

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1969

УДК 678.01:53:678.674

СФЕРОЛИТИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ИЗ РАСПЛАВА И СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

A. B. Кенаров, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель

Кристаллиты аморфнокристаллических полимеров, закристаллизованных при не очень жестких условиях, образуют высокоупорядоченные агрегаты размером от долей микрона и выше — сферолиты. Помимо того, сферолитная надмолекулярная организация либо полностью определяет физические свойства полимерных изделий [1, 2] (блочные изделия, неориентированные пленки и т. д.), либо является промежуточной, но немаловажной стадией в получении высокоориентированных волокон и пленок аморфнокристаллических полимеров [3, 4]. Особая роль сферолитов состоит в том, что они образуются при кристаллизации большинства полимеров спонтанно, без внешнего воздействия на расплав, тогда как для создания какого-либо иного надмолекулярного порядка необходимы особые условия кристаллизации [5, 6]. Поэтому изучение проблем, связанных с кристаллизацией и образованием сферолитов, является ключевой задачей в развитии представлений о термодинамике, кинетике и динамике надмолекулярных переходов вообще.

Кинетика роста и нуклеации сферолитов определяется чистотой системы, температурой и временем плавления, а также режимом охлаждения при неизотермической и степенью переохлаждения при изотермической кристаллизации. Конечные размеры и полидисперсность по размерам сферолитов зависят от соотношения скорости роста и частоты нуклеации, а форма — от наличия градиентов температур [7].

Термодинамический процесс роста сферолитов можно рассматривать как автоэпитаксическое наращивание кристаллитов на поверхности уже существующего зародыша сферолита. Ориентация этих кристаллитов относительно друг друга может быть как хаотической, так и закономерной, что в общем и определяет внутреннюю морфологию сферолита. Наличие закономерной ориентации приводит к появлению оптической анизотропии, а при наблюдении в поляризованном свете — сложных картин гашения в виде «мальтийских» (прямых или зигзагообразных) крестов, колец и т. п.

Скорость нуклеации и роста кристаллитов, образующих сферолит, зависит в первую очередь от разности свободных энергий самих кристаллитов и среды, из которой они возникают. Свободная энергия любой системы определяется ее температурой и степенью упорядоченности. Таким образом, скорость наращивания кристаллитов на поверхности растущего сферолита (скорость его роста) зависит определенным образом от степени упорядоченности расплава.

Экспериментальная часть

До недавнего времени единственным методом изучения процессов сферолитизации являлась оптическая микроскопия [8—11]. Однако возможности оптической микроскопии ограничены, во-первых, высокой экспозицией при фотосъемке микрокартин и, во-вторых, сложностью термостатирования на предметном столике микроско-

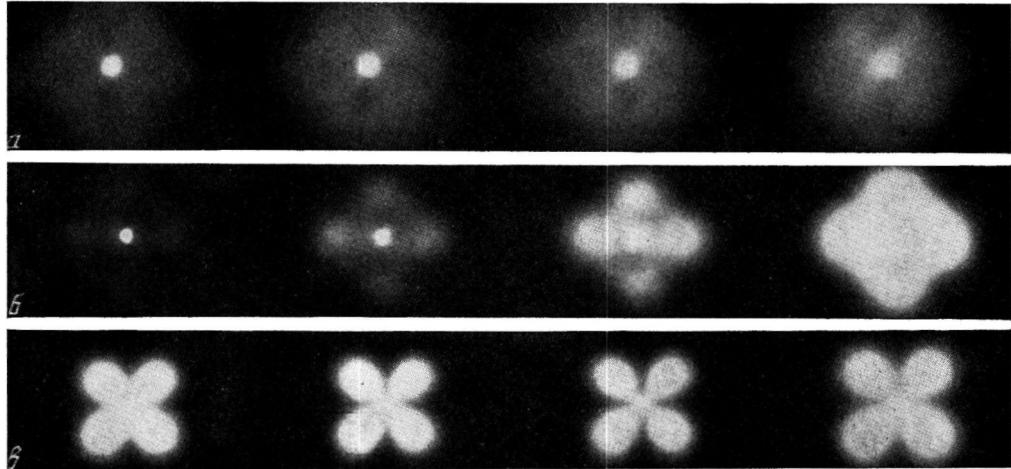


Рис. 2. Ход изменения H_v -дифрактограмм во времени:
а — обычные, б — аномальные и в — сложные картины рассеяния. Скорость съемки 30 кадров/мин, экспозиция 0,25 сек.

