

УДК 678.55:678.01:53

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ
ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДА ***

Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский

Ранее [1] нами было установлено, что кинетика изотермической кристаллизации полипропилена (ПП), впервые исследованная в широком температурном интервале с применением калориметрического метода, описывается уравнением Аврами со значением константы формы роста $n = 2$. Было высказано предположение, что в соответствии с этим значением указанной константы тепловой эффект кристаллизации ПП соответствует образованию плоских монокристаллических пластин. Этот результат формально «противоречит» данным дилатометрических и микроскопических наблюдений за кинетикой кристаллизации ПП [2—4], согласно которым процесс кристаллизации описывается уравнением Аврами со значением $n = 3$, что соответствует росту объемных структурных элементов (сферолитов). В связи с этим мы предположили, что расхождение результатов указанных выше методов исследования кинетики кристаллизации ПП обусловлено сложным многостадийным характером процесса образования кристаллической структуры полимеров. Настоящая работа является логическим продолжением исследований в этом направлении. Методика эксперимента описана в работе [5], а характеристика исследованного полипропиленоксида (ППО) дана в работе [6].

Температурная зависимость кинетики кристаллизации. Первые же опыты показали, что процесс кристаллизации ППО протекает значительно сложнее, чем кристаллизация ПП. Кинетика молекулярного упорядочения ППО оказывается в существенной степени зависящей как от температуры кристаллизации, так и от температуры, до которой был предварительно нагрет расплав. Температурная зависимость кинетики кристаллизации была изучена в интервале температур от 38,5° до 47,5° после нагрева расплава до температур 82, 110 и 125°. Выбор указанных температур расплава станет ясен из дальнейшего экспериментального материала. Во всех опытах расплав при указанных температурах находился в течение 10 мин. На рис. 1 приведены изотермы кристаллизации ППО и показан их характер в координатах Аврами. Анализ показывает, что большинство изотерм описывается не одной, а двумя (а в некоторых случаях даже тремя) прямыми линиями **. Полученные значения констант n и k_0 для характерных областей значений α представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1 начальные участки всех изотерм, а в отдельных случаях и полностью вся изотерма представляются прямыми, соответствующими значению константы $n = 2$ или близкими к этой величине. Это обозначение константы формы роста, как и в случае ПП, соответствует

* 3-ье сообщение из серии «Калориметрическое изучение кинетики кристаллизации полимеров».

** Это не позволяет применять для обработки экспериментальных данных разработанный нами ранее метод точки перегиба [1].

образованию плоских структурных элементов (моноокристаллов). Последующие участки изотерм характеризуются дробными значениями константы n , заключенными между 2 и 3. Особо следует обратить внимание на то, что в тех случаях, когда изотермы отклоняются от линейности, кристаллизация протекает с самоускорением (по сравнению с теоретическим

