

УДК 678.01:53:678.742

**О ПРИРОДЕ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
В РАСПЛАВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский

Недавно для исследования кинетики кристаллизации полимеров нами впервые был применен калориметрический метод [1]. Анализ данных, полученных для изотактического полипропилена (ПП) [2], и сравнение их с результатами, полученными независимыми dilatометрическими исследованиями [3], позволили установить, что тепловой эффект кристаллизации соответствует образованию отдельных пластинчатых кристаллов, в то время как изменение плотности при кристаллизации указывает на рост сферолитов. В связи с этим были подвергнуты подробному анализу значения константы n в уравнении Аврами, которая характеризует тип образующихся кристаллических структурных элементов и вид зародышеобразования. В то же время большой интерес представляет также анализ значений константы k , характеризующей скорость образования и роста кристаллических структур. Такой сравнительный анализ указанных кинетических данных позволяет более полно рассмотреть зависимость скорости кристаллизации от температуры и выяснить природу зародышей кристаллизации в расплаве ПП.

Как известно из теории кристаллизации [4], при рассмотрении роста пластинчатых и сферических образований на гетерогенных зародышах значения констант скорости кристаллизации в уравнении Аврами равны соответственно:

$$k_2 = \pi \omega^2 M l \quad \text{и} \quad k_3 = \frac{4}{3} \pi \nu \omega^3, \quad (1)$$

где ω — линейная скорость роста; M — число гетерогенных центров роста кристаллов в единице объема; ν — число гетерогенных центров роста сферических образований (сферолитов) в единице объема; l — толщина пластин.

Для полимеров при умеренных степенях переохлаждения расплава по отношению к температуре плавления характерен отрицательный температурный коэффициент линейной скорости роста сферолитов. Это дает основание считать [5], что их рост происходит путем вторичного зародышеобразования. На это указывает линейное соотношение между радиусом растущего сферолита и временем [4], совместимое с механизмом роста путем вторичного зародышеобразования, но противоречащее диффузионному механизму.

На основе теоретических расчетов был сделан вывод [6, 7], что в кристаллизующихся полимерах рост сферолитов чаще всего происходит путем когерентного осаждения поверхностных (двухмерных) зародышей со складчатым расположением макромолекул. Для этого случая линейная скорость роста сферолитов определяется соотношением:

$$\omega = \omega_0 \exp \left(- \frac{\Delta F^*}{RT} - \frac{k_g}{T \Delta T} \right), \quad (2)$$

где $\omega_0 = b_0 \frac{kT}{h}$; $k_g = \frac{4b_0 \sigma \sigma_e T_{пл}^0}{kQ_{пл}}$ ΔF^* — кажущаяся энергия активации процесса

переноса сегментов макромолекулы из расплава на поверхность кристаллита; σ — поверхностная энергия боковых поверхностей кристаллов; σ_e — поверхностная энергия торцевых поверхностей кристаллита, т. е. поверхностей, где происходит складывание макромолекул; T — абсолютная температура; $T^0_{пл}$ — равновесная абсолютная температура плавления; $T = T^0_{пл} - T$ — степень переохлаждения; $Q_{пл}$ — теплота плавления; b_0 — толщина вторичного зародыша (параметр кристаллической решетки); k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка.

Подстановка (2) в (1) приводит к соотношениям

$$\frac{1}{2} \lg k_2 + \frac{\Delta F^*}{2,3RT} = A - \frac{k_g}{2,3T\Delta T} \quad (3)$$

$$\frac{1}{3} \lg k_3 + \frac{\Delta F^*}{2,3RT} = B - \frac{k_g}{2,3T\Delta T}, \quad (4)$$

где

$$A = \lg (\omega_0 \sqrt{\pi M l}) \quad (5)$$

$$B = \lg \left(\omega_0 \sqrt[3]{\frac{4}{3} \pi \cdot v} \right) \quad (6)$$

Часто ограничиваются предположением, что ΔF^* не зависит от температуры [3]. Однако в качестве лучшего приближения было предложено использовать температурную зависимость ΔF^* , вытекающую из известной формулы Вильямса — Лендела — Ферри [8]:

$$\Delta F^* = \frac{4120 T}{51,6 + T - T_c}, \quad (7)$$

где T_c — температура стеклования.

