

УДК 678.01:53:678.742

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ
НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИЭТИЛЕНА ИЗ РАСТВОРА *

*Н. И. Никонорова, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров,
В. А. Каргин*

Процесс кристаллизации полимеров в растворах определяется, в основном, температурой кристаллизации, концентрацией и молекулярным весом полимера [1]. Однако кроме перечисленных факторов на кристаллизацию может оказывать влияние и термическая предыстория, т. е. температура растворения полимера.

В работах [2—4] при изучении кристаллизации полиэтилена (ПЭ) и сополимера этиленоксида и стирола в ксиололе было обнаружено, что валовая скорость кристаллизации уменьшается с увеличением температуры растворения, вплоть до некоторой граничной температуры, выше которой остается постоянной, и перестает зависеть от температуры растворения. Для объяснения этого эффекта авторы выдвинули предположение о существовании в растворах предсуществующих центров кристаллизации, обусловленных неполным плавлением и растворением полимера.

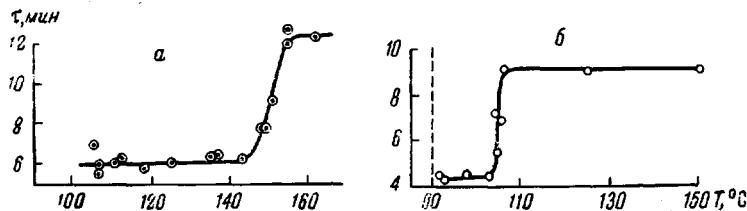


Рис. 1. Зависимость индукционного периода τ от температуры растворения ПЭ: а — мол. вес 168 000, $c = 1\%$, $T_{\text{кр}} = 77,2^\circ$; б — мол. вес — 20 000, $c = 0,1\%$, $T_{\text{кр}} = 76,5^\circ$

Аналогичные результаты были получены нами при исследовании кристаллизации ПЭ в декалине [5]. При изучении влияния термической предыстории на кинетику кристаллизации ПЭ в растворе была обнаружена своеобразная зависимость индукционного периода кристаллизации от температуры растворения (рис. 1). Выше равновесной температуры растворения существует определенный температурный интервал, в пределах которого индукционный период не зависит от температуры растворения. По мере увеличения температуры растворения наблюдалось резкое возрастание индукционного периода, которое происходило в достаточно узком интервале температур, и при дальнейшем увеличении температуры растворения величина индукционного периода оставалась постоянной. Подобный характер зависимости позволил сделать вывод о том, что в

* В экспериментальной части работы принимали участие Н. С. Соболева, И. И. Пилипенко, Т. Е. Гроховская.