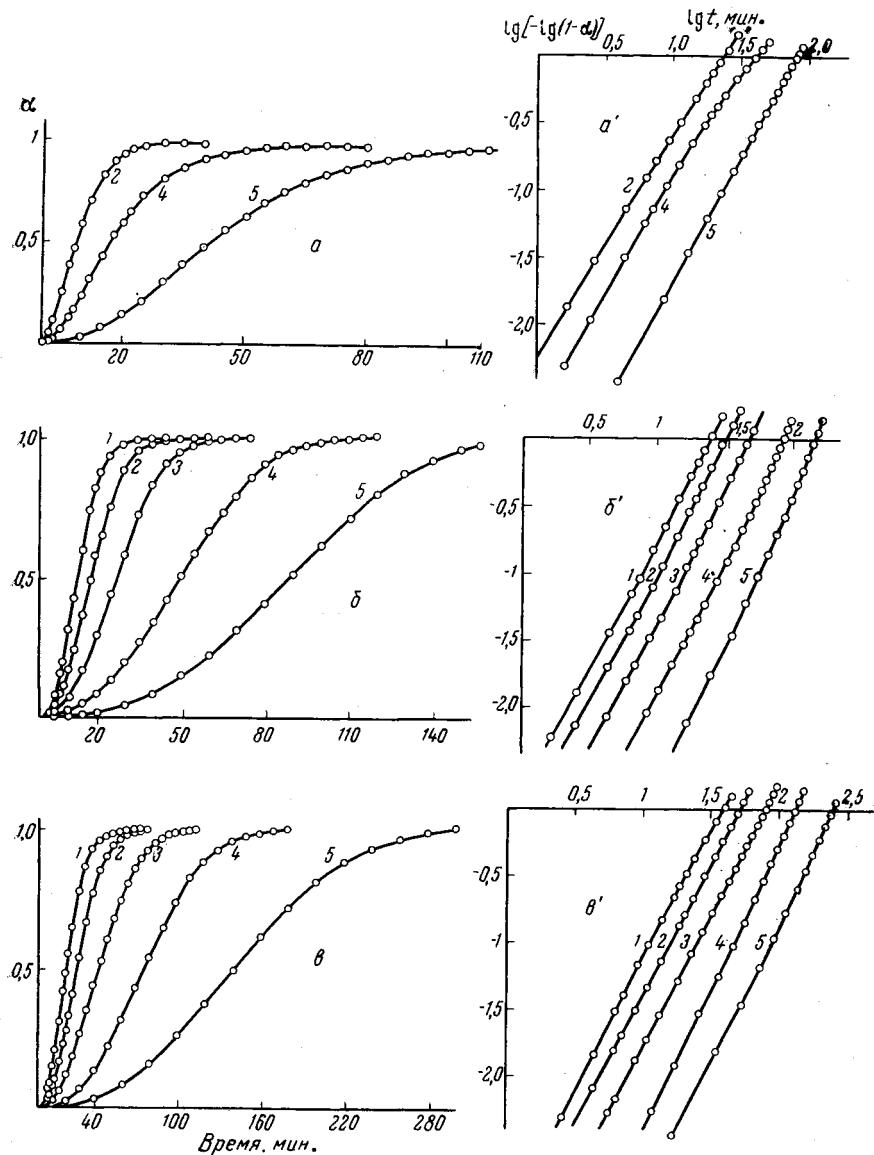


Рис. 1. Изотермы кристаллизации ППО

Температура расплава: $a = 82$; $b = 110$; $c = 125^\circ$; a' , b' , c' — то же, в координатах $[-\lg(1 - \alpha)] - \lg t$ соответственно. Температура кристаллизации: 1 — 38,5; 2 — 40; 3 — 42,5; 4 — 45; 5 — 47,5°

ходом). Этот факт несколько необычен, так как часто наблюдается замедление кристаллизации в конце процесса.

Нам представляется весьма вероятным, что упомянутая особенность процесса кристаллизации ППО в изотермических условиях связана с многостадийным характером его плавления [6]. Действительно, описанная особенность кристаллизации наиболее резко проявляется при 45 и 47,5°

(см. рис. 1, б' и 1, в' и табл. 1). При плавлении образцов, закристаллизованных в аналогичных условиях, отчетливо наблюдается ступенчатость (рис. 2) [6]. Эта связь прямо указывает на то, что особенность кристаллизации также обусловлена многостадийностью процесса.

Следует заметить, что переход от одной стадии процесса кристаллизации к другой происходит при вполне определенных значениях степени