С учетом (7) уравнения (3) и (4) принимают вид

$$\frac{1}{2} \lg k_2 + \frac{4120}{2,3R(51,6 + T - T_c)} = A - \frac{k_g}{2,3T\Delta T} \quad (8)$$

$$\frac{1}{3} \lg k_3 + \frac{4120}{2,3R(51,6 + T - T_c)} = B - \frac{k_g}{2,3T\Delta T}. \quad (9)$$

В соответствии с указанными соотношениями были подвергнуты анализу результаты по температурной зависимости константы скорости кристаллизации k_2 , полученные калориметрическим методом [2], и k_3 , полученные

Таблица 1

Значения констант скорости кристаллизации и k_3

$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$k_2, \text{сек}^{-2}$ [2]	$k_3, \text{сек}^{-3}$ [3]	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$k_2, \text{сек}^{-2}$ [2]	$k_3, \text{сек}^{-3}$ [3]
117	$2,40 \cdot 10^{-5}$	—	132,5	$3,75 \cdot 10^{-7}$	$2,49 \cdot 10^{-10}$
120	$1,53 \cdot 10^{-5}$	—	135	$1,14 \cdot 10^{-7}$	$4,95 \cdot 10^{-11}$
122,5	$8,80 \cdot 10^{-6}$	—	137,5	$2,27 \cdot 10^{-8}$	$7,42 \cdot 10^{-12}$
125	$4,96 \cdot 10^{-6}$	—	140	—	$2,17 \cdot 10^{-12}$
127,5	$2,96 \cdot 10^{-6}$	$6,49 \cdot 10^{-9}$	145	—	$1,70 \cdot 10^{-13}$
130	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$8,70 \cdot 10^{-10}$			

Примечание. В работах [2] и [3] значения констант даны в мин^{-п}.

ченные с помощью dilatометра [3] *. Значения этих констант представлены в табл. 1.

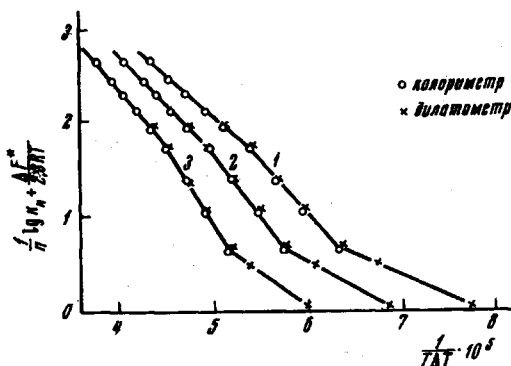
Анализ экспериментальных данных в соответствии с уравнениями (8) и (9) показывает, что результаты существенно зависят от величины равно-

* Более корректным было бы использование в уравнении (9) нормированной константы скорости, т. е. k_3 / v , так как v также зависит от температуры. Однако эксперимент показывает [3], что в интересующем нас температурном интервале значение $\lg v$ изменяется всего в 1,04 раза. В то же время использование ненормированных констант скорости позволяет получить ценную дополнительную информацию о характере структур в расплаве ПП.

весной температуры плавления — $T_{\text{пл}}^0$. В связи с этим ниже приводятся результаты как для $T'_{\text{пл}} = 449^\circ$ — максимальной экспериментально наблюдаемой температуры плавления [9], так и для двух других значений $T_{\text{пл}} = 453^\circ$ и $T''_{\text{пл}} = 458^\circ$, появление которых можно ожидать при применении для их расчета обычного для полимеров метода экстраполяции [4]. Зависимости $\frac{1}{n} \lg k_n + \frac{\Delta F^*}{2,3RT}$ от $\frac{1}{T\Delta T}$ приведены на рисунке, из ко-

торого видно, что при всех выбранных значениях $T_{\text{пл}}^0$ они представляются прямыми с изломами. Причины

этих изломов заключаются, по-видимому, в том, что изотактический ПП способен кристаллизоваться с образованием кристаллических решеток двух типов [10, 11]. В связи с этим следует заметить, что точки изломов практически точно отвечают температурам, при которых происходит изменение типа решетки при кристаллизации. Первый излом соответствует 130° , а второй — 138° . При этих же температурах происходит изменение типа сферолитов [11]. В интервале температур $130-138^\circ$ происходит образование лишь α -формы. Выше 138 и ниже 130° наряду с α -формой образуется и β -форма. Поэтому в дальнейшем будут анализироваться лишь результаты для температурного интервала $130-137^\circ$. Как видно из рисунка, в этом температурном интервале данные, полученные с помощью калориметра, хорошо согласуются с результатами независимых дилатометрических наблюдений. Из зна-