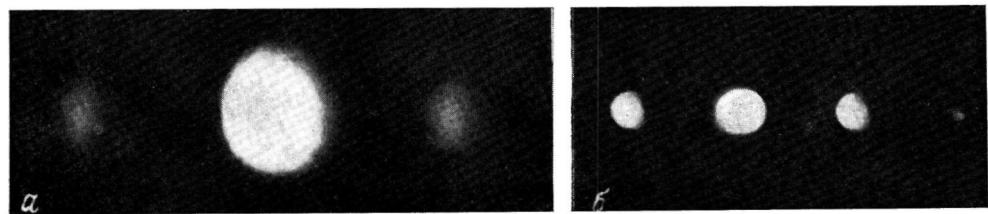


Рис. 4. Дифрактограммы решетки с $d_0 = 10 \text{ мк}$: а — узкий падающий луч света и б — регистрация по схеме, данной на рис. 1

па и необходимостью использовать довольно тонкие образцы. Применение стандартного поляризационного дифрактометра с хорошо коллимированным узким падающим лучом [12], позволило исключить два последних недостатка [13, 14], но экспозиции даже при высокointенсивных источниках света по-прежнему оставались высокими.

Для изучения быстро протекающих процессов роста сферолитов, которые требуют крайне малых экспозиций, мы предлагаем [14] модифицированную схему поляризационного дифрактометра, основанную на принципе фраунгофераевой дифракции (рис. 1). Падающий луч до 20 мкм в диаметре дает возможность получать дифракционные картины от большого рассеивающего объема и тем самым существенно повышать интенсивность рассеяния. Так, например, используя в качестве источника

рутутную лампу ДРШ-250, можно фотографировать H_v -дифрактограммы со скоростью один кадр в секунду и быстрее. Кроме того, интерпретация H_v -дифрактограмм от большого объема дает информацию о средних характеристиках сферолитов при усреднении по очень большому числу рассеивающих элементов. В наших опытах, например, усреднение производили по несколько десятков миллионов сферолитов.

Термостатирующее устройство состоит из двух спаренных термостатов, одна из которых T_2 предназначена для проведения кристаллизации в изотермических условиях (масляный тер-

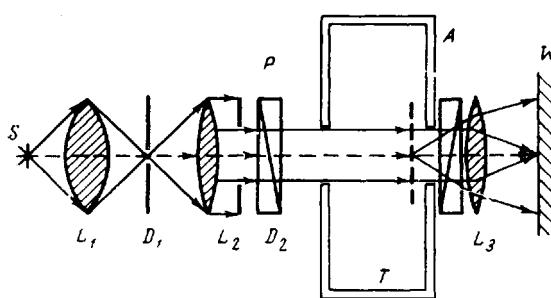


Рис. 1. Оптическая схема регистрации картин рассеяния:

S — источник света; L_1 , D_1 , L_2 — коллимирующая система; D_2 — ирисовая диафрагма; P и A — поляризатор и анализатор; T — термостатирующее устройство; L_3 — фокусирующая линза и W — экран (фотопленка)

термостат, позволяющий менять температуру от 50 до 250° с точностью $\pm 0,5^\circ$). Второй, воздушный термостат T_1 , служит для перевода образца в расплавленное состояние. Интервал температур от 50 до 350°, точность термостатирования $\pm 2^\circ$. Оба термостата жестко соединены направляющей планкой, по которой образец может свободно перемещаться. Для плавления образец вначале фиксируется в термостате T_1 , затем фиксатор убирается, и укрепленный в тяжелой капсуле образец по планке практически мгновенно соскальзывает вниз и попадает в область наблюдения термостата T_2 .

В качестве объекта исследования был использован полизтилентерефталат (ПЭТФ) с мол. весом (M) 13 000. Согласно данным работы [15], температуры плавления ($T_{\text{пп}}$) и стеклования (T_c) этого полимера при $M > 10 000$ уже не зависят от M , поэтому мы далее будем считать, что $T_{\text{пп}} = 540^\circ$ и $T_c = 340^\circ$ К [16].

Образцы полимера приготавливали плавлением гранул полимера между покровными стеклами под небольшим давлением при 290° с последующим резким охлаждением до 0°. При изучении сферолитизации из застеклованного состояния эти образцы помещали в капсулу и переносили в масляный термостат с температурой T_2 . Образцы для изучения кристаллизации из расплава перед плавлением в верхнем воздушном термостате (T_1), как правило, предварительно длительное время отжигали при температуре выше T_c , но ниже $T_{\text{пп}}$. Толщина полимерной пленки во всех случаях составляла около 40—50 мкм. Дифракционные картины, возникающие при кристаллизации образца, регистрировали при помощи специальной фотокамеры, позволяющей осуществлять киносъемку с заданными скоростями и экспозициями. Скорость съемки варьировали от 30 до 60 кадров/мин, а экспозицию от 1/4 до 1/2 сек.