Таблица 1

Характерные интервалы значений α и значения констант n и k_0

Температура расплава, °C	$T_{\text{кр.}}$, °C	Характерные интервалы значений α	n	$\lg k_0$	Температура расплава, °C	$T_{\text{кр.}}$, °C	Характерные интервалы значений α	n	$\lg k_0$
82	40	0—0,15	1,97	-2,124	110	45	0,60—1,0	2,63	-4,638
	40	0,15—1,0	1,72	-1,930		47,5	0—0,15	2,15	-4,438
	45	0—0,15	2,00	-2,508		47,9	0,15—0,60	2,44	-4,913
	45	0,15—1,0	—	—		47,5	0,60—1,0	2,89	-5,798
	47,5	0—1,0	2,00	-3,398		125	38,5	0—0,21	2,14
110	38,5	0—0,15	2,00	-2,458	83,8	0,21—1,0	—	—	—
	38,5	0,15—1,0	2,20	-2,638		40	0—0,21	2,00	-3,078
	40	0—0,15	2,00	-2,738	40	0,21—1,0	2,15	-3,268	—
	40	0,15—1,0	2,26	-2,980		42,5	0—0,21	2,00	-3,458
	42,5	0—0,15	2,00	-3,088	42,5	0,21—1,0	2,18	-3,718	—
	42,5	0,15—1,0	2,28	-3,388		45	0—0,21	2,20	-4,338
	45	0—0,15	2,00	-3,578	45	0,21—1,0	2,56	-5,000	—
	45	0,15—0,60	2,26	-4,000		47,5	0—0,21	2,10	-4,768
						47,5	0,21—1,0	2,50	-5,538

завершенности теплового эффекта (см. табл. 1), что также указывает на существование количественной связи между указанными значениями α и величинами площадей наблюдаемых в этих случаях пиков на кривых плавления. Для однозначного решения этого вопроса необходимо полностью разделить пики на кривых плавления.

Хотя кинетика кристаллизации ППО характеризуется значением константы $n = 2$ лишь в ограниченной области процесса, мы склонны считать, что характер структурных элементов в течение всего процесса остается постоянным, а изменение этого значения обусловлено непостоянством константы k_0 .

В тонких срезах с образцов ППО в поляризационном микроскопе наблюдалась отчетливо выраженные сферолиты, интенсивно окрашенные в гамму переходных цветов, что наводит на мысль об их напряженности. Поэтому возможно, что эффект самоускорения кристаллизации в какой-то степени может быть связан с наличием напряжений в определенных участках расплава. В настоящее время в литературе отсутствуют данные дилатометрического исследования кинетики кристаллизации ППО, что не позволяет провести сравнение аналогично тому, как это было сделано для ПП.

Влияние термической предыстории расплава на кинетику кристаллизации. Большой интерес представляло подробное исследование влияния температуры расплава на кинетику кристаллизации. Этот интерес вызван новыми взглядами на структуру расплавов полимеров, согласно которым последние представляют собой высокоупорядоченные системы, построенные из агрегатов макромолекул. Эти представления дают основания по-новому рассмотреть зависимость кинетики фазовых превращений от предыстории расплава.

На рис. 2, а приведены результаты опытов при температуре кристаллизации 40°. Образцы нагревали до температур, указанных в подписи к рисунку, и выдерживали при этих температурах в течение 10 мин. Анализ этих данных показывает, что при повышении температуры предвари-

тельного прогрева расплава скорость кристаллизации замедляется, причем замедление носит скачкообразный характер. С повышением температуры прогрева расплава от 78 до 90° происходит первое замедление кристаллизации. Начиная с 90 и до 110°, изотермы практически накладываются одна на другую (на рис. 1, а ради удобства показаны лишь результаты опытов

