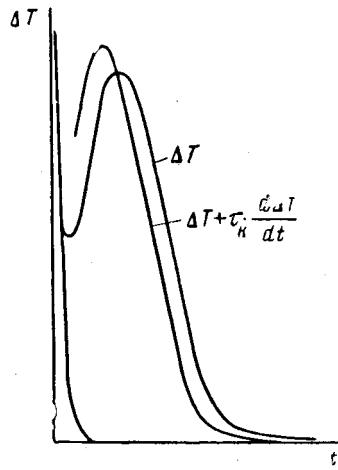


Рис. 4

Рис. 4. Кривая температурного перепада ΔT и термокинетическая кривая $q(t)$ для температуры 122,5°. Показана также кривая возврата к «термическому» нулю в случае отсутствия «входного» эффекта

экспериментальных данных можно легко оценить. Найдем ошибку в определении n в зависимости от величины $\alpha_{т.п.}$. Из (4) имеем:

$$dn = \frac{d\alpha_{т.п.}}{(1 - \alpha_{т.п.})[1 + 2,3 \lg(1 - \alpha_{т.п.})]^2}. \quad (5)$$

Из (5) и (4) после простых преобразований имеем:

$$\frac{dn}{n} = n \frac{d\alpha_{т.п.}}{\alpha_{т.п.}} \frac{\alpha_{т.п.}}{1 - \alpha_{т.п.}}. \quad (6)$$

Как видно из рис. 3, если $n = 2$, то $\alpha_{т.п.} = 0,394$, а если $n = 3$, то $\alpha_{т.п.} = 0,485$. С учетом этого имеем:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{n} &\approx 1,32 \frac{d\alpha_{т.п.}}{\alpha_{т.п.}} && (\text{для } n = 2), \\ \frac{dn}{n} &\approx 2,84 \frac{d\alpha_{т.п.}}{\alpha_{т.п.}} && (\text{для } n = 3). \end{aligned} \quad (7)$$

$d\alpha_{т.п.}/\alpha_{т.п.}$ не превышает 3 %, и, таким образом, dn/n составляет $\sim 4\%$ для $n = 2$ и $8,5\%$ для $n = 3$. Сравнение с методом двойного логарифмирования показывает, что точность определения констант по разработанному нами методу находится в тех же пределах.

Обработка термокинетических кривых, полученных ниже температуры 125° , несколько отличалась от обычной, ввиду сильных входных эффектов (тепловыделение начинается раньше, чем образец достигает изотермических условий опыта).

На рис. 4 показана кривая температурного перепада и соответствующая ей термокинетическая кривая при температуре кристаллизации $122,5^\circ$. Из него видно, что определить площадь, соответствующую полной теплоте кристаллизации $Q(t_\infty)$, не представляется возможным. Поэтому после кристаллизации при температурах ниже 125° определялась теплота плавления образцов, как это описано в работе [14]. В пределах ошибки опыта

Значение констант n и K_0

T_{kp} , °C	По точке перегиба			Из координат Аврами	
	время точки перегиба, $t_{t.p.}$, мин.	$\alpha_{t.p.}$	n	K_0	n
117	—	—	—	—	2,09
120	—	—	—	—	2,05
122,5	3,9	0,4	2,04	$3,12 \cdot 10^{-2}$	2,0
125	5,15	0,396	2,02	$1,855 \cdot 10^{-2}$	1,98
127,5	7	0,397	2,02	$9,94 \cdot 10^{-3}$	1,99
130	10	0,388	1,96	$5,38 \cdot 10^{-3}$	2,01
132,5	19	0,4	2,04	$1,25 \cdot 10^{-3}$	2,03
135	33	0,4	2,04	$4,03 \cdot 10^{-4}$	2,05
137,5	70,5	0,403	2,07	$7,84 \cdot 10^{-5}$	2,04

она соответствовала теплоте кристаллизации, полученной в опытах при температурах выше 125° . В связи с этим обработка указанных термокинетических кривых проводилась в обратном направлении по сравнению с развитием процесса кристаллизации до точек, где начинало сказываться влияние входных эффектов. По точке перегиба удалось обработать лишь данные для температуры кристаллизации $122,5^\circ$, поскольку ниже этой температуры и максимумы на термокинетических кривых попадали в область входных эффектов.