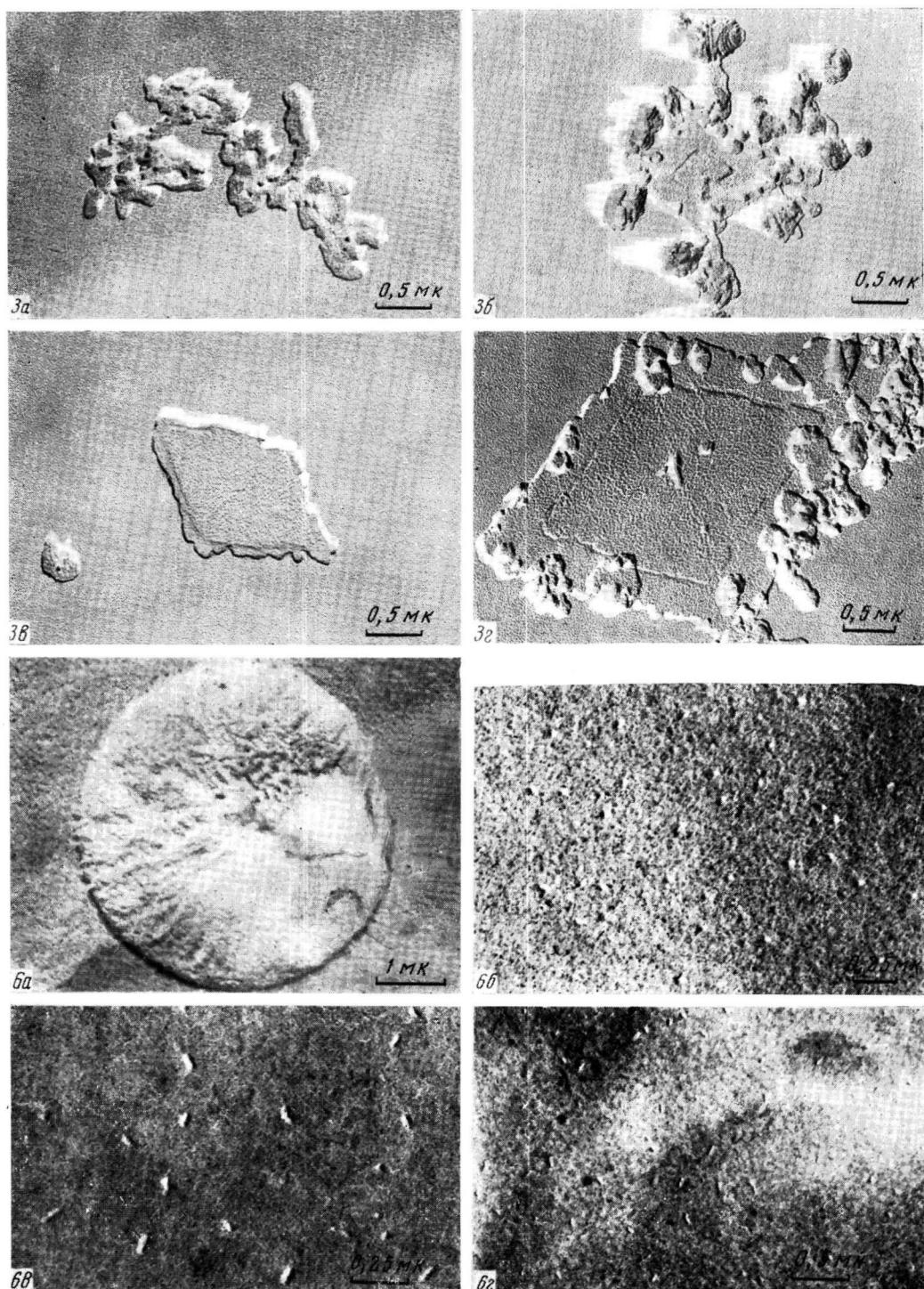


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии монокристаллов ПЭ, полученные из 0,01%-ного раствора в декалине при температуре растворения 97,5 и $T_{\text{кр}} = 82,5^\circ$ и снятые через определенные промежутки времени: *a* — 0; *б* — 4; *в* — 165 и *г* — 300 мин.

Рис. 6 Электронно-микроскопические фотографии реплик: *а* — закристаллизованный раствор ПЭ в канифоли, *б* — то же, выдержаный при 150° ; *в* — застеклованный раствор ПЭ в канифоли, полученный растворением ПЭ при 125° ; *г* — бГЭ, первоначально полученный растворением при 150° и перед охлаждением выдержанный при 125°

растворе ПЭ в декалине выше равновесной температуры растворения существуют гетерогенные зародыши, которые способны инициировать кристаллизацию при последующем охлаждении раствора. Было высказано предположение, что роль гетерогенных зародышей выполняют ассоциаты макромолекул, возникающие в растворе при понижении истинной растворимости полимера, подобные тем, которые были обнаружены электронно-микроскопическим методом для других систем [6].