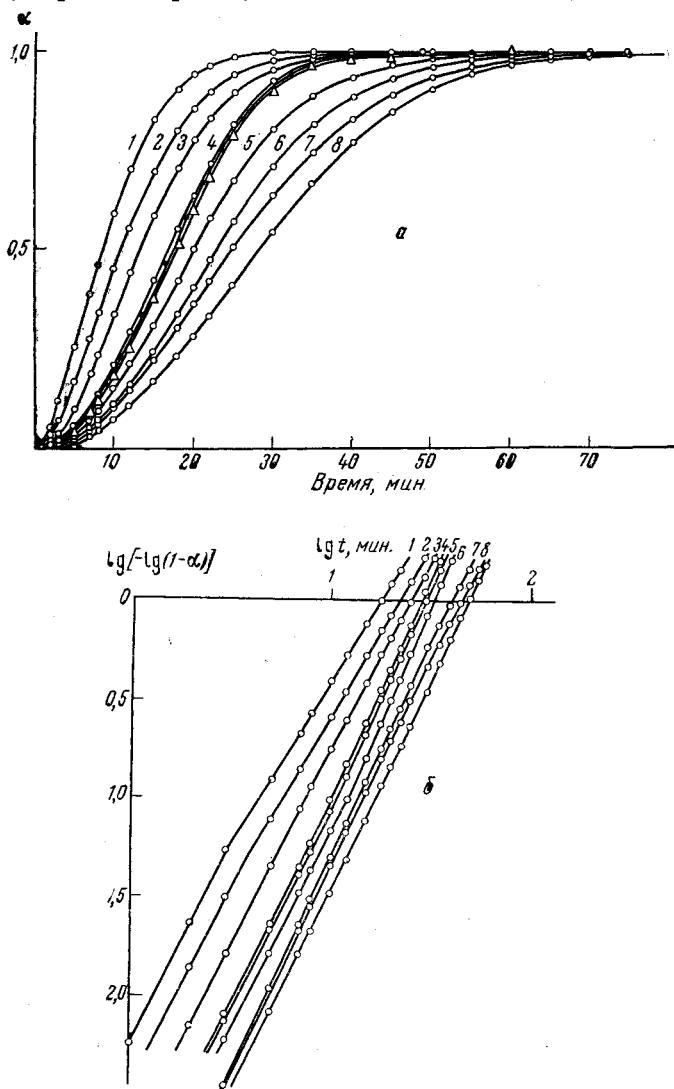


Рис. 2. Изотермы кристаллизации ППО, $T_{kp} = 40^\circ$

а — Температура расплава: 1 — 78; 2 — 82; 3 — 85; 4 — 88, 100 и 110;
5 — 115; 6 — 118; 7 — 120; 8 — 125° и выше; б — то же в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ — $\lg t$.

По оси ординат значения отрицательны

для температур 100 и 110°, хотя опыты в этой области температур расплава проводились с интервалом в 5°). Затем от 110 и до 125° происходит второе резкое замедление кристаллизации, а начиная со 125° и вплоть до температур начала окисления (расплав нагревался до 190° с интервалом в 10°), скорость кристаллизации не зависит от температуры предварительного прогрева расплава. Это особенно отчетливо видно из рис. 3, на котором представлена зависимость полупериода кристаллизации от температуры расплава.

Следует заметить, что воспроизводимость результатов в области температур расплава 78—90° была неудовлетворительной, так что воспроиз-

вести опыт удавалось лишь при 3—4-кратном повторении. Представленные на рис. 2, а изотермы для этой области расплава являются усредненными из 8—10 опытов каждого. В тонких срезах с образцов в поляризационном микроскопе наблюдалось большое количество мелких сферолитов. По мере повышения температуры расплава количество сферолитов уменьшалось, а размер их соответственно увеличивался. После 90° воспроизводимость результатов была вполне удовлетворительной, а образцы состояли из довольно крупных сферолитных образований (средний размер около 200 μ), причем при переходе через температурную область второго замедления кристаллизации размер сферолитов практически не изменялся. Типлоты кристаллизации во всех опытах в пределах ошибки эксперимента составляли 12,5 кал/г.

Очевидно, что требуется объяснить найденную зависимость кинетики кристаллизации от термической предыстории расплава. Давно известно [7], что при небольших степенях перегрева расплава по отношению к температуре плавления в них остаются упорядоченные образования, которые служат атермическими зародышами при последующей кристаллизации и, таким образом, увеличивают суммарную скорость превращения. Область температур расплава от 78 до 90° по своему влиянию на кинетику кристаллизации является типичной для атермического зародышобразования, так как с повышением температуры расплава число упорядоченных агрегатов в нем должно уменьшаться, что и влечет за собой уменьшение суммарной скорости кристаллизации. Количество и размер сферолитов, образующихся после нагрева расплава до указанных

