

УДК 678.01:53+678.742

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В РАСТВОРАХ
ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА *B. Г. Баранов, Би Жу-чан, Т. И. Волков,
С. Я. Френкель

Существует множество работ (см. [2] и [3]), в которых исследованы надмолекулярные структуры, возникающие при медленном охлаждении разбавленных или концентрированных растворов полимеров. В частности, в работе Каргина с сотр. [4] изучалось структурообразование в разбавленном растворе полипропилена в ксиоле. В запаянной ампуле раствор нагревали до 168° и затем со скоростью 1,5 град/час охлаждали до комнатной температуры; ампулу вскрывали и ее содержимое исследовали микроскопически. При этом наблюдались сферолиты большого размера, а также различные надсферолитные образования [5].

Использование метода малоуглового рассеяния поляризованного света [6] дает возможность исследовать кинетику структурообразования в растворах полимеров без вмешательства в изучаемую систему. Кроме того, отсутствие необходимости приготовления тонких, жидких пленок позволяет в «естественных» условиях проводить изучение надмолекулярного порядка и кинетики его образования в любых объемах объекта.

Прежде чем перейти непосредственно к эксперименту, рассмотрим некоторые проблемы кристаллизации систем полимер — растворитель. При сравнении свободных энергий систем полимер-растворитель в жидком и кристаллическом состоянии при температуре плавления [2] можно вывести соотношение, определяющее понижение точки плавления при введении в систему растворителя:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{RV_u}{\Delta H_u V_1} [v_1 - \chi_1 v_1^2], \quad (1)$$

где T_m^0 — равновесная температура плавления [2] чистого полимера, а T_m — температура плавления при объемной доле растворителя, равной v_1 , R — газовая постоянная, V_u и ΔH_u — объем и энталпия плавления на мономерное звено соответственно, V_1 — молекулярный объем растворителя и χ_1 — свободная энергия взаимодействия полимер-растворитель.

Предполагая, что при температуре плавления

$$\chi_1 = \frac{BV_1}{RT_m}, \quad (2)$$

где B — плотность свободной энергии взаимодействия полимер — растворитель, можно получить более удобное соотношение:

$$\frac{1/T_m - 1/T_m^0}{v_1} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_u}{V_1} \left(1 - \frac{BV_1}{R} \frac{v_1}{T_m} \right). \quad (3)$$

Именно это соотношение будет использовано нами ниже для определения энталпии плавления полипропилена (ΔH_u) на мономерное звено.

* 3-е сообщение из серии «Надмолекулярные структуры в растворах и пленках полимеров» (2-е сообщение см. [1]).

Экспериментальные исследования проводили на поляризационном дифрактометре, описанном в работе [5]. В качестве объекта исследований был выбран стереорегулярный полипропилен фирмы JCJ со степенью изотактичности 97% и $M_h = 10^5$; растворитель — декалин марки х. ч. Приготавливаемые при температуре $\sim 140^\circ$ растворы заливали в плоскопараллельную кювету с зазором в 1 м.м. Перед заполнением кювету также прогревали до 140° , затем в раствор вводили измерительную термопару, и кювету герметизировали тefлоновой крышкой и несколькими слоями поливинилового спирта. В таком состоянии кювету помещали в специально сконструированную термостатирующую приставку, позволяющую работать с растворами и расплавами полимеров при высоких (до 300°) температурах. Термостатирование проводили с точностью $0,5-1^\circ$, температура могла быть определена с точностью $0,5^\circ$.

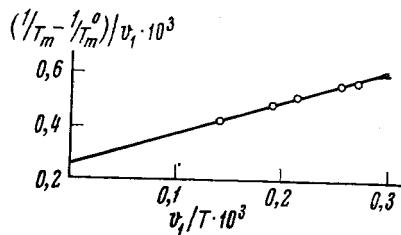


Рис. 1. Зависимость $(1/T_m - 1/T_m^0) / v_1$ от v_1/T_m

ления определяли по исчезновению пропускания света при скрещенных поляроидах [6] при плавном нагревании закристаллизованного раствора.

Для исследуемой системы $T_m^0 = 176^\circ$ [7], $V_u = 46,3$ и $v_1 = 147,0$, тогда из построения зависимости $(1/T_m - 1/T_m^0) / v_1$ от v_1/T_m (рис. 1) легко найти значение ΔH_u . Величина теплоты плавления равна $2,5 \pm 0,1$ ккал/моль, что хорошо согласуется с данными, полученными в работе Дануссо и др. [7]. Далее, из известного соотношения

$$\Delta S_u = \frac{\Delta H_u}{T_m^0} \quad (4)$$

легко найти величину энтропии плавления на мономерное звено $\Delta S_u = (5,5 \pm 0,2)$ энтр. единиц. Таким образом, получены термодинамические параметры, характеризующие процесс плавления изотактического полипропилена.