В настоящей работе было продолжено дальнейшее изучение кинетики кристаллизации ПЭ в декалине. Для выяснения влияния концентрации

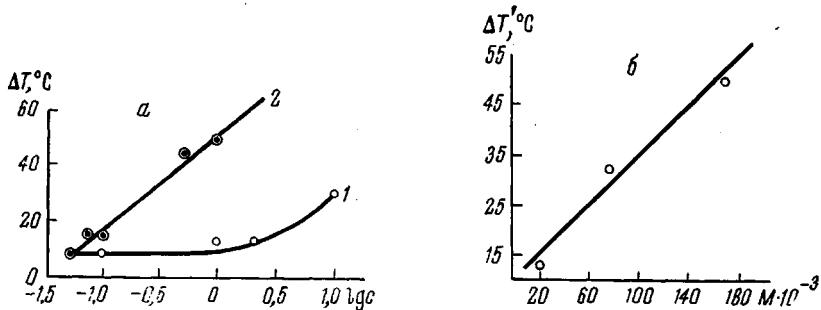


Рис. 2. Зависимость ширины интервала гетерогенного зародышеобразования от концентрации раствора (а) (мол. вес — 20 000 (1) и 168 000 (2)) и молекулярного веса полимера (б) при $c = 1\%$

и молекулярного веса полимера на характер зависимости индукционного периода от температуры растворения в качестве объектов исследования были использованы образцы ПЭ с молекулярными весами 20 000 и 168 000. Для ПЭ с молекулярным весом 20 000 был исследован ряд растворов с концентрациями от 0,05 до 10 вес. %, а для образцов с молекулярным весом 168 000 от 0,05 до 1 вес. %.

Для определения индукционных периодов кристаллизации был использован метод, основанный на принципе деполяризации света кристаллами [7]. Поскольку значение индукционного периода кристаллизации (τ) зависит от степени переохлаждения (ΔT) [8], $\tau = K \Delta T^{-n}$, где K — константа; n — константа, зависящая от природы зародышей и механизма роста кристаллов; ΔT — степень переохлаждения, равная $T_p - T_{kp}$, где T_p — равновесная температура растворения и T_{kp} — температура кристаллизации (кристаллизацию для растворов разной концентрации проводили при одинаковых ΔT) и время растворения были выбраны в соответствии с требованиями, указанными ранее [5]. Зависимость индукционного периода от температуры растворения для всех исследованных растворов оказалось аналогичной обнаруженной ранее нами и представленной на рис. 1. С увеличением концентрации раствора переход от гетерогенного зародышеобразования к гомогенному смещается в область более высоких температур, при этом температура перехода в 1 %-ном растворе ПЭ с молекулярным весом 168 000 превышает температуру плавления чистого гомополимера в блоке (143 и 137° соответственно).

При увеличении концентрации раствора расширяется и сама область гетерогенного зародышеобразования, т. е. интервал от равновесной температуры растворения до температуры, когда наблюдается резкое возрастание индукционного периода кристаллизации. Абсолютное значение указанной области возрастает с увеличением концентрации от 9° для концентрации 0,05 %, до 49° для 1 %-ных растворов ПЭ с молекулярным весом 168 000. На рис. 2, а приведена графическая зависимость ширины

этого интервала $\Delta T'$ от концентрации. Для ПЭ с молекулярным весом 168 000 во всем указанном интервале концентраций наблюдается линейная зависимость $\Delta T'$ от $\lg c$. В случае растворов ПЭ с молекулярным весом 20 000 при концентрации 1% и ниже $\Delta T'$ практически не зависит от концентрации полимера, а выше 1% наблюдается увеличение $\Delta T'$ с ростом концентрации раствора.

Увеличение молекулярного веса полимера приводит также к смещению температуры перехода от гетерогенного к гомогенному зародышеобразованию в область более высоких температур и одновременно наблюдается расширение температурного интервала существования гетерогенных зародышей (рис. 2, б).