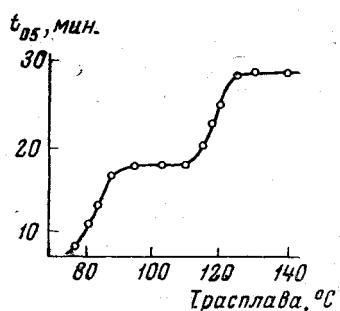


Рис. 3. Зависимость полупериода кристаллизации $t_{0,5}$ от температуры расплава

Таблица 2

Значения констант n и k_0 и характерные интервалы значений a ($T_{\text{кр}} = 40^\circ \text{C}$)

Температура расплава, °C	Характерные области значений a	n	$\lg k_0$	Температура расплава, °C	Характерные области значений a	n	$\lg k_0$
78	0—0,12	2,04	-1,878	110	0—0,15	2,00	-2,738
78	0,12—1,0	1,67	-1,708	110	0,15—1,0	2,25	-2,980
82	0—0,15	1,97	-2,123	115	0—0,60	2,00	-2,848
82	0,15—1,0	1,72	-1,930	115	0,60—1,0	2,30	-3,133
85	0—0,21	2,02	-2,398	118	0—0,60	2,16	-3,088
65	0,21—1,0	1,88	-2,288	118	0,60—1,0	2,00	-2,868
88	0—0,15	2,00	-2,568	120	0—0,60	2,10	-3,103
88	0,15—1,0	2,25	-2,928	120	0,60—1,0	2,00	-2,958
				125 и выше	0—0,21	2,00	-3,078
					0,21—1,0	2,15	-3,268

температур, подтверждают это. Так как выше 90° температура расплава перестает влиять на скорость кристаллизации, то это, очевидно, означает, что упорядоченные агрегаты полностью распались и, начиная с 90°, расплав является по отношению к ним бесструктурной жидкостью. Стабилизация размеров сферолитов после 90° также согласуется с этим фактом.

Казалось бы, если расплав находится в бесструктурном состоянии, кинетика фазового перехода не должна больше зависеть от температуры расплава. Однако это не имеет места. Для анализа полученной зависимости сравним характер изотерм для различных температур расплава. Рис. 2, б и табл. 2 показывают, что начальные участки всех изотерм выражаются уравнением Аврами со значением константы $n = 2$. Это свиде-

тельствует о том, что для всех температур расплава сохраняется атермический характер образования зародышей. Но это, в свою очередь, означает, что даже при нагреве расплава до температур начала окисления в нем существуют упорядоченные образования, инициирующие рост кристаллической структуры при фазовом превращении, и, таким образом, в области температур расплава $90-110^\circ$ отсутствие структур лишь кажущееся. Нужно установить, с распадом и исчезновением каких структур может быть связано интенсивное замедление кристаллизации ППО в областях температур $89-90^\circ$ и $110-125^\circ$. Естественно считать, что после перехода через температуру плавления местами наибольшей устойчивости в расплаве, в основном, окажутся центры сферолитов, поскольку тенденция к появлению сферолитов при кристаллизации на старых местах объясняется именно этим [8]. При повышении температуры расплава количество нераспавшихся центров сферолитов уменьшается и, наконец, при определенной температуре все центры роста сферолитов исчезают и начинают проявляться уже в иных положениях [9]. Область $78-90^\circ$, по-видимому, соответствует процессу постепенного исчезнования центров сферолитов, а следующий интервал температур $90-110^\circ$ является областью «бессструктурного» расплава лишь по отношению к центрам сферолитов.

Второе замедление кристаллизации в области температур расплава $110-125^\circ$ можно, по нашему мнению, удовлетворительно объяснить лишь с точки зрения пачечной структуры аморфных полимеров [10]. Действительно, если полимеры в расплавленном состоянии представляют собой системы упорядоченных пачек макромолекул, то по мере повышения температуры устойчивость этих образований, как отдельных структурных единиц, должна постепенно понижаться вследствие повышающейся интенсивности теплового движения. В некоторой области температур, которая будет определяться химическим строением, подвижностью, дипольным моментом и другими свойствами звеньев макромолекул, время жизни пачки, как структурной единицы, должно резко уменьшиться. Однако это, естественно, должно приводить не к полному исчезновению ближнего порядка в расплаве, т. е. к полному исчезновению пачек, а лишь к уменьшению упорядоченности самих пачек. Неизменность характера зародышеобразования вплоть до температур начала окисления ППО является, по нашему мнению, подтверждением этой возможности.