Морфология сферолитов. Ранее было показано [17, 18], что в зависимости от температуры кристаллизации наряду с обычными H_v -картинами рассеяния могут наблюдаться аномальные, повернутые относительно нормальной на 45°. Наличие такого типа H_v -дифрактограмм можно объяснить ориентацией эллипсоидов поляризуемости относительно радиуса сферолита под 45°, в то время как отрицательные и положительные сферолиты, у которых одна из поляризуемостей совпадает с направлением радиуса, дают обычные картины рассеяния. На рис. 2 (см. вклейку к стр. 1719) приведены наиболее часто наблюдаемые варианты изменения H_v -дифрактограмм в процессе изотермической кристаллизации. Рис. 2, а и б представляют ход изменения обычных и аномальных картин рассеяния соответственно. По мере роста сферолитов происходит естественное уменьшение расстояния между рефлексами и увеличение их интенсивности. Более сложный ход изменения распределения интенсивности рассеяния наблюдается в случае, представленном на рис. 2, в. Здесь происходит рост интенсивности диффузного рассеяния, которое вначале имеет контуры аномальной картины рассеяния обычных рефлексов без изменения углового положения последних. Кроме того, в некоторых случаях по аналогии с работами Р. Штейна [17] по изучению кристаллизации полихлортрифторэтилена, на начальных этапах кристаллизации удается наблюдать появление H_v -дифрактограммы одного типа, кото-

рая со временем превращается в фон развивающейся картины рассеяния другого типа. Причем начальной картиной может быть как обычная, так и аномальная H_v -дифрактограмма.

Необычные H_v -дифрактограммы наблюдаются в следующих температурных интервалах: 1 — при кристаллизации из застеклованного состояния — 120—140° и 2 — при кристаллизации из расплава — 110—140° и 210—220°.

Сложные типы перераспределения интенсивности рассеяния происходят обычно при кристаллизации из расплава в переходных областях, т. е. при температурах ~ 140 и 200—210°. Во всех остальных случаях H_v -картины имеют вид, обычный для полимерных систем, содержащих сферолиты (рис. 2, а).

Кинетика роста сферолитов. Положение максимумов интенсивности рассеяния может быть определено либо фотометрированием фотопленок (рис. 3), либо простым измерением расстояния между центрами рефлексов увеличенных дифракционных картин. Теоретическое распределение интенсивности имеет довольно симметричную форму [19], поэтому не удивительно, что результаты нахождения максимума по первому и второму способам, как правило, практически совпадают. Расчет рассеяния узкопараллельного поляризованного луча света на оптически анизотропных дисках или шарах дает следующее соотношение:

$$R = \frac{2\lambda}{\pi n \sin \theta_{\max}}, \quad (1)$$

где λ — длина волны падающего света, n — показатель преломления среды (для ПЭГФ $n = 1,64$) и θ_{\max} — угол максимального рассеяния. В наших опытах использование линзы L_3 изменяет положение θ_{\max} и для его нахождения необходимо произвести пересчет от наблюдаемого на опыте к истинному углу рассеяния. С этой целью снимали дифракцию решетки с $d_0 = 10 \text{ мк}$ при использовании узкого параллельного падающего луча и широкого луча с линзой, см. вклейку к стр. 1719). Отсюда, во-первых, была определена эффективная длина волны света, пропускаемая используемым в работе фильтром, которая оказалась равной $\lambda = 0,52 \text{ мк}$. Во-вторых, было найдено соотношение,

$$\sin \theta_{\max} = 1,67 \sin \theta'_{\max} \quad (2)$$

Используя эти результаты, определяем соотношение, дающее величину R в микронах

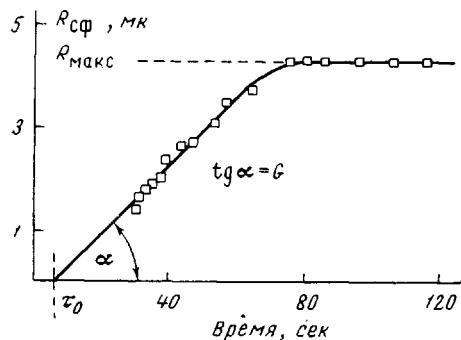


Рис. 5. Изменение среднедифракционного радиуса сферолита во времени

приведены соответственно зависимости G , τ_0 и R_{\max} от температуры изотермической кристаллизации. Здесь и далее светлыми кружками обозначены результаты по изучению кристаллизации из застеклованного состояния, темными — из расплавленного и крестиками — из расплава без предварительной кристаллизации образца.