Параллельно измерениям температуры плавления растворов различной концентрации производилось исследование кинетики образования в них надмолекулярного порядка. Практически при всех условиях кристаллизации наблюдается типичная сферолитная картина рассеяния и, таким образом, всегда имеется возможность достаточно полно количественно интерпретировать процесс структурообразования в растворе.

Опыты проводили следующим образом. Раствор нагревали до некоторой температуры T_1 выше температуры плавления и затем систему охлаждали до температуры T_2 , которая ниже T_m этого раствора. При температуре T_2 в изотермических условиях через определенные промежутки времени снимали малоугловые дифрактограммы.

На рис. 2 приведены типичные H_v дифрактограммы, полученные от 10% раствора при $T_1 = 142^\circ$, $T_2 = 62^\circ$ и $T_m = 93^\circ$ при одинаковых экспозициях ($t = 3$ мин.). Видно, что со временем происходит как увеличение интенсивности рефлексов, так и смешение максимума интенсивности рассеяния в сторону меньших углов. Первое обстоятельство указывает на увеличение общей кристалличности системы. Уменьшение угла рассеяния, как известно [8, 9], отражает увеличение размера рассеивающего элемента. Используя соотношение Бреггов, можно построить зависимость радиуса сферолитов от времени и по наклону прямой (рис. 3) найти скорость их роста. Во всех случаях отсчет времени начинался с момента возникновения картины рассеяния.

Мы провели измерения скорости роста сферолитов для ряда концентраций в интервале от 5 до 40%. Показано, что с увеличением концентрации скорость роста резко возрастает. На рис. 4, А приведены графики скорости линейного роста сферолитов при одинаковых $T_1 = 140^\circ$ и $T_2 = 60^\circ$ для двух концентраций (рис. 4, А, $c = 5\%$ и рис. 4, Б, $c = 25\%$). Видно, что скорость роста в последнем случае в ~ 20 раз больше, хотя $\Delta T = T_2 - T_m$ для этой концентрации гораздо меньше, чем для $c = 5\%$. Кроме того, имеет место сильная зависимость скорости роста сферолитов как от T_1 , так и от T_2 .

На рис. 4, Б показано, что при одной и той же T_1 при изменении T_2 на 12° скорость роста возрастает в ~ 30 раз при $c = 20\%$.

Прежде чем перейти к обсуждению зависимости скорости роста сферолитов от T_1 , остановимся на интересном явлении «временной» или «кинетической памяти», наблюдавшемся нами в растворах полипропилена в декалине. Оно заключается в том, что при многократном повторении цикла

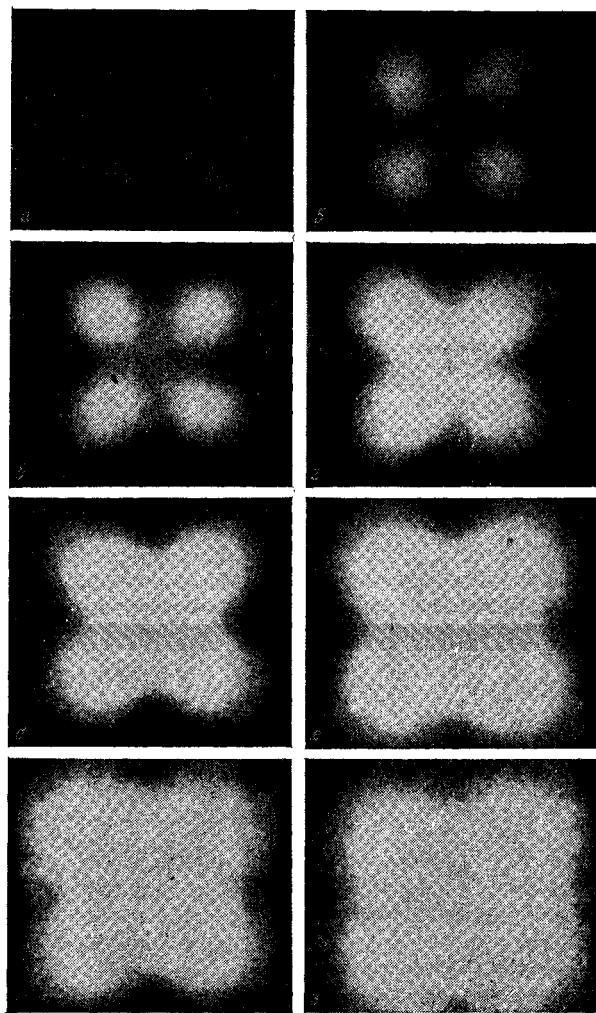


Рис. 2. Изменение H , дифрактограмм во времени:
Время с начала эксперимента (мин.): а — 35, б — 60, в — 100,
г — 125, д — 140, е — 180, ж — 230, з — 310

