

УДК 678.01:53

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ
НА СКОРОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Н. К. Годовский

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по влиянию различных факторов на скорость кристаллизации полимеров [1]. Одной из наиболее важных характеристик кристаллизации полимеров является очень сильная зависимость этого процесса от температуры. В то же время скорость кристаллизации при сравнимых температурах зависит также от структуры макромолекул. Хорошо известно, что при температурах на 25° ниже температуры плавления полистилен кристаллизуется в течение нескольких секунд, в то время как кристаллизация натурального каучука или поликарбоната при таких же температурах длится десятки или даже сотни часов.

Известно, что развитие кристаллической фазы в расплаве полимера включает в себя процесс образования первичных зародышей и последующий рост образовавшихся из них кристаллов, и, таким образом, температурный коэффициент скорости кристаллизации определяется температурными коэффициентами скорости каждого из этих процессов [1].

Теоретическое рассмотрение указанных процессов приводит к выводу, что как скорость образования первичных кристаллических зародышей, так и скорость их роста с достаточной точностью описываются соотношениями

$$I = I_0 \exp \left[-\frac{\Delta F^*}{RT} - \frac{C_1 \cdot T_{\text{пл}}^2}{T(\Delta T)^2} \right] \quad (1)$$

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{\Delta F^*}{RT} - \frac{C_2 \cdot T_{\text{пл}}^m}{T(\Delta T)^m} \right], \quad (2)$$

где I — скорость образования зародышей; G — скорость роста; ΔF^* — энергия активации процесса переноса через поверхность раздела зародыш — расплав; C_1 и C_2 — константы, определяющие вклад свободной энергии поверхности раздела и теплоты плавления; $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}}$ — степень переохлаждения; $m = 1$ или 2 , в зависимости от принятого механизма образования вторичных зародышей, определяющих скорость роста; I_0 и G_0 — константы.

Анализ этих соотношений показывает, что при температурах немного ниже $T_{\text{пл}}$ I и G имеют большой отрицательный температурный коэффициент, обусловленный экспоненциальной зависимостью, включающей степень переохлаждения. Дальнейшее понижение температуры приводит к замедлению роста этих величин; далее они проходят через максимум и начинают уменьшаться. Это уменьшение обусловлено тем, что при температурах ниже максимума определяющую роль начинает играть энергия активации переноса, которая становится ответственной за знак температурного коэффициента в этой области температур [1]. Хотя теоретически скорость обра-

зования зародышей и скорость роста становятся равными нулю при $T_{\text{пл}}$ и при абсолютном нуле, нижний предел ограничен температурой стеклования, поскольку хорошо известно, что аморфный полимер, способный кристаллизоваться, может находиться в стеклообразном состоянии неограниченно долго, не кристаллизуясь. Это связано с тем, что энергия активации процесса переноса сегментов макромолекул в области температур стеклования становится бесконечно большой.

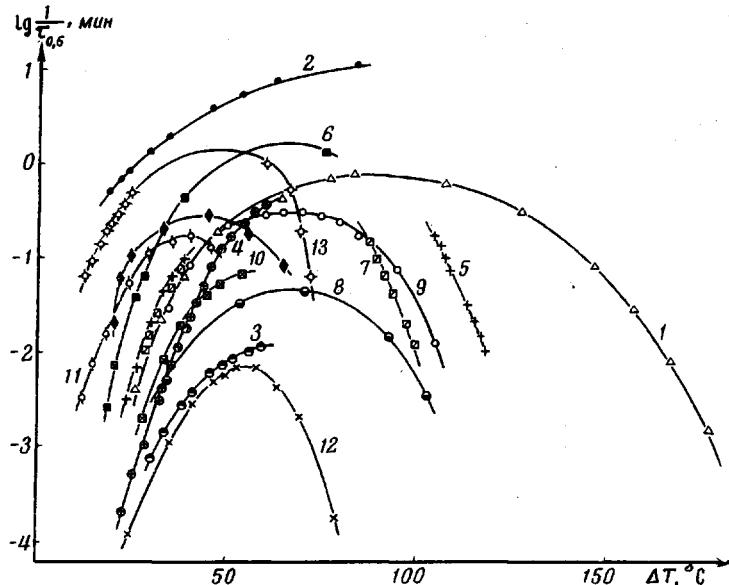


Рис. 1. Зависимость $\lg(1/\tau_{0,5})$ от величины переохлаждения ΔT :
 1 — полистилентерефталат; 2 — найлон-66; 3 — полистирол; 4 — полипропилен; 5 — полиуретан (гексаметилендизиоцианат — диэтилэнгликоль); 6 — полибутен-1; 7 — полиуретан (гексаметилендизиоцианат — триэтиленгликоль); 8 — полистиленсукинат; 9 — полипентен; 10 — гуттаперча; 11 — полиэтиленадипинат; 12 — натуральный каучук; 13 — полидиметилсиликсан