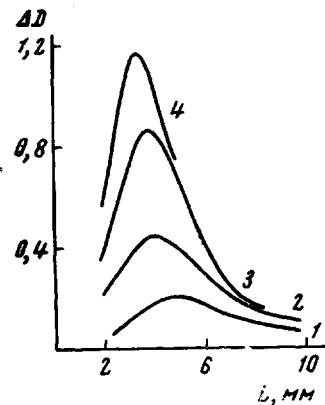


Рис. 3. Распределение плотности почечения на негативных H_v -дифрактограммах. Время от начала кристаллизации: 1 — 28; 2 — 32; 3 — 50 и 4 — 75 сек.

с $d_0 = 10 \text{ мк}$ при использовании узкого параллельного падающего луча и широкого луча с линзой (рис. 4, а, б, см. вклейку к стр. 1719). Отсюда, во-первых, была определена эффективная длина волны света, пропускаемая используемым в работе фильтром, которая оказалась равной $\lambda = 0,52 \text{ мк}$. Во-вторых, было найдено соотношение, связывающее θ_{\max}

$$R = \frac{0,12}{\sin \theta'_{\max}} \quad (3)$$

Таким образом, мы можем проследить изменение радиуса сферолита во времени при кристаллизации пленок ПЭГФ. Из зависимости, представленной на рис. 5, можно определить следующие параметры процесса сферолитизации: 1 — скорость роста сферолитов (G); 2 — время индукции (τ_0) и 3 — максимальный радиус сферолитов (R_{\max}), возникающие при данных условиях кристаллизации. Было проведено две серии опытов: кристаллизация из застеклованного состояния и плавление и кристаллизация из расплавленного состояния. В последних опытах плавились, как правило, предварительно закристаллизованные образцы. На рис. 6

Результаты и их обсуждение

В ранних работах Келлера [20] по изучению особенностей морфологии сферолитов было показано, что в зависимости от условий кристаллизации и состояния образца в ПЭТФ могут возникать сферолиты, дающие зигзагообразные картины гашения при наблюдении системы в поляризационном микроскопе. Появление таких картин гашения легко объясняется спиральностью радиальных фибрill, составляющих сферолит: участки фибрillы, в которых оси эллипсоида поляризуемостей совпадают с направлением пропускания поляризатора или анализатора (поляроиды скрещены), оказываются затемненными. При угле закручивания $\delta < 90^\circ$ наблю-

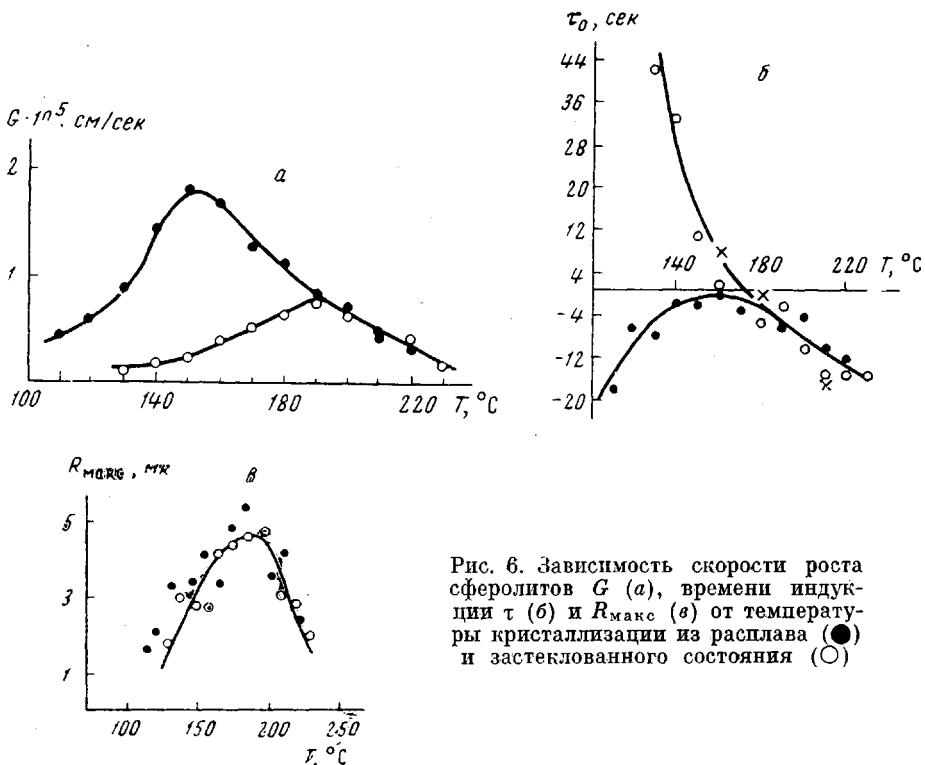


Рис. 6. Зависимость скорости роста сферолитов G (a), времени индукции τ_0 (б) и R_{\max} (в) от температуры кристаллизации из расплава (●) и застеклованного состояния (○)