плавление — кристаллизация без изменения температурных режимов происходит увеличение скорости роста сферолитов. Экспериментально удается наблюдать это явление в узком концентрационном интервале вблизи 10%. При больших концентрациях, так же как и при меньших, кинетическая память не наблюдается. На рис. 5 приведены прямые роста сферолитов при первом и пятом цикле плавление — кристаллизация. Все пять циклов проводились с одинаковой скоростью нагревания и охлаждения: $T_1 = 140^\circ$, $T_2 = 60^\circ$ и $c = 10\%$. Из рис. 5 следует, что скорость роста увеличилась в ~ 5 раз.

Это явление можно легко объяснить, предложив несколько отличный от общепринятого [10] механизм роста сферолитов. Господствующим является представление о том, что сферолитизация есть не что иное, как способ кристаллизации полимеров. Под этим понимается, что кристаллизация всегда протекает таким образом, что кристаллиты образуют частицу со сферической симметрией. Для объяснения наших опытных результатов, связанных с явлением «временной памяти», мы принимаем, что

в растворе процессы кристаллизации (образование кристаллитов) и их агрегации в сферолит разделены во времени. По аналогии со структурообразованием в растворах поли- γ -бензил-*L*-глутамата в диоксане [1], вначале происходит образование морфологических элементов (кристаллитов), а затем, по достижении ими некоторой критической концентрации, начинается их агрегация. При этом дальнейший процесс должен был бы протекать также по аналогии с поли- γ -бензил-*L*-глутаматом в диоксане, т. е. должен происходить рост сферолитов, их коллапс, образование корреляционного и затем координационного порядка. Однако, ввиду недостаточной самостоятельности морфологических элементов (межэлементное связывание проходящими полимерными цепями), обычно процесс ограничивается коллапсом сферолитов. Переход к ориентационному порядку в таких системах возможен лишь при механических внешних воздействиях [11].

Вернемся, однако, к «кинетической памяти». На первом этапе около центров нуклеации происходит образование кристаллитов. Достигнув критической концентрации, кристаллиты, естественно, вместе с центрами нуклеации, агрегируют, образуя сферолиты. При последующем нагреве до температуры выше температуры плавления без перемешивания идет

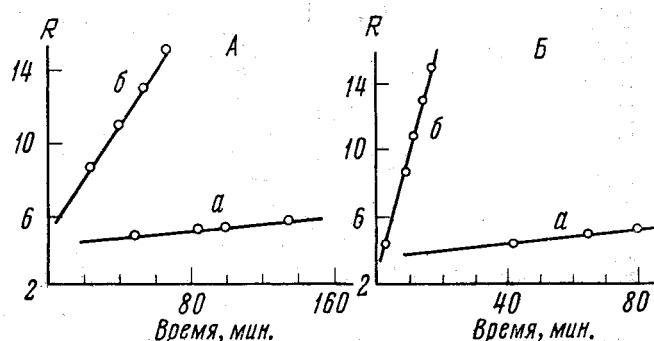


Рис. 3. Зависимость R, μ от t (см. рис. 2)
 А: $T_1 = 140^\circ, T_2 = 60^\circ; a - c = 5\%; b - c = 25\%$; Б: $T_1 = 152^\circ, c = 25\%;$
 $a - T_2 = 68^\circ, b - T_2 = 56^\circ$

плавление (декристаллизация) кристаллитов. Однако, вследствие высокой вязкости системы, полного разрушения надмолекулярного порядка не происходит. Под надмолекулярным порядком в аморфном полимере (здесь расплаве) мы понимаем взаимное расположение цепей [12] и центров нуклеации. О том, что надмолекулярный порядок сохраняется даже в расплаве, говорит также то, что при прогреве выше температуры плавления в полиэтилене сохраняется размер флуктуаций плотности [13].

Следовательно, при последующих циклах кристаллизации второй этап сферолитизации (агрегация кристаллитов) будет занимать мало времени либо отсутствовать вообще. При этом время, требуемое для образования сферолитной фазы, должно резко сократиться.