Скорость образования зародышей имеет максимум при температурах значительно ниже $T_{\text{пл}}$, в то время как скорость роста проходит через максимум лишь немного ниже $T_{\text{пл}}$.

Температурный коэффициент валовой скорости кристаллизации (например, константа скорости в уравнении Аврами) также представляется кривой с максимумом, так как он включает в себя I и G .

В настоящей работе проведен анализ имеющихся в литературе данных о скорости кристаллизации полимеров с целью установления корреляции между молекулярной структурой полимера и его способностью к кристаллизации (с кинетической точки зрения). Следует заметить, что попытки такого рода известны, однако они проводились лишь на примере нескольких полимеров [1, 2].

На рис. 1 представлены экспериментальные данные о скорости кристаллизации различных полимеров, для которых скорость кристаллизации определена в широком интервале температур, включая температуры максимума скорости кристаллизации или близкие к нему.

В качестве характеристики скорости кристаллизации было выбрано время полукристаллизации $\tau_{0,5}$ как наиболее общая характеристика скорости, которая приведена во многих работах по кинетике кристаллизации полимеров или может быть легко рассчитана из данных, согласно уравнению

Аврами ($\tau_{0,5} = \sqrt{n} \ln 2 / k$, где n и k — константы в уравнении Аврами). В таблице представлены основные параметры, характеризующие скорость кристаллизации полимеров.

Основные параметры, характеризующие скорость кристаллизации полимеров

Полимер, №	Название полимера	$T_{пл}$, °К	Исследованная область, $T_{кр}$, °К	Исследованная область, $\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$	$\Delta T_{макс}$	$T_{кр. макс}$, °К	$T_{кр. макс}/T_{пл}$	$\tau_{0,5}$ при $T_{кр. макс}$ мин.	Литература
1	Полиэтилентерефталат	540	515—363 (д)	25—177	94	446	0,825	1,26	[3]
2	Полигексаметиленадипамид (нейлон-66)	537	518—437 (с)	19—100	96	441	0,818	0,085	[4]
3	Полистирол (изотактический)	512	482,3—452,4 (д)	29,7—59,6	—	—	—	—	[5]
4	Полихлортрифтоторэтилен	501	467,9—452,5 (д)	33,1—48,5	—	—	—	—	[2]
5	Поликаапропиамид	500	475—458,2 (д)	25—41,8	—	—	—	—	[6]
6	Поликарбонат (поли-4,4-ди- гидроксицифенил-2,2-пропан)	498	478—443 (д)	20—55	—	—	—	—	[3]
7	Нейлон-11	468	457—446 (д)	11—22	—	—	—	—	[8]
8	Поли-3,3-бис-(хлорметил)- оксациклобутен	461	433—413 (д) (ИКС)	28—48	—	—	—	—	[9]
9	4,6-Полиуретан	456	449,2—436 (д) 442—431 (к)	6,8—20 14—21	—	—	—	—	[10] [11]
10	Полиоксиметилен	453	433—388 (д)	20—65	45	408	0,900	3	[12]
11	Полипропилен (изотактиче- ский)	449	410,5—390 (к) 420,8—407 (д) 429—396 (д)	38,5—59 28,2—42 20—53	—	—	—	—	[13] [14] [15]
12	Полиэтилен (высокой плот- ности)	414	403—393 (д)	11—21	—	—	—	—	[16]
13	Полиуретан (гексаметилен- диизоцианат — диэтиленгли- коль)	406	382—368 (к) 301,2—287,8 (к)	24—38 104,8—118,2	71	335	0,825	—	[17]
14	Полибутилен-1	401	383—363 (д)	18—38	69	332	0,828	0,8	[11]
15	Полиуретан (гексаметилен- диизоцианат — диэтиленгли- коль)	386	358—342 (к) 290—286,6 (к)	28—44 87—99,4	69	317	0,822	1,6	[18]
16	Полиэтилен (низкой плот- ности)	385,5	379,72—374,88 (д)	5,78—10,62	—	—	—	—	[19]
17	Полиэтиленсукинат	376	343—273 (д)	33—103	68	308	0,819	23	[20]
18	Полипентен-1	368	333—263 (д)	35—105	67	301	0,817	3	[21]
19	Гуттаперча	347	318—293,5 (д)	29—53,5	62	285	0,82	10	[22]
20	Полиоксипропилен	346	320,5—311,5 (к)	25,5—34,5	—	—	—	—	[23]
21	Полиэтиленадицинат	332	320—287,5 (д)	12—44,5	42	290	0,874	3	[24]
22	Натуральный каучук	303	283—223 (д)	20—80	54	249	0,822	150	[25]
23	Полидиметилсилоксан	230	217,4—206 (к) 170—158 (к)	12,6—24 60—72	41	189	0,821	0,6	[25]