дается прямой крест гашения, при $\delta < 45^\circ$ зигзагообразная картина гашения превращается в кольцевую. При этом расстояние между кольцами или шаг зигзага соответствует шагу спирали. По данным работы [20], в некоторых случаях шаг спирали может достигать нескольких микрон, а угол закручивания 50° . Исходя из этой модели необычные картины гашения (рис. 2, б) могут быть объяснены тем, что в кристаллизующейся системе начинают развиваться сферолиты со спиральными фибрillами с большим шагом и углом $45^\circ < \delta < 90^\circ$; их рост прерывается на ранних стадиях (при $R = 2-5 \mu\text{m}$ и шаге спирали, меньшем R). При меньшем шаге могут возникать сложные картины дифракции (рис. 2, в), соответствующие наличию зигзагообразных картин гашения, а уменьшение шага спирали до величин, существенно меньших радиуса сферолита, приведет к обычным H_v -дифрактограммам. В самом деле, и в работе [17] и в нашей работе [18] в поляризационном микроскопе наблюдался изгиб прямого на первых стадиях роста креста гашения, соответствующий скачкообразному изменению угла ориентации эллипсоида поляризуемости относительно радиуса сферолита. При этом H_v -дифрактограмма представляет собой наложение двух картин рассеяния — обычного и аномального типа.

Принято считать, что кинетика роста сферолитов определяется процессами вторичного зародышеобразования на поверхности развивающихся сферолитов. При гомогенном спорадическом зародышеобразовании зависимость скорости роста сферолитов (G) от температуры (T) может быть представлена следующим соотношением [21]:

$$G = G_0 \exp(-\Delta F^*/RT - \Delta G^*/RT), \quad (4)$$

где G_0 — некоторая константа, ΔF^* и ΔG^* — свободные энергии активации перехода через границу жидкость — зародыш и образования зародыша критических размеров соответственно, R — газовая постоянная.

Свободная энергия активации перехода через границу жидкость — зародыш может быть связана с температурой при помощи эмпирического соотношения Вильямса — Ланделла — Ферри [22]:

$$\Delta F^* = C_1 T / (C_2 + T - T_c), \quad (5)$$

где C_1 и C_2 — константы. Предполагается, что C_1 и C_2 не зависят от температуры и типа полимера и, как показано Мэгиллом [23], равны 4,12 ккал/моль и 52° соответственно.

В свою очередь ΔG^* при двухмерном зародышеобразовании равна [21]:

$$\Delta G_2^* = 4\sigma_e \sigma_u / \Delta f_u, \quad (6)$$

а при трехмерном:

$$\Delta G_3^* = 8\pi\sigma_u^2\sigma_e / (\Delta f_u)^2, \quad (7)$$

где σ_u — изменение свободной энергии при образовании боковой, а σ_e — торцовой поверхности цилиндрического зародыша; Δf_u — свободная энергия плавления на мономерное звено, равная в первом приближении $\frac{\Delta H_u \cdot \Delta T}{T_{пл}}$ (здесь $\Delta T = T_{пл} - T$, а ΔH_u — теплота плавления на мономерное звено) [21].

Используя соотношения (5) и (7), соотношение (4) можно переписать в следующей форме [24]:

$$\ln G = \ln G_0 + \frac{-A}{T - T_0} + \frac{-K(T_{пл})^n}{T(\Delta T)^n}, \quad (8)$$

где $A = C_1/R$, $T_0 = T_c - C_2$.

При двухмерном зародышеобразовании $n = 1$ и $K = \frac{4\sigma_e \sigma_u b_0}{R \Delta H_u}$, а при трехмерном $n = 2$ и $K = 8\pi\sigma_u^2\sigma_e / R(\Delta H_u)^2$, где b_0 — повторяющееся расстояние кристаллической решетки ПЭТФ, равное 10,75 Å [25].

Соотношение (8) дает очень логичное качественное объяснение наличию максимума на кривых $G - T$ и равенству скорости роста нулю при $T_{пл}$ и при $T_0 \geq T_c$ (при этом $G \sim e^{-\infty} = 0$).