В таблице приведены значения констант n и K_0 , полученные из рис. 2 и найденные по формулам (4) и (2).

На рис. 5 представлена зависимость логарифма константы K_0 от степени переохлаждения, т. е. от значений $T_{пл} - T_{kp}$ ($T_{пл}$ — температура плавления *, T_{kp} — температура кристаллизации). Из рисунка видно, что экспериментальные точки ложатся на сложную ломаную кривую с изломом в точке, соответствующей температуре кристаллизации 130° . Излом кривой связан, по-видимому, со способностью изотактического полипропилена кристаллизоваться с образованием кристаллических решеток нескольких форм. В работе [15] показано, что в случае кристаллизации при температурах выше 130° образуется α -форма изотактического полипропилена, а при температурах ниже 130° — β -форма. При этой же температуре происходит изменение и типа надмолекулярных образований (сферолитов) [8].

* При построении кривой, представленной на рис. 5, использовались значения температур плавления полипропилена, полученные в работах [2, 7] при исследовании под поляризационным микроскопом.

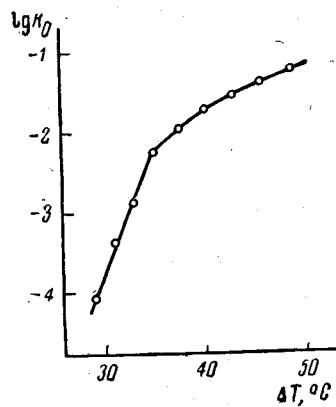


Рис. 5. Зависимость логарифма константы K_0 от степени переохлаждения: $\Delta T = T_{пл} - T_{kp}$

На рис. 6 показано влияние режимов термообработки на кинетику кристаллизации. Процесс и в этих случаях также описывается уравнением Аврами с $n = 2$. Столь малое влияние указанных режимов термообработки на скорость кристаллизации связано, вероятно, с тем, что гетерогенные образования, которые инициируют рост структур при кристаллизации, очень устойчивы в расплаве.

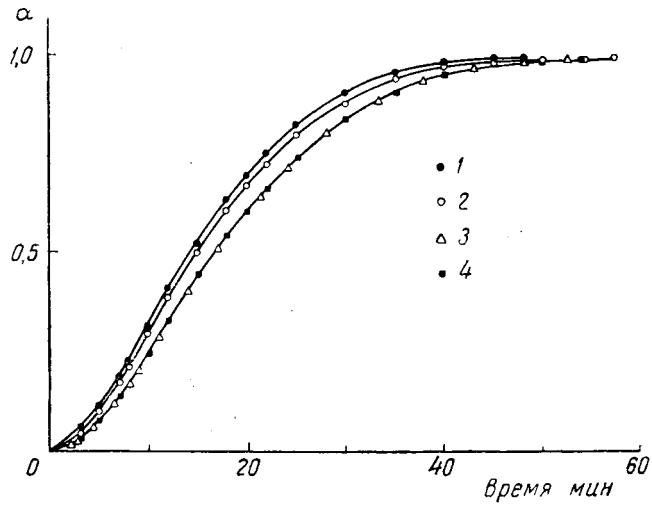


Рис. 6. Изотермы кристаллизации полипропилена:
 $T_{kp} = 131^\circ$, 1 — 180° ; 2 — 190° ; 3 — 220° ; 4 — 240° . $t = 10$ мин.

Микроскопическое изучение структуры тонких срезов с образцов показало наличие в них отчетливо выраженных сферолитных образований диаметром до 100—120 μ . Сферолиты несколько большего диаметра наблюдались и в пленках.

Обсуждение результатов

Константа n характеризуется типом растущих структур и типом зародышеобразования. Поэтому значение n неоднозначно определяет указанные характеристики. Полученное значение $n = 2$ может соответствовать лишь следующим двум случаям: росту плоских структур на атермических зародышах и росту линейных структур на термических зародышах. Исследования дают основания полагать, что в расплавах полимеров, нагретых на несколько десятков градусов выше температуры плавления, еще остаются устойчивые упорядоченные образования [16]. Для изотактического полипропилена это показано для температуры 200° [17].