Примечание. Буквы в скобках указывают метод исследования: д — дилатометрия; к — калориметрия; с — деполяризация света; ИКС — инфракрасная спектроскопия.

Анализ данных о скорости кристаллизации в зависимости от степени переохлаждения ΔT позволяет заметить, что с повышением $T_{\text{пл}}$ степень переохлаждения, при которой достигается максимальная скорость кристаллизации $T_{\text{кр. макс.}}$, также систематически возрастает.

Это позволяет думать, что между $T_{\text{кр. макс.}}$ и $T_{\text{пл}}$ существует пропорциональность. Как видно из рис. 2, $T_{\text{кр. макс.}}$ практически прямо пропорцио-

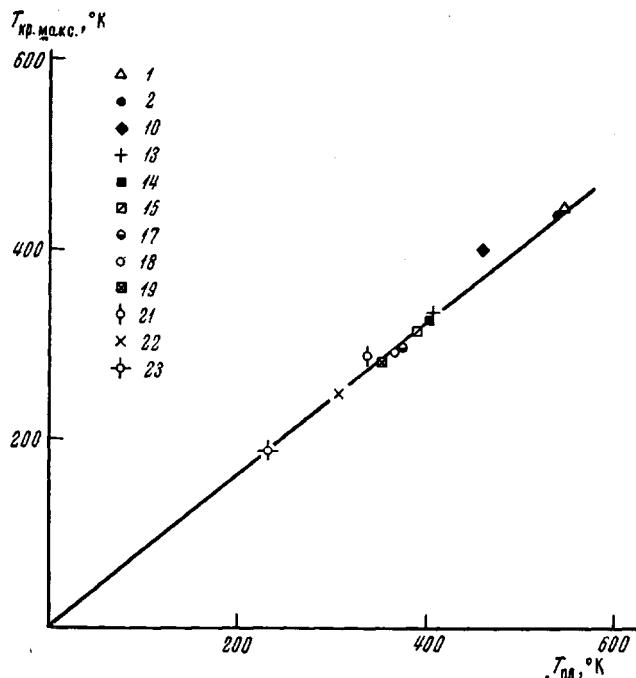


Рис. 2. Зависимость $T_{\text{кр. макс.}}$ от $T_{\text{пл}}$. Цифры соответствуют номерам полимеров в таблице

нальна $T_{\text{пл}}$. Из наклона прямой следует, что $T_{\text{кр. макс.}} = 0,82 - 0,83 T_{\text{пл}}$. Это соотношение указывает на то, что максимум скорости кристаллизации для различных полимеров должен наблюдаться при одном и том же значении отношения $T_{\text{кр. макс.}} / T_{\text{пл}}$.

На рис. 3 данные о скорости кристаллизации полимеров представлены в относительной температурной шкале. Рисунок показывает, что имеющиеся экспериментальные результаты хорошо удовлетворяют найденному соотношению *.

Интересно сравнить временные характеристики кристаллизации при $T_{\text{кр. макс.}}$ для различных полимеров. По-видимому, наибольшей скоростью кристаллизации при $T_{\text{кр. макс.}}$ из всех представленных в таблице полимеров обладает полиэтилен высокой плотности.