Обычно [21, 24] количественный анализ температурной зависимости скорости роста сферолитов проводится следующим образом. Строятся зависимости $\ln G$ или $\ln G + \Delta E^*/RT$ от $T_{пл}/T\Delta T$ или $T_{пл}^2/T(\Delta T)^2$ для скоростей роста при $T > T'$ (T' — температура, при которой G максимальна) и по их виду делаются предположения о типе зародышеобразования и рассчитываются свободные энергии образования зародыша. По данным рис. 6 построены зависимости $\ln G + C_1/R/T + C_2 - T_c$ ($C_1 = 4,12$ ккал/моль и $C_2 = 52^\circ$) от $T_{пл}/T\Delta T$ и $T_{пл}^2/(\Delta T)^2 T$ (рис. 7). Видно, что эти зависимости имеют криволинейный характер; попытки подобрать C_2 , дающую прямую линию, варьированием C_2 от 0 до 70° также не увенчались успехом: во всех случаях (рис. 7) четко видны закономерные отклонения.

нения от линейности, что свидетельствует о невыполнимости в нашем случае соотношения (8) при выбранных C_1 и C_2 .

В работе [21] делается предположение о том, что $-\Delta F^*/RT$ полностью не зависит от T и определяется лишь T_c . Отметим, что при таком подходе практически невозможно одним соотношением описать связь G с T , так как наличие максимума на кривой рис. 6 и равенство G нулю при $T \geq T_c$ уже не находит объяснения.

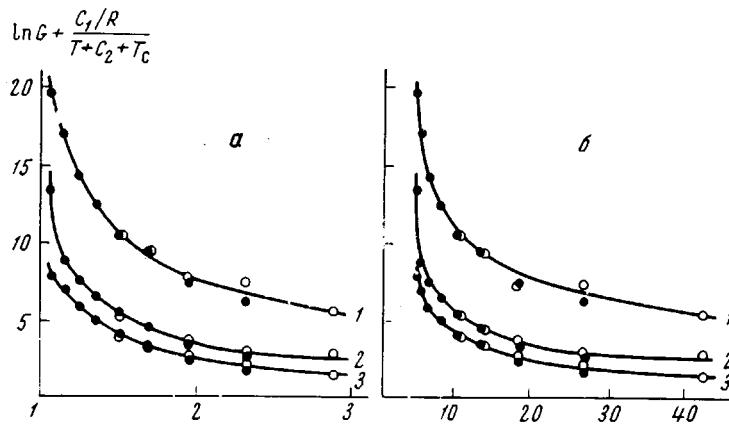


Рис. 7. Зависимость $\ln G + \frac{C_1/R}{T + C_2 + T_c}$ от $T_{\text{пл}} / T \Delta T \cdot 10^2$ (а) и $T_{\text{пл}}^2 / T (\Delta T)^2 \cdot 10^2$ (б) (ось абсцисс) $C_1 = 4,12$ ккал/моль; $C_2 = 0$ (1), 50 (2) и 70° (3). Обозначения те же, что и на рис. 6

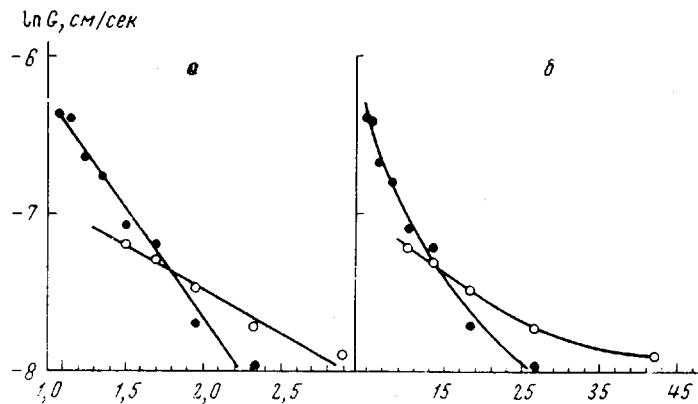


Рис. 8. Зависимость $\ln G$ от $T_{\text{пл}} / T \Delta T \cdot 10^2$ (а) и $T_{\text{пл}}^2 / T (\Delta T)^2 \cdot 10^2$ (б) (ось абсцисс)

Однако, принимая, что $-\Delta F^*/RT \neq f(T)$ в области $T > T_1'$, можно провести построения $\ln G$ от $T_{\text{пл}} / T \Delta T$ и $T_{\text{пл}}^2 / T (\Delta T)^2$. Из сравнения рис. 8, а и б можно видеть, что зависимость $\ln G$ от $T_{\text{пл}} / T \Delta T$ носит более линейный характер, чем $\ln G$ от $T_{\text{пл}}^2 / T (\Delta T)^2$, т. е. что при кристаллизации как из расплава, так и из застеклованного состояния скорее всего образуются двухмерные зародыши. Из наклона прямых рис. 8, используя соотношение (6) и $\Delta H_u = 29$ ккал/моль, можно рассчитать значе-

ния $\sigma_e \sigma_u$ для кристаллизации из расплава и из застеклованного состояния, которые оказались равными 80 и 32 эрг²/см⁴ соответственно.