Проведенные нами опыты по выяснению влияния предварительной термической обработки на кинетику изотермической кристаллизации показывают также, что нагрев даже до 240° не изменяет значения константы n . Предположение об одновременном случайном взаимнокомпенсирующем изменении типа зародышеобразования и типа растущих структур, по-видимому, исключается. Все это позволяет считать, что рост структур в исследованном температурном интервале в полипропилене происходит на атермических зародышах и значение $n = 2$ отвечает образованию плоских структурных элементов.

Дилатометрические и микроскопические исследования кинетики изотермической кристаллизации изотактического полипропилена показывают, что кристаллизация полипропилена подчиняется уравнению Аврами со значением $n = 3$, которое отвечает росту объемных структур на атерми-

ческих зародышах. Обычно полагают, что элементами этих объемных структур являются сферолиты [2, 3].

Нам представляется, что указанное несоответствие между результатами калориметрического и дилатометрического исследований кинетики изотермической кристаллизации изотактического полипропилена находится в прямой связи с многоступенчатостью процесса образования кристаллической структуры в полимерах. В настоящее время ступенчатый характер образования кристаллической фазы прослежен на многих полимерах [18—20]. В полипропилене наиболее часто встречающейся морфологической структурой является сферолитная. Исследования под электронным микроскопом показали, что сферолиты в полипропилене состоят из тонких кристаллических пластин со складчатой формой полимерных цепей [21]. Образование такой сферолитной структуры во многом определяется кинетическими факторами. Поэтому можно думать, что тепловой эффект процесса молекулярного упорядочения в этом случае будет в основном соответствовать изменению энталпии, происходящему при образовании кристаллических пластин и лент.

Это позволяет объяснить расхождение между калориметрическими и дилатометрическими данными. Калориметр не «чувствует» образования сферолитов, поскольку теплоты их образования, очевидно, малы в сравнении с теплотами образования составляющих их плоских структурных элементов. Дилатометрически же оценивается средняя по объему плотность образца, которая существенно зависит также и от упаковки элементов структуры в сферолиты.

В связи с этим интересно сравнить начальные периоды процесса молекулярного упорядочения при калориметрическом и дилатометрическом исследованиях кинетики кристаллизации. Данные Фалькаи [2] показывают, что влияние растущих сферолитов на плотность обнаруживается спустя некоторое время («кажущийся период индукции») после начала процесса. За это же время калориметрически удается зафиксировать тепловой эффект, соответствующий $\alpha = 0,05$.

Расхождение результатов измерения кинетики кристаллизации полипропилена, проведенного двумя различными методами (калориметрическим и дилатометрическим), ярко иллюстрируют также правильность критики [22] понятия «степень кристалличности», как понятия физически малосодержательного и не соответствующего особой природе кристаллизации полимеров. Многоступенчатость процесса кристаллизации и одновременное существование разных типов кристаллических образований в одном и том же полимерном теле [23] приводят к принципиальной невозможности полной характеристики глубины кристаллизации каким-либо одним параметром (степенью кристалличности).

Совершенно ясно, что разные методы измерения степени кристалличности приведут к непротиворечивым результатам только в тех случаях, в которых измеряемые этими методами суммы эффектов будут близкими. Естественно, что такой результат получится лишь для тех методов, которые основаны на измерении хотя и разных физических величин, но однозначно связанных между собой. Во всех остальных случаях (кроме случайных совпадений) «степени кристалличности», измеренные разными методами, окажутся различными.

Полная характеристика глубины кристаллизации полимера требует исследования существующих типов кристаллических образований, определения их соотношения и т. д. В связи с тем, что эта задача пока еще не решена, исследователи вынуждены пользоваться такими имеющими ограниченное значение характеристиками глубины кристаллизации, как «степень кристалличности», определенная из дилатометрических данных, из тепловых эффектов и т. д.