Расчет константы скорости в уравнении Аврами в предположении гомогенного зародышеобразования и сферической формы кристаллических образований ($n = 4$, $k = \frac{\pi}{3} I G^3$) при соответствующем выборе параметров,

входящих в уравнения (1) и (2), приводит к значению $k = 5 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-4}$ при $T_{\text{кр. макс.}} = 0,8$ [2]. Из этого значения k мы рассчитали $\tau_{0,5}$, которое составляет $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ мин}$. Если это значение сравнить с $\tau_{0,5}$ для натурального кау-

* Для полиоксиметилена эта аномалия, по-видимому, связана с аномалией температуры плавления. Действительно, в отличие от обычных случаев, когда введение атомов кислорода в полимерную цепь повышает ее гибкость, уменьшая $T_{\text{пл}}$ по сравнению с «бескислородной» цепью, $T_{\text{пл}}$ полиоксиметилена значительно выше, чем у полиэтилена. Что же касается второго полимера, то возможно, что приводимая для него в литературе $T_{\text{пл}}$ определена недостаточно точно.

чука при $T_{\text{кр. макс}}$, то можно видеть, что они различаются примерно на шесть порядков. Итак, несмотря на то, что для самых различных полимеров максимальная скорость кристаллизации достигается при практически одинаковых значениях $T_{\text{кр. макс}} / T_{\text{пл}}$, константы скорости кристаллизации

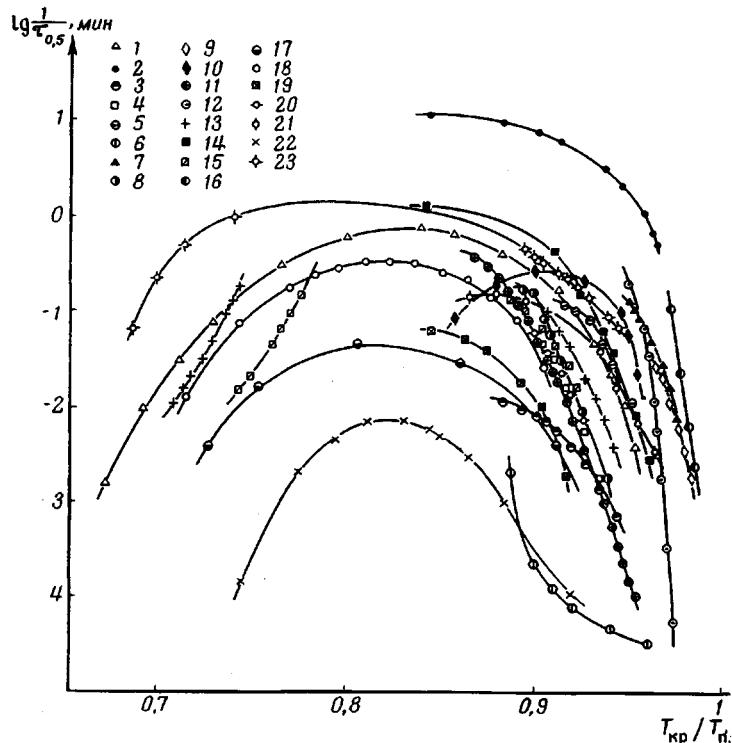


Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{1}{t_{0,5}}$ от относительной температуры $T_{\text{кр.}} / T_{\text{пл}}$. Цифры на рисунке соответствуют номерам полимеров в таблице

при этом могут различаться на несколько порядков. Это служит причиной того, что часто говорят о быстро и медленно кристаллизующихся полимерах.

Рис. 3 показывает, что в верхнюю часть графика, соответствующую большими скоростям кристаллизации при $T_{\text{кр. макс}}$, попадают полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев высокой степени симметрии и не слишком большой длины независимо от $T_{\text{пл}}$ (полиэтилен, нейлон-6,6, линейные полиуретаны, полидиметилсиликсан).

Низкие скорости кристаллизации характерны для полимеров с низкой степенью симметрии повторяющихся звеньев и с большими боковыми заместителями (изотактический полистирол, поликарбонат). Такое поведение легко объяснимо, поскольку и процесс первичного зародышеобразования, и рост кристаллических структур связан с перемещениями и поворотами звеньев макромолекул, которые будут происходить значительно быстрее для полимеров первой группы.

В связи с этим становится очевидной ошибочность вывода Манделькерна о том, что более высокоплавким полимерам соответствуют и большие скорости кристаллизации при одинаковых степенях переохлаждения [26]. Действительно, $T_{\text{пл}}$ полидиметилсиликсана более чем на 300° ниже $T_{\text{пл}}$ полиэтилентерефталата, в то время как его скорость кристаллизации при $T_{\text{кр. макс}}$ выше. То же самое можно отметить и для других полимеров, например полиэтилен — полистирол или поликарбонат.