Зависимость $\frac{1}{n} \lg k_n + \frac{\Delta F^*}{2,3RT}$ от $\frac{1}{T\Delta T}$:

$$1 - T'_{\text{пл}} = T'_{\text{пл}} - 176^\circ; \quad 2 - T''_{\text{пл}} = T''_{\text{пл}} - 180^\circ; \\ 3 - T'''_{\text{пл}} = T'''_{\text{пл}} - 185^\circ$$

Таблица 2

Основные параметры и результаты расчета

Величина	Значение			Источник
$a_0, \text{см}$	$5,46 \cdot 10^{-8}$			[13]
$b_0, \text{см}$	$6,56 \cdot 10^{-8}$			[13]
$a_0 b_0, \text{см}^2$	$35,8 \cdot 10^{-16}$			
$Q_{\text{пл}}, \text{эрг/см}^3$	$1,34 \cdot 10^9$			[14]
$T_c, ^\circ\text{К}$	258			[15]
$\omega_0, \text{см/сек}$	$5,73 \cdot 10^5$			См. текст
$T_{\text{пл}}^0, ^\circ\text{К}$	$T'_{\text{пл}} = 449$	$T''_{\text{пл}} = 453$	$T'''_{\text{пл}} = 458$	См. текст
$k_g, ^\circ\text{К}^2$	$1,1 \cdot 10^5$	$1,33 \cdot 10^5$	$1,62 \cdot 10^5$	Рисунок
$\sigma\sigma_e, \text{эрг}^2/\text{см}^4$	400	468	567	Из значения k_g
$\sigma, \text{эрг/см}^2$	9	9	9	Уравнение (10)
$\sigma_e, \text{эрг}^2/\text{см}^2$	44,5	52	63	
$q, \text{эрг/складка}$	$3,23 \cdot 10^{-13}$	$3,77 \cdot 10^{-13}$	$4,56 \cdot 10^{-13}$	Уравнение (11)
Предэкспоненциальный множитель	7,57	8,32	9,03	Рисунок

чений наклонов получающихся прямых были определены величины k_g , на основании которых рассчитывались произведения $\sigma\sigma_e$. В табл. 2 приведены значения параметров, необходимых для расчета констант, входящих в

уравнения (8) и (9), а также величины, найденные из рисунка. Для определения величины σ использовали эмпирическое соотношение [12]:

$$\sigma = aQ_{\text{пл}}b_0 \quad (10)$$

Величина a для полимеров составляет около 0,1 [6]. Значение σ позволяет рассчитать величины поверхностных энергий торцевых поверхностей пластинчатых кристаллов — σ_e . Величину работы складывания макромолекулы определили [7] из соотношения:

$$q = 2a_0b_0\sigma_e, \quad (11)$$

где a_0 и b_0 — соответствующие параметры кристаллической решетки α -формы ПП.

Как видно из табл. 2, значения σ_e , определенные разными методами (калориметрическим и дилатометрическим), практически одинаковы, независимо от принятого значения $T_{\text{пл}}^0$. Табл. 3 позволяет сравнить характеристики, полученные для α -формы изотактического ПП, с литературными данными для полиэтилена.

Таблица 3
Параметры, характеризующие складывание цепей
полиэтилена и ПП

Характеристика	Полипропилен			Полиэтилен [6]
$b_0, \text{см}$	6,56 · 10 ⁻⁸			4,11 · 10 ⁻⁸
$a_0b_0, \text{см}^2$	35,8 · 10 ⁻¹⁶			18,3 · 10 ⁻¹⁶
$Q_{\text{пл}}, \text{эрг/см}^3$	1,34 · 10 ⁹			2,8 · 10 ⁹
$\sigma, \text{эрг/см}^2$	9			11,2
$T_{\text{пл}}^0, \text{°К}$	449	453	458	415
$\sigma\sigma_e, \text{эрг}^2/\text{см}^4$	400	468	567	640
$\sigma_e, \text{эрг/см}^2$	44,5	52	63	57
$q, \text{эрг/складка}$	3,23 · 10 ⁻¹³	3,77 · 10 ⁻¹³	4,56 · 10 ⁻¹³	2,1 · 10 ⁻¹³