Обнаруженный характер концентрационной зависимости и влияния молекулярного веса на процессы зародышеобразования позволяют предположить, что функции гетерогенных зародышей выполняют агрегаты макромолекул, возникающие в растворе при приближении к равновесной температуре растворения, т. е. при понижении истинной растворимости полимера.

Изучение валовой скорости кристаллизации показало, что суммарная константа кристаллизации (K), так же как и индукционный период (τ) зависит от термической предыстории раствора. Ниже приведены данные суммарной скорости кристаллизации (K), полученные для 0,1%-ного раствора ПЭ в декалине (молекулярный вес 20 000) с применением метода деполяризации света кристаллами. (K — рассчитывали по уравнению Аврами [10]).

Температура растворения, °С	92,5	97	100	118	150
Суммарная константа скорости кристаллизации	$6,6 \cdot 10^{-9}$	$5,9 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$7,2 \cdot 10^{-12}$	$5,7 \cdot 10^{-13}$

На рис. 1, б показана зависимость индукционного периода от температуры растворения для данной системы, из которой следует, что температура перехода от гомогенного к гетерогенному зародышеобразованию лежит в области 105—107°, а равновесная температура растворения — 90°. Значения K для температур растворения 92—100° практически мало меняются с температурой, а выше наблюдается уменьшение этого значения почти на 4 порядка, что аналогично характеру изменения индукционного периода от температуры растворения. Поскольку суммарная константа скорости кристаллизации включает скорость зародышеобразования N и линейную скорость роста G , то для выяснения причин изменения K необходимо изучить влияние температуры растворения на эти параметры в отдельности.

Для решения поставленной задачи исследовали зависимость линейной скорости роста G от термической предыстории, используя электронно-микроскопический метод. Определение G основано на том, что через определенные интервалы времени отбирается суспензия кристаллов, полученная в изотермических условиях, и исследуется электронно-микроскопическим методом. Страна зависимость растущей грани кристалла от времени, по тангенсу угла наклона можно определить значение скорости роста G .

Были выбраны такие условия опыта (концентрация, молекулярный вес, температура кристаллизации), чтобы в условиях эксперимента полимер кристаллизовался в виде монокристаллов, так как такая форма наиболее удобна для измерения G . Для указанной системы ПЭ — декалин линейная скорость роста была изучена для растворов с концентрациями 0,005 и 0,01% (молекулярный вес 20 000, температура кристаллизации 82—82,5°). На рис. 3 (см. вклейку к стр. 2169) представлены типичные микрофотографии монокристаллов, полученных в выбранных условиях эксперимента. На рис. 4 приведена зависимость растущей грани монокри-

сталлов от времени для различных температур растворения. Как видно из рисунка, линейная скорость роста не зависит от температуры растворения и поэтому можно предполагать, что изменение суммарной скорости кристаллизации с температурой растворения связано с изменением скорости зародышеобразования. К сожалению, не существует прямых методов определения скорости зародышеобразования, но анализ кривых размеров кристалла — времени позволяет получить некоторую информацию о природе процесса зародышеобразования (число зародышей) и в случае гетерогенного механизма.

Из рис. 4 видно, что к определенному времени рост кристаллов прекращается, так как количество полимера уменьшается, и раствор становится ненасыщенным. Однако запределивание для разных температур растворения происходит неодновременно. Принимая во внимание, что исходные концентрации растворов были одинаковыми, этот эффект можно объяснить, видимо, изменением числа зародышей. При этом изменение механизма зародышеобразования должно сказываться не только на конечных размерах кристаллов, но и на их распределении по размерам. В случае гетерогенного зародышеобразования можно ожидать образования однородных по размерам монокристаллов,

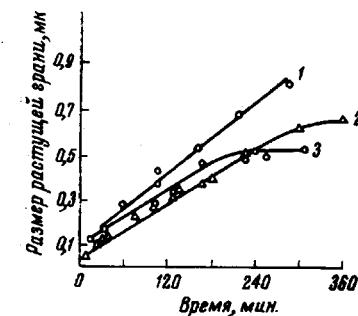


Рис. 4. Зависимость размера растущей грани кристалла ПЭ от времени кристаллизации для различных температур растворения: 1 — 150; 2 — 97,5 и 3 — 92,5° ($c = 0,01\%$, $T_{cr} = 82,5^\circ$)

величина которых зависит от числа зародышей. При гомогенном процессе должна появиться полидисперсность по размерам кристаллов, а их величина должна определяться соотношением скоростей роста и зародышеобразования.