Далее, по соотношению [26]

$$\sigma_u / \Delta H_u \cdot b_0 = a \quad (9)$$

($a \approx 0,1$) можно найти отдельно σ_e и σ_u . Для кристаллизации из расплава $\sigma_u = 5,75$ эрг/см² и $\sigma_e = 14$ эрг/см², а из застеклованного состояния $\sigma_u = 5,75$ эрг/см² и $\sigma_e = 5,5$ эрг/см². Сопоставляя эти результаты с литературными данными для других полимеров [27], можно видеть, что σ_e и σ_u в обоих случаях имеют вполне разумные значения. Отношения $T_1' / T_{\text{пл}}$ также характерны для полимерных систем; так, при кристаллизации из расплава $T_1' / T_{\text{пл}}$ равно 0,79, а из застеклованного состояния — 0,86 [24, 27].

Однако здесь более интересно то, что при кристаллизации из расплава $\sigma_e \sigma_u$ приблизительно в три раза выше соответствующей величины при кристаллизации из застеклованного состояния. Это означает, что в первом случае кристаллизация происходит из менее упорядоченного состояния, чем во втором. Вероятно, именно этим объясняется сдвиг максимальной скорости роста сферолитов в сторону больших переохлаждений (рис. 6, а). Увеличение абсолютных значений скорости роста сферолитов при кристаллизации из расплава при $T < 190^\circ$ указывает в свою очередь на большую подвижность макромолекул при переходе к данной температуре из расплава по сравнению с переходом из застеклованного состояния.

Наличие отрицательных времен индукции (рис. 6, б) может быть обусловлено различными причинами: во-первых, нелинейностью скорости роста в начальный момент времени, которая может возникать либо по принципиальным причинам [9], либо из-за неизотермичности в течение первых секунд нагревания или охлаждения; второй причиной может быть эффект «кинетической памяти» [13], т. е. сохранения элементов сферолитного надмолекулярного порядка при плавлении (декристаллизации) системы.

Максимальный размер сферолита связан с их общим числом в единице объема (N) следующим соотношением [28]:

$$x = N(4/3\pi) \cdot (\bar{R}_{\text{макс}})^3,$$

где x — объемная доля системы, занятая сферолитами. Для монодисперсных сфер при кубической упаковке $x = 0,52$, а при гексагональной — 0,74. Наблюдения в оптическом микроскопе показывают, что весь объем достаточно долго кристаллизуемого образца заполнен сферолитами. Анализ кривых распределения интенсивности рассеяния по углам [28] позволяет предполагать, что сферолиты достаточно монодисперсны по размерам. Однако для простоты мы вслед за работой [28] проводили расчет N , приняв $x = 1$. При пересчете N для случая кубической или гексагональной упаковки достаточно число N домножить соответственно на 0,52 или 0,74. На рис. 9 показана зависимость числа сферолитов от температуры как при отжиге пленок, так и при кристаллизации из расплава. Наличие минимума в области T_1' позволяет предположить, что частота нуклеации сферолитов либо мало зависит от температуры кристаллизации, либо не зависит от нее вообще. Характерно, что, несмотря на большой разброс точек, все данные ложатся приблизительно на одну кривую с минимумом в области максимальных скоростей роста сферолитов.

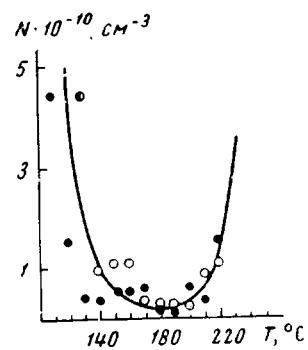


Рис. 9. Зависимость числа сферолитов от температуры кристаллизации

Выводы

1. Предложена схема поляризационно-дифрактометрической установки для исследования быстропротекающих процессов сферолитизации.