Теперь перейдем к рассмотрению значений предэкспоненциальных множителей. На основании полученных значений (см. табл. 2) оценим из соотношений (5) и (6) величины M и v . При этом полагаем $l = 150 \text{ \AA}$. Тогда для соответствующих значений $T_{\text{пл}}^0$ имеем:

$$T_{\text{пл}}^0, \text{°К} \quad 449 \quad 453 \quad 458$$

$$\lg v \quad 4,878 \quad 7,178 \quad 9,267$$

$$\lg M \quad 8,907 \quad 10,405 \quad 11,827$$

Сравнение вышеприведенных данных для числа центров сферолитов с результатами непосредственного поляризационно-микроскопического определения числа сферолитов в единице объема показывает их удовлетворительное совпадение. Действительно, число сферолитов в области температур 130—140° составляет $\sim 10^6 \frac{1}{\text{см}^3}$ [3]. Такое же значение $\lg v$ получается при выборе $T_{\text{пл}}$ между 449 и 453°. Значение $M \gg v$ представляется исключительно интересным*, и из него следуют важные выводы. Прежде всего необходимо заметить, что в расплаве ПП имеется, по крайней мере, два качественно различных типа зародышей: зародыши, которые являются центрами роста сферолитов, и зародыши, на которых происходит рост отдельных кристаллитов. Естественно предположить, что зародыш сферолита является агрегатом кристаллитов, т. е. образованием надмолекулярным,

* К результату $M \gg v$ можно прийти и другим независимым путем. Действительно (см. уравнение (1)), выразив ω через значение k_2 и подставив это значение в выражение k_3 , находим, что $M = \sqrt[3]{16v^2k_2^3/9\pi^3k_3^2}$. Откуда для температуры 130° при $l = 150 \text{ \AA}$ и $v = 10^6$ имеем $M \sim 10^{10}$.

В то время как зародыш, на котором происходит развитие кристаллита, скорее всего образован несколькими близлежащими сегментами, т. е. является молекулярной гетерофазной флуктуацией. Очевидно, что центры роста сферолита должны быть менее устойчивы к действию температуры и времени, чем зародыши кристаллитов. Именно это и наблюдается для большинства (если не для всех) кристаллических полимеров при повышении температуры расплава или времени выдержки расплава при определенной температуре: по мере повышения температуры расплава число сферолитов при последующей кристаллизации уменьшается, достигая при определенной температуре расплава постоянного значения, которое при дальнейшем повышении температуры расплава практически не изменяется. Об этом свидетельствует большое число микроскопических и дилатометрических исследований [4].

Интересно сравнить влияние температуры, до которой был доведен расплав ПП, на кинетику кристаллизации, изучаемую при помощи дилатометра, микроскопа и калориметра. Повышение температуры расплава со 180 до 200° значительно увеличивает время полупериода кристаллизации, определенного при помощи дилатометра [3]. При этом показано, что это замедление связано лишь с уменьшением числа центров сферолитов, поскольку скорость их роста оставалась практически постоянной. Если эту же процедуру проделать при помощи калориметра, то оказывается, что полупериод кристаллизации увеличивается в значительно меньшей степени. При дальнейшем повышении температуры расплава ПП, при помощи дилатометра наблюдался постепенный переход гетерогенных зародышей в гомогенные [16], в то время как калориметрическое исследование показывает, что характер зародышей кристаллизации остается гетерогенным вплоть до температур начала окисления и разложения ПП [1, 2]. Это однозначно указывает на большую устойчивость зародышей кристаллитов по сравнению с зародышами сферолитов.

Причину расхождения результатов калориметрической и дилатометрической оценки влияния предварительной термообработки расплава ПП на кинетику кристаллизации мы видим в следующем. С повышением температуры расплава неизбежно уменьшается число нераспавшихся структур, которые могут являться центрами сферолитов, а при 230—240° они полностью исчезают, что и фиксируется дилатометром. С точки зрения дилатометрического метода, температурная область расплава выше 240° является бесструктурной. Однако в действительности и в этой температурной области в расплаве ПП имеются структуры, размеры которых достаточны для того, чтобы являться зародышами кристаллитов. Их наличие удается обнаружить с помощью калориметра, в то время как дилатометр оказывается нечувствительным для их обнаружения. В связи с этим понятия «гетерогенные» и «гомогенные» зародыши приобретают относительное значение.