На рис. 5 представлены кривые распределения кристаллов по размерам для температур растворения 92,5 и 150° (время кристаллизации 28 час.). Резкого различия между этими кривыми не наблюдается, хотя для гетерогенного зародышеобразования (температура растворения 92,5°) пик более острый и узкий, чем для гомогенного (температура растворения 150°). Незначительное различие кривых распределения кристаллов по размерам для разных механизмов зародышеобразования может быть объяснено низкой концентрацией исследуемого раствора. Раствор быстро переходит в область ненасыщенного состояния, и процесс зародышеобразования прекращается. Использование растворов более высокой концентрации ограничено электронномикроскопическим методом исследования.

Как показано выше, линейная скорость роста кристаллов не зависит от термической истории раствора, а суммарная скорость кристаллизации изменяется на несколько порядков. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что влияние термической истории на кинетику кристаллизации сказывается на стадии зародышеобразования. В случае гетерогенного зародышеобразования, изучая характер изменения числа зародышей с температурой растворения, можно получить информацию об их природе. В настоящее время отсутствуют прямые методы определения скорости зародышеобразования. Однако изменение

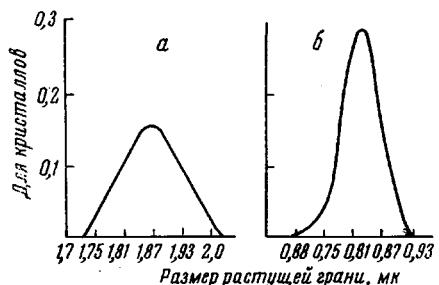


Рис. 5. Кривые распределения кристаллов по размерам для разных температур растворения: а — 150, б — 92,5°

числа зародышей с температурой растворения должно сказываться на конечных размерах кристаллов при одинаковых условиях эксперимента ($T_{\text{кр}}$, с). Поэтому анализ конечных размеров кристаллов в зависимости от температуры растворения может дать сведения о числе зародышей.

Для решения поставленной задачи желательно иметь системы с большим температурным интервалом существования гетерогенных зародышей. Как указывалось выше, для определенной степени переохлаждения переход от гетерогенного зародышеобразования к гомогенному зависит от двух параметров: концентрации раствора и молекулярного веса полимера. С увеличением концентрации и молекулярного веса температурный интервал существования гетерогенного зародышеобразования увеличивается. Однако использование ПЭ с большим молекулярным весом ($>50\,000$) влечет за собой изменение морфологии получающихся кристаллов от монокристаллов к дендритам, что не позволяет использовать их для указанных целей. Поэтому в качестве исходного раствора были использованы 1%-ные растворы ПЭ в декалине (мол. вес 20 000), для которых область гетерогенного зародышеобразования лежит в интервале 108–115° (температура равновесного растворения 92,5°). Для определения конечных размеров кристаллов использовали растворы, время кристаллизации которых (для $T_{\text{кр}} = 82,5^\circ$) составляло 24–28 час., что практически означало полное завершение процесса кристаллизации.

Для сравнительных оценок использовали значение удельной плотности зародышей, рассчитанной на 1 г полимера, в предположении, что весь полимер закристаллизован в форме монокристаллов и отсутствует спорадическое зародышеобразование. Определенная таким образом удельная плотность зародышей, естественно, является условной величиной, так как при данной температуре кристаллизации не весь полимер переходит в кристаллическое состояние.