2. Проведено сравнительное изучение процессов роста сферолитов при кристаллизации из расплава и застеклованного состояния для полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Найдены зависимости скорости роста сферолитов G , времен индукции t_0 и числа сферолитов в единице объема N от температуры кристаллизации из обоих состояний. Показано, что максимальная скорость роста сферолита выше при кристаллизации из расплава и сдвинута, по сравнению с кристаллизацией при отжиге, в сторону больших переохлаждений.

3. В зависимости от условий кристаллизации вид и ход изменения H_v -картинг рассеяния пленок ПЭТФ могут быть весьма различными. Тип распределения интенсивности рассеяния и характер ее перераспределения в процессе кристаллизации объяснен на основе морфологических особенностей сферолитов, образующихся при различных температурах.

4. Определены термодинамические параметры вторичной нуклеации и сделаны предположения о причинах различия температурных зависимостей G и t_0 при кристаллизации из расплава и застеклованного состояния.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
10 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Тран Хьеу, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1665, 1965.
2. C. F. Hammer, T. A. Roch, J. F. Whiteney, J. Appl. Polymer Sci., 1, 169, 1959.
3. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 1132, 1964.
4. R. S. Stein, Text. Research Inst., 1964, № 4, 243.
5. M. Takayanagi, S. Uemura, R. Minami, R. S. Stein, J. Polymer Sci., C5, 163, 1964.
6. Т. И. Волков, Г. С. Фаршян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А11, 108, 1969.
7. R. S. Stein, Proceedings R. A. Welch Found. Conf. on Chem. Research, 10, 207, 1966.
8. F. P. Price, J. Polymer Sci., 39, 139, 1959.
9. H. D. Keith, F. I. Paddeon, Jr., J. Appl. Phys., 35, 1270, 1964.
10. I. H. Magill, Polymer, 3, 655, 1962.
11. B. W. Burnet, W. F. McDevit, J. Appl. Phys., 28, 1101, 1957.
12. С. Я. Френкель, Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., 7, 854, 1965.
13. В. Г. Баранов, Би Жу-чан, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А9, 81, 1967.
14. В. Г. Баранов, А. В. Кенаров, Т. И. Волков, International Symposium on Macromolecular Chemistry (Toronto), А64, 1968.
15. Н. Окуяма, Н. Hobino, Н. Kawaguchi, Reports Polym. Phys. Japan, 10, 169, 1967.
16. W. H. Cobbs, Jr., R. L. Burton, J. Polymer Sci., 10, 275, 1953.
17. M. B. Rhodes, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 45, 521, 1960.
18. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, Высокомолек. соед., Б10, 222, 1968.
19. В. Г. Баранов, Высокомолек. соед., 8, 2117, 1966.
20. A. Keller, J. Polymer Sci., 17, 291, 1955.
21. L. Mandelkern, N. L. Lain, H. Kim, J. Polymer Sci., 6, A-2, 165, 1968.
22. M. L. Williams, R. F. Landell, J. D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3701, 1955.
23. J. H. Magill, J. Appl. Phys., 35, 3249, 1964.
24. J. H. Magill, J. Polymer Sci., 5, A-2, 89, 1967.
25. Ф. Х. Джайл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968, стр. 54.
26. I. D. Hoffman, I. I. Weeks, J. Chem. Phys., 37, 1723, 1962.
27. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
28. A. E. H. Keijzers, Thesis, Delft, Netherlands, 1967.

**SPHERULITIZATION IN POLYETHYLENETEREPHTALATE CRYSTALLIZED
FROM MELT AND VITROUS STATE**

A. V. Kenarov, V. G. Baranov, S. Ya. Frenkel

Summary

Modified technique for recording of low angle scattering of polarized light based of Fraunhofer's diffraction enables to study fast spherulitization processes with averaging on big number ($\sim 10^7$) of scattering elements. Dependences of rates of spherulites growth, induction times and number of spherulites per volume unit on temperature at isothermal crystallization from melt and vitrous state have been determined using the developed technique. The maximum rate of spherulites growth is observed at $T \approx 155^\circ\text{C}$ at crystallization from melt and at 190° from vitrous state. Thermodynamic parameters of secondary nucleation determining growth of spherulites have been established. Free energies of formation of lateral surfaces of cylindrical nuclei at crystallization from vitrous state and from melt are turned out to be equal ($\sigma_u = 5.75 \text{ erg/cm}^2$), of butt-end surfaces $\sigma_e = 5.5$ and 14 erg/cm^2 correspondingly. Morphology of spherulites considerably depends on initial state of the system and on crystallization temperature. Spherulites with ellipsoids of polarization oriented along the radius and with angle 45° to it are observed. In course of spherulites growth orientation of ellipsoid of polarization may occur.