Предположив, что при повышении температуры прогрева расплава происходит указанное выше явление, мы приходим к выводу, что в то время, как первое замедление кристаллизации обусловлено полным распадом и исчезновением центров сферолитов, второе замедление кристаллизации связано с дальнейшим распадом оставшихся еще в расплаве пачечных агрегатов макромолекул. Поскольку кристаллизация при прогреве расплава выше 125° продолжает развиваться на готовых атермических зародышах, то это замедление связано, вероятно, лишь с уменьшением скорости роста кристаллических структур вследствие плохой упорядоченности пачек макромолекул.

Из совокупности представленных экспериментальных данных по кинетике кристаллизации ППО можно сделать три вывода: 1) в расплаве, нагретом до температур начала окисления, имеются упорядоченные образования; 2) при прогреве расплава, когда еще отсутствуют процессы окисления, наблюдаются два характерных температурных интервала, нагрев до которых существенно замедляет последующую кристаллизацию. Существование этих интервалов можно связать с изменением характера молекулярного упорядочения: в первом из них — низкотемпературном — можно предположить полное исчезновение остатков вторичных надмолекулярных структур, а во втором — высокотемпературном — разупорядочение первичных надмолекулярных образований (пачек макромолекул); 3) зародыши в расплаве полипропиленоксида вплоть до температур начала окисле-

ния имеют атермический характер и, таким образом, процесс фазового превращения полипропиленоксида при всех температурах расплава не лимитируется стадией образования первичных зародышей.

Выводы

1. В широком температурном интервале исследована температурная зависимость кинетики изотермической кристаллизации полипропиленоксида и обнаружены ее особенности.

2. При прогреве расплава полипропиленоксида и последующей кристаллизации обнаружено существование двух интервалов температуры, в которых происходит существенное изменение процесса кристаллизации. Предположено, что этим двум температурным интервалам соответствуют два структурных изменения расплава, связанные с распадом центров сферолитов (низкотемпературное превращение) и с разупорядочением пачек макромолекул (высокотемпературное превращение).

3. Влияние температуры предварительного прогрева расплава на кинетику кристаллизации показало, что процесс фазового превращения полипропиленоксида не лимитируется стадией первичного зародышеобразования.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 403, 1966.
2. J. Griffith, B. Raby, J. Polymer Sci., 38, 107, 1959.
3. J. Mauel, Kunststoffe, 50, 565, 1960.
4. B. Von Falck, Makromolek. Chem., 41, 86, 1960.
5. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек., соед., 7, 395, 1966.
6. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A9, 845, 1967.
7. L. Morgan, J. Appl. Chem., 4, 160, 1954.
8. R. Richards, S. Hawkins, J. Polymer Sci., 4, 515, 1949.
9. F. Price, J. Amer. Chem. Soc., 74, 311, 1952.
10. B. A. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.

CALORIMETRIC STUDY OF KINETICS OF ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF POLYPROPYLENEOXIDE

G. L. Slonimskii, Yu. K. Godovskii

Summary

Temperature dependence of kinetics of isothermal crystallization of polypropyleneoxide (PPO) has been studied in wide temperature interval. At heating of PPO melt with following crystallization two temperature intervals where considerable change of crystallization process occurs have been discovered. They are supposed to correspond to structural changes of the melt — degradation of spherulites centers (low temperature transformation) and disordering of bunches of macromolecules (high temperature transformation). From the study of the effect of prior melt heating on crystallization kinetics it has been inferred that PPO phase transition is not limited by the primary nucleation.