Вывод о необходимости существования в расплавах полимеров структурных образований более мелких, чем центры сферолитов, вытекает из современной концепции о структуре аморфных полимеров [17]. Хотя высказанные соображения основаны на анализе данных, полученных лишь для ПП, можно полагать, что они применимы и для других кристаллических полимеров. Подтверждением этому служат полученные нами недавно данные о кинетике кристаллизации полипропиленоксида [18].

Выводы

1. Проведен сравнительный анализ данных о скорости кристаллизации расплава изотактического полипропилена (ПП), полученных независимыми калориметрическим и дилатометрическим методами.

2. Для α -формы изотактического ПП, образующейся в температурном интервале 130—138°, определена поверхностная энергия областей перегиба макромолекул σ_e . Проведена сравнительная оценка полученной величины с литературными данными для полиэтилена.

3. На основании анализа данных о кинетике кристаллизации ПП сделан вывод о наличии в расплаве двух качественно различных типов зародышей кристаллизации. Первый тип инициирует образование и развитие отдельных кристаллитов, а второй — сферолитов. Сравнение calorиметрических, микроскопических и dilatометрических данных показало, что dilatометр и световой микроскоп оказываются чувствительными лишь ко второму типу зародышей кристаллизации, в то время как calorиметрическим методом удается обнаружить наличие и первого типа зародышей.

4. Полученные результаты указывают на относительность понятий «гомогенные» и «гетерогенные» зародыши кристаллизации.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. К. Годовский, Диссертация, 1965; Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, *Высокомолек. соед.*, **8**, 395, 1966; Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, *Высокомолек. соед.*, **8**, 718, 1966.
2. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, *Высокомолек. соед.*, **8**, 403, 1966.
3. V. V. Falkau, *Makromolek. Chem.*, **41**, 86, 1960.
4. Л. Манделькern, *Кристаллизация полимеров*, изд-во «Мир», 1966.
5. Л. Манделькern, *Кристаллизация полимеров*, изд-во «Мир», 1966, стр. 243.
6. J. D. Hoffman, *SPE Transaction*, **4**, 315, 1964.
7. J. D. Hoffman, J. J. Lauritzen, *J. Research NBS*, **65A**, 297, 1961.
8. M. L. Williams, R. F. Lendel, J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701, 1955.
9. G. Natta, *SPE Journal*, **15**, 373, 1959.
10. A. Turner Jones, J. M. Aizlewood, D. R. Beckett, *Makromolek. Chem.*, **75**, 134, 1964.
11. F. J. Padden, Jr., H. D. Keith, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1479, 1959; H. D. Keith, F. J. Padden, Jr., M. M. Walter, H. W. Wyszokoff, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1485, 1959.
12. D. G. Thomas, L. A. K. Stavelly, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4569.
13. G. Natta, *Angew. Chem.*, **68**, 393, 1956.
14. Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, *Высокомолек. соед.*, **7**, 621, 1965.
15. E. Passaglia, H. K. Kevorkian, *J. Appl. Phys.*, **34**, 90, 1963.
16. J. Mayer, *Kunststoffe*, **50**, 565, 1960.
17. В. А. Карган, Г. Л. Слонимский, *Краткие очерки по физико-химии полимеров*, изд-во «Химия», 1967.
18. Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, *Высокомолек. соед.*, **A9**, 863, 1967.

ABOUT NATURE OF CRYSTALLIZATION NUCLEI IN POLYPROPYLENE MELT

Yu. K. Godovskii, G. L. Slonimskii

Summary

Comparative analysis of the data on crystallization rate in melt of isotactic polypropylene obtained by calorimetric and dilatometric techniques has been carried out. For α -form of isotactic polypropylene arising in interval 130—138°C surface energy of bending of macromolecules has been determined. Of considerably depends on assumed equilibrium melting temperature and varies from 44,5 to 63 erg/cm² at increase of T_m° from 449 to 458° K. The obtained value has been compared with the literature one for polyethylene. On basis of analysis of crystallization kinetics inference about presence of two qualitatively different crystallization nuclei has been made. The first initiates rising of single crystallites, the second — spherulites. Comparison of calorimetric dilatometric and microscopic data shows that dilatometer and light microscope are sensible only to the second type of nuclei while calorimetric technique to the first one as well. The results indicate relativity of meaning «heterogeneous» and «homogeneous» nuclei.