Любая из этих характеристик далека от исчерпывающей характеристики состояния кристаллического полимера, но может быть использова-

па для ряда оценок, если только не считать ее полной характеристикой кристаллизации, что обычно делается и ведет к ошибкам. Необходимо подчеркнуть, что одновременное рассмотрение нескольких разных характеристик кристалличности полимера должно давать более глубокие сведения о строении полимерного тела, что, в частности, было проиллюстрировано в этой работе сопоставлением процессов нарастания кристалличности в изотактическом полипропилене, определенных по тепловым эффектам и по плотности.

Выводы

1. Впервые кинетика изотермической кристаллизации изотактического полипропиленена изучена калориметрическим методом и показано, что она описывается уравнением Аврами со значением константы $n = 2$. Этому результату противоречат данные Фалькаи, а также Гриффитса и Ренби, напечатанные для полипропиленена дилатометрическим методом, что уравнение Аврами удовлетворяется при значении $n = 3$.

2. Расхождение калориметрических и дилатометрических данных обусловлено сложностью процесса кристаллизации полимеров (многоступенчатость процесса и сосуществование различных кристаллических образований).

3. Полученные результаты ярко показывают ограниченность обычно употребляемого понятия «степень кристалличности» полимера и подчеркивают необходимость разработки объективной оценки глубины процесса кристаллизации.

4. Обращено внимание на желательность одновременного измерения так называемой «степени кристалличности» независимыми методами.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. B. V. Falkai, H. A. Stuart, Kolloid-Z., **162**, 138, 1959.
2. B. V. Falkai, Makromolek. Chem., **41**, 86, 1960.
3. J. H. Griffith, B. G. Ranby, J. Polymer Sci., **38**, 107, 1959.
4. L. Marker, P. M. Hay, G. R. Tilley, R. M. Early, O. J. Sweeting, J. Polymer Sci., **38**, 33, 1959.
5. J. Major, Kunststoffe, **50**, 565, 1960.
6. J. H. Magill, Polymer, **3**, 35, 1962.
7. F. J. Limbert, E. Baer, J. Polymer Sci., **A1**, 3317, 1963.
8. F. J. Padden, H. D. Keith, J. Appl. Phys., **30**, 1479, 1959.
9. H. D. Keith, F. J. Padden, J. Appl. Phys., **35**, 1286, 1964.
10. H. J. Donald, E. S. Humes, L. W. White, J. Polymer Sci., **C6**, 93, 1964.
11. J. Rabesiaka, A. J. Kovacs, J. Appl. Phys., **32**, 2314, 1961.
12. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., **8**, 395, 1966.
13. Л. Мандельберг, Успехи химии, **27**, 193, 1958.
14. Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., **7**, 621, 1965.
15. A. Turneg Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, Makromolek. Chem., **75**, 134, 1964.
16. L. B. Morgan, J. Appl. Chem., **4**, 160, 1954.
17. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **6**, 1190, 1964.
18. А. Келлер, Химия и технол. полимеров, 1959, № 7, 3.
19. В. А. Каргин. Современные проблемы науки о полимерах, Изд. МГУ, 1962.
20. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
21. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **6**, 1136, 1964.
22. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, **24**, 785, 1955.
23. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 3.

CALORIMETRIC STUDY OF KINETICS OF ISOTHERMAL POLYPROPYLENE
CRYSTALLIZATION

Yu. K. Godovskii, G. L. Slonimskii

S u m m a r y

For the first time the kinetics of isothermal crystallization of isotactic polypropylene was studied by means of calorimetric technique and it was shown to be ruled by the Avramy's equation with $n = 2$. This result is in contradiction with the data of Falkai, Graffith and Ranby who found for polypropylene by means of dilatometric method that Avramy's equation is valid with $n = 3$. The deviation of calorimetric and dilatometric data is caused by the complexity of polymers crystallization (manystep process and coexistence of different crystal forms). The results obtained clearly demonstrate the limited value of widely used term of «polymers degree of crystallinity» and emphasize the need of the objective estimation of the extent of crystallization.