Повышение $T_{\text{пл}}$ лишь расширяет возможный температурный интервал кристаллизации. Это следует как из рис. 1, так и из известного эмпиричес-

кого соотношения между температурами плавления и стеклования ($0,5 T_{\text{пл}} < T_c < 0,67 \cdot T_{\text{пл}}$), т. е. возможный температурный интервал кристаллизации $\Delta T_{\text{кр}} = T_{\text{пл}} - T_c = (0,5 - 0,33) T_{\text{пл}}$ [27].

Таким образом, анализ данных о влиянии температуры и строения макромолекул на скорость кристаллизации полимеров показывает, что максимальная скорость кристаллизации, как правило, наблюдается при температуре, составляющей 0,82—0,83 $T_{\text{пл}}$, независимо от $T_{\text{пл}}$ и структуры макромолекул. Величина же максимальной скорости кристаллизации определяется строением повторяющегося звена макромолекул, возрастая при повышении его симметрии и уменьшении длины.

Автор выражает признательность Г. Л. Слонимскому за ценные советы и замечания.

Выводы

1. Проведен анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных о скорости кристаллизации полимеров и показано, что максимальная скорость кристаллизации, как правило, наблюдается при температуре, составляющей 0,82—0,83 $T_{\text{пл}}$, независимо от температуры плавления и структуры повторяющихся звеньев макромолекул.

2. Величина максимальной скорости кристаллизации определяется строением повторяющегося звена макромолекулы, возрастая при повышении степени его симметрии и уменьшении длины.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
2. J. D. Hoffman, J. J. Weeks, J. Chem. Phys., 37, 1723, 1962.
3. F. Rybníkář, Collect. Czechoslov. chem. Communic., 25, 1529, 1960.
4. J. N. Magill, Nature, 187, 770, 1960.
5. J. N. Hay, J. Polymer Sci., A3, 433, 1965.
6. J. Tomka, J. Sebenda, O. Wichterle, Collect. Czechoslov. chem. Communic., 31, 4341, 1966.
7. B. V. Falkai, W. R. Rellensmann, Makromolek. Chem., 88, 38, 1965.
8. B. Kahle, Z. Electrochem., 61, 1318, 1957.
9. M. Hatano, S. Kambara, Polymer, 2, 1, 1961; J. Appl. Polymer Sci., 6, 232, 1962.
10. J. Rohleder, H. A. Stuart, Makromolek. Chem., 41, 110, 1960.
11. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А10, 741, 1968.
12. M. Inoue, T. Takayanagi, J. Polymer Sci., 47, 499, 1960.
13. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 403, 1966.
14. M. Gordon, J. H. Hiller, Polymer, 6, 213, 1965.
15. L. Marker, P. M. Hay, G. P. Tiley, R. M. Early, O. J. Sweeting, J. Polymer Sci., 38, 33, 1959.
16. L. Mandelkern, A. S. Posner, A. F. Diorio, D. F. Roberts, J. Appl. Phys., 32, 1509, 1961.
17. J. Boog, J. C. Mitchell, J. Polymer Sci., A159, 1963.
18. R. Buchdahl, R. L. Miller, S. Newman, J. Polymer Sci., 36, 215, 1959.
19. K. Ueberreiter, G. Kanig, A. S. Brenner, J. Polymer Sci., 16, 53, 1955.
20. F. A. Quinn, J. Powers, J. Polymer Sci., B1, 341, 1963.
21. E. Fischer, J. F. Henderson, J. Polymer Sci., 5, A-2, 377, 1967.
22. Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., А9, 863, 1967.
23. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 231.
24. L. A. Wood, N. Bakkedahl, J. Appl. Phys., 17, 362, 1946.
25. Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., А11, 2435, 1969.
26. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», стр. 257.
27. R. F. Boyer, Rubber Chem. Technol., 36, 1303, 1963.

EFFECTS OF TEMPERATURE AND STRUCTURE OF MACROMOLECULES ON POLYMER CRYSTALLIZATION RATE

Yu. K. Godovskii

Summary

Literature results on the rates of polymer crystallization have been analyzed. Maximum crystallization rate is usually observed at temperature equal to 0.82—0.83 of T_m regardless of melting temperature and structure of the macromolecules, the value of the maximum rate is determined with structure of the repeating monomer unit being higher for the higher symmetry and less length of the unit.