Тот факт, что явление «кинетической памяти» наблюдается в узком концентрационном интервале, также находит объяснение в рамках этого рассмотрения. В самом деле, при низких концентрациях прогревание на несколько десятков градусов должно приводить к маловязким растворам; при этом может происходить не только декристаллизация, но и разрушение надмолекулярного порядка. В этом случае скорость роста сферолитов не должна зависеть от числа циклов кристаллизации, так как всякий раз происходит полное разрушение как кристаллического, так и надмолекулярного порядков.

Повышение концентрации должно в свою очередь приводить к тому, что даже при очень высоких нагревах (предел определяется температурой кипения растворителя или термодеструкции полимера) вязкость системы очень высока и после первого же цикла растворение — кристаллизация надмолекулярный порядок не уничтожим. При исследовании как растворов, так и пленок полимеров любой наблюдаемый цикл не является первым (в нашем случае первый цикл — заливание в кювету и ее герметизация, а в случае пленок — процесс ее приготовления). Поэтому во всех опытах по исследованию пленок сферолитизация внешне протекает по общепринятым механизмам. Возможно, именно это является причиной распространения мнения о том, что сферолитизация является способом кристаллизации полимерных систем.

Влияние температуры, до которой производится нагревание системы при плавлении (T_1), на скорость роста сферолитов наблюдалось неоднократно [14]. С точки зрения предлагаемого механизма сферолитизации влияние T_1 на процессы сферолитизации также находит естественное объяснение: чем выше T_1 , тем большее степень разрушения надмолекулярного порядка при плавлении и тем ниже скорость сферолитизации.

Выводы

1. Сконструирована термостатирующая приставка, позволяющая изучать рассеяние поляризованного света при высоких температурах (от 50 до 300°).
2. Определены термодинамические параметры изотактического полипропилена; теплота плавления на мономерное звено равна $2,5 \pm 0,1$ ккал/моль и энтропия плавления равна $(5,5 \pm 0,2)$ энтр. единиц.
3. Исследована зависимость скорости роста сферолитов в системе полипропилен — декалин при изотермической кристаллизации от концентрации, температуры кристаллизации и от температуры, до которой прогревался изучаемый раствор. При этом наблюдалось явление «кинетической памяти», заключающееся в увеличении скорости роста сферолитов при повторении циклов плавление — кристаллизация. Для объяснения этого явления и связанных с ним эффектов предложен возможный механизм структурообразования, основанный на большой относительной подвижности и самостоятельности структурных элементов надмолекулярного порядка.

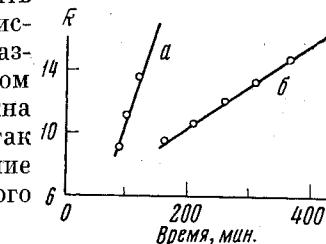


Рис. 5. Зависимость R , м от t : a — пятый цикл; $б$ — первый цикл

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, **162**, 836, 1965.
2. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, М., 1966.
3. P. Geil, Polymer Single Crystals Inters, Publisher, N. Y., 1963.
4. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., **6**, 1136, 1964.
5. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
6. С. Я. Френкель, Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., **7**, 854, 1965.
7. F. Danusso, G. Morgalio, E. Flores, Atti Acad. naz. Lincei, **25**, 520, 1958.
8. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys., **31**, 1873, 1960.
9. В. Г. Баранов, Оптика и спектроскопия, **21**, 610 1966.
10. G. W. Sears, J. Phys. Chem., **65**, 1738, 1961.
11. M. B. Rhodes, R. S. Stein, J. Appl. Phys., **32**, 2344, 1961.
12. В. А. Кагин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., **19**, 131, 1957.
13. J. J. Keane, R. S. Stein, J. Polymer Sci., **20**, 327, 1956.
14. F. P. Price, J. Polymer Sci., **39**, 139, 1959.

ISOTHERMIC CRYSTALLIZATION IN SOLUTIONS OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

V. G. Baranov, Bi Zhu-chan, T. I. Volkov, S. Ya. Frenkel

Summary

Isothermic crystallization and spherulitization in solutions of isotactic polypropylene ($M = 10^6$) have been studied using method of small angle scattering of polarized light. Enthalpy and entropy of melting on monomer unit have been determined by melting point decrease at dilution. The rates of spherulites growth are measured at different concentrations, temperatures of crystallization and keeping of the melted sample. The increase of concentration as well as decrease of crystallization temperature bring sharp increase of the rate of spherulites growth. In the region of 10% concentration it is observed the kinetic memory phenomena that is increase of spherulites growth rate at repeated cycles melting — crystallization. In order to explain this and other phenomena it has been proposed mechanism of spherulitization based on the higher independence of morphological elements of supermolecular organization.