При расчете объема монокристалла его толщина, определенная электронно-микроскопическим методом с использованием стандартного латекса, составляет 95 Å.

Ниже представлены значения удельной плотности зародышей для различных температур растворения.

Температура растворения, °C	95,2	96,3	99,0	103,0	103,5
Удельная плотность зародышей, зародышей/г	$6 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^{14}$	$3,6 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{13}$

В случае гетерогенного зародышеобразования полученные данные свидетельствуют о том, что число зародышей практически не зависит от температуры растворения. Результат сам по себе представляет существенный интерес, но, к сожалению, достоверность полученных данных вызывает сомнения. Наблюдаемый разброс значений плотности зародышей в области гетерогенного зародышеобразования с температурой растворения может быть объяснен несовершенством используемой методики, а также рядом ограничений, требуемых для электронной микроскопии (низкие концентрации исследуемых растворов, вследствие чего неизбежна погрешность в навеске полимера). Использованные системы не позволяют исследовать изменение числа зародышей с температурой в достаточно широком температурном интервале. Поэтому для окончательного решения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, исследование влияния термической предыстории на кинетику кристаллизации ПЭ из его растворов в декалине показало, что выше равновесной температуры растворения полимера существует область гетерогенного зародышеобразования.

Для подтверждения этого предположения, а также для изучения морфологии надмолекулярных структур ПЭ в растворе было предпринято прямое электронно-микроскопическое исследование указанной системы. К сожалению, для системы ПЭ — декалин оказалось невозможным при-

менить ни одну из разработанных методик препарирования объектов для прямого электронно-микроскопического исследования структуры полимера в растворе, поскольку декалин не стекается и имеет высокую критическую температуру [6, 11]. Поэтому для этой цели была выбрана система ПЭ — канифоль и метод препарирования, основанный на замораживании раствора и исследовании реплик со сколов стекол. Канифоль оказалась хорошим растворителем для этой цели. Температура стеклования канифоли, очищенной по методу [12], составляла 70—80°, а равновесная температура растворения ПЭ (мол. вес 75 000) в канифоли (был исследован 1%-ный раствор), оцененная с помощью поляризационного микроскопа, равнялась 120°. Равновесную температуру плавления оценивали по исчезновению картины двулучепреломления кристаллов ПЭ в канифоли. Однако для полного совмещения и равномерного распределения полимера в растворе требовалось более продолжительное нагревание раствора. Для определения областей гомогенного и гетерогенного зародышеобразования было исследовано влияние термической обработки раствора на значение индукционного периода кристаллизации. Оказалось, что если растворение проводить вблизи равновесной температуры плавления, т. е. в интервале 125—130°, величина индукционного периода составляет 5—6 мин., повышение температуры растворения до 150—160° приводит к увеличению индукционного периода до 10—12 мин. (кристаллизацию проводили в изотермических условиях при 110°). В последующем эти интервалы температур были выбраны для электронно-микроскопического исследования, как области гетерогенного и гомогенного зародышеобразования соответственно. В качестве исходных растворов служили системы, полученные растворением ПЭ в канифоли путем смешения раствора ПЭ в ксилоле и канифоли, в ксилоле с последующим удалением ксилола при нагревании до 150°. Если такой раствор медленно охладить до комнатной температуры, то успевает пройти кристаллизация, и на репликах со сколов таких систем удается обнаружить ярко выраженные сферолитные структуры (рис. 6, а). Однако, если раствор, выдержанный при 150°, резко охладить до комнатной температуры, т. е. заморозить структуру, имеющуюся в системе при этих условиях, то на репликах удается обнаружить структуру в виде отдельных глобулярных частиц с диаметром порядка 200—300 Å (рис. 6, б). При понижении температуры растворения до 125—130° и последующем замораживании раствора морфологическая картина надмолекулярной структуры меняется. В этих условиях на микрофотографиях можно отчетливо обнаружить фибриллярные структуры шириной порядка 100 Å (рис. 6, в). Подобные структуры возникают в растворе как при растворении ПЭ при 125—130°, так и в том случае, если вначале провести растворение 150—160° и затем перед замораживанием раствора выдержать его при 125—130° в течение определенного времени (20 час.) (рис. 6, г). Эти данные свидетельствуют о том, что при растворении кристаллического ПЭ в канифоли переходу системы в молекулярно-дисперсный раствор предшествует область структурированного состояния, которая охватывает интервал порядка 15—20° (для данной концентрации ПЭ в канифоли), находящийся выше равновесной температуры растворения. Надмолекулярные структуры, возникающие в этой области, характеризуются упорядоченным фибриллярным строением и сходны с агрегатами макромолекул, обнаруживаемыми в полимерах в аморфном состоянии [13]). Такие структуры образуются как при охлаждении молекулярно-дисперсного раствора до температур, близких к равновесной температуре плавления, так и при растворении исходной суспензии кристаллов в этих условиях.

Сопоставление данных электронно-микроскопического исследования с результатами изучения индукционных периодов кристаллизации позволяет заключить, что обнаруживаемые в растворе ПЭ фибриллярные агрегаты макромолекул выполняют функции гетерогенных зародышей.

Выводы

1. При исследовании влияния термической предыстории на кинетику кристаллизации полиэтилена (ПЭ) в декалине было показано, что выше равновесной температуры растворения существует область структурированного состояния, которая проявляется при кристаллизации через гетерогенное зародышеобразование.

2. Установлено, что область гетерогенного зародышеобразования увеличивается с возрастанием концентрации ПЭ в растворе и молекулярным весом полимера.

3. На примере модельной системы ПЭ — канифоль была изучена морфология гетерогенных зародышей электронно-микроскопическим методом. Показано, что функцию гетерогенных зародышей выполняют фибриллярные агрегаты макромолекул, возникающие вблизи равновесной температуры растворения.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Bassett, A. Keller, Phil. Mag., 7, 4553, 1962.
2. A. Kovacs, Lotz. Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 209, 98, 1966.
3. A. Kovacs, J. A. Manson, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 214, 1, 1966.
4. D. J. Blundell, A. Keller, A. Kovacs, J. Polymer Sci., B4, 481, 1966.
5. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, А. Л. Волынский, Докл. АН СССР, 165, 604, 1965.
6. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, А. Л. Волынский, Докл. АН СССР, 162, 851, 1965.
7. I. H. Magill, Polymere, 2, 22, 1961; Nature, 187, 771, 1960.
8. A. I. Kantrovitz, J. Chem. Phys., 19, 1097, 1951.
9. J. B. Jackson, D. J. Flory, R. Chiang, Trans. Faraday Soc., 59, 1906, 1963.
10. I. U. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103, 1939; 8, 812, 1940; 9, 177, 1941.
11. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, Докл. АН СССР 159, 885, 1964.
12. G. W. Humprey, Industr. and Engng Chem., 35, 1062, 1943.
13. Н. Ф. Бакеев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 630, 1964.

EFFECT OF PRIOR THERMAL TREATMENT ON CRYSTALLIZATION OF POLYETHYLENE FROM SOLUTION

N. I. Nikonorova, N. Ph. Bakeev, S. Kh. Fakirov, V. A. Kargin

Summary

At studies of polyethylene crystallization from solution in decalin transition from heterogeneous to homogeneous nucleation at variation of temperature above equilibrium solubility temperature has been discovered. Temperature interval for heterogeneous nucleation is increased with the polymer concentration and molecular weight. Heterogeneous nucleation can be realized regardless of the way of preparation of the solution (either by dissolving suspension of polyethylene crystals at the certain temperature or by cooling the homogeneous solution to this temperature). Effects of the thermal prior treatment on linear rate of the crystal growth and on variation of the number of nuclei with temperature of solution have been studied.