

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1972

УДК 542.(61+65):541.64

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ В ВЯЗКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

М. А. Асаубеков, Н. П. Красникова, | В. А. Каргин |

Изучение кристаллизации полимеров в различных растворителях представляет большой интерес в связи с решением задач как теоретического, так и практического характера. С теоретической точки зрения важным является исследование особенностей структурообразования полимеров в вязких растворителях.

В литературе имеются данные о том, что на общую скорость роста структур и их морфологию влияют такие факторы, как молекулярный вес полимера [1, 2], природа растворителя [3—6], концентрация полимера в растворе [7, 8] и др.

Непосредственное микроскопическое наблюдение за ростом отдельных структур в низковязких растворах связано с экспериментальными трудностями: быстрым ростом структур и броуновским перемещением частиц, что затрудняет изучение линейной скорости роста отдельных сферолитов.

Большой интерес представляет изучение специфики кристаллизации полимеров из растворов в вязких растворителях, вязкость которых на несколько порядков выше, чем у органических растворителей ряда декалина, ксилола и др.

В данной работе проводили исследование кинетики кристаллизации различных полимеров в вязких растворителях.

Методика эксперимента

Объекты исследования. Исследование проводили на хорошо кристаллизующихся полимерах: изотактическом полипропилене (ПП, молекулярный вес $M = 120\ 000$ и $213\ 000$), полизилене низкого давления (ПЭ, $M = 200\ 000$), полизиленсебацинате (ПЭСБ, $M = 40\ 000$) и полиоксиэтилене (ПОЭ, $M = 15\ 000$). В качестве вязких растворителей для этих полимеров были выбраны вещества, вязкость которых при 20° на несколько порядков выше вязкости обычных растворителей ряда декалина ($3,3$) и ксилола ($0,8$ спузг); глицерин ($1,5 \cdot 10^3$), вазелиновое масло ($3 \cdot 10^3$), канифоль с ксилолом ($5 \cdot 10^3$), вапор ($25 \cdot 10^3$ спузг).

Наиболее вязкий растворитель — вапор — перед использованием тщательно очищали от примесей — низкомолекулярных кристаллизующихся парафинов. Для этого 10%-ный раствор технического вапора в петролейном эфире выдерживали при -70° в течение суток, отфильтровывали выпавшие в осадок парафины, а петролейный эфир затем удаляли выпариванием. Канифоль также очищали переосаждением ее ацетоном из раствора в бензоле. Для понижения температуры затвердевания и получения систем различной вязкости в канифоль добавляли ксилол. Количество ксилола в наименее вязких растворах (350 спузг при 20°) доходило до 40% (от общего веса смеси канифоль — полимер — ксилол).

Приготовление растворов полимеров в вязких средах. Растворы кристаллизующихся полимеров в вязких средах получали следующим образом: отдельно готовили 1—2%-ный раствор полимера и вязкого растворителя в низковязком растворителе — декалине или ксилоле. Для получения гомогенной системы эти растворы в определенных соотношениях смешивали друг с другом при температуре на несколько десятков градусов выше температуры плавления $T_{пп}$ чистого полимера и при этой же температуре низковязкий растворитель испарялся. Полученные растворы полимера в высоковязком растворителе проверяли на гомогенность в оптическом микроскопе.

Оптические и электронно-микроскопические исследования и я. Возникновение и рост надмолекулярных структур кристаллизующихся полимеров в вязких растворителях исследовали с помощью оптического микроскопа МИН-8. Растворы помещали в кюветы (глубиной 0,14 мм), укрепленные на нагревательном столике микроскопа, и подвергали воздействию определенных температур в течение различного времени. В табл. 1 указаны условия, при которых проводили

Таблица 1

Кристаллизация полимеров в вязких растворителях

Полимеры	M	Растворитель	Условия приготовления		Концен-трация, вес.%	Изотермическая кристаллизация		
			T, °C	время, часы		T, °C	вязкость растворителя, спуззы	G, мк/мин
ПОЭ [7]	200 000	—	100	0,25	—	47	—	370
ПОЭ [7]	200 000	Диэтилсебацинат	100	0,08	10	45	—	12
ПОЭ	15 000	—	100	1,0	—	47	—	372
ПОЭ	15 000	Глицерин	120	1,0	1,5	21	1380	4,02
ПОЭ	15 000	»	120	1,0	1,0	21	1380	2,60
ПП	120 000	—	200	1,0	—	122	—	25
ПП	120 000	Вапор	200	1,0	2,0	122	50	0,47
ПП	213 000	—	200	1,0	—	122	—	0,10
ПП	213 000	Вапор	200	1,0	2,0	122	50	0,063
ПП	120 000	Вазелиновое ма- сло	200	1,0	2,0	100	6,0	0,75
ПЭ	200 000	Вапор	180	1,0	1,0	120	53	0,42
ПЭСБ	40 000	Канифоль с кси- лолом 20%	140	1,0	10,00	35	900	0,72

исследования кристаллизации полимеров в вязких растворителях. В зависимости от условий кристаллизации (температуры кристаллизации T, степени переохлаждения системы ΔT , концентрации раствора) в растворах возникали различные структуры. Эти структуры фотографировали через определенные промежутки времени и измеряли линейную скорость их роста.

Растворы полимеров ПП и ПЭ в вязком растворителе — вапоре цаносили при высокой температуре (на несколько десятков градусов выше $T_{\text{пл}} \text{ полимера}$) на электронно-микроскопические сетки с угольными подложками и подвергали изотермической кристаллизации в течение различного времени, а затем резко охлаждали раствор до комнатной температуры в течение 1 мин.

В других опытах образцы после нанесения на угольные подложки сразу резко охлаждали от 180–200° до комнатной температуры в течение 1 мин. При резком охлаждении системы, когда вязкость растворителя — вапора — возрастает на три порядка, процесс кристаллизации замедляется настолько, что им можно пренебречь.

Вапор затем удаляли промыванием объектов петролейным эфиром при комнатной температуре в течение 1–3 мин. После высушивания образцы оттеняли окисью вольфрама под углом 30° и исследовали в электронном микроскопе JEM-5g при сравнительно небольших увеличениях ($\sim \times 10 000$).

Результаты и их обсуждение

Результаты микроскопических исследований. При микроскопическом исследовании процессов кристаллизации полимеров в вязких растворителях оказалось, что в 1%-ном растворе ПЭ в вапоре при 120° уже через 2 мин. возникают отчетливые отдельные точки, которые и являются центрами роста надмолекулярных структур. Конечным результатом процесса кристаллизации ПЭ через довольно длительный промежуток времени (6 час.) являются дендритные структуры; в процессе изотермической кристаллизации ПП из 2%-ного раствора в вазелиновом масле или вапоре через 9 час. вырастают довольно крупные фибрillлярные сферолиты различной степени совершенства и плотности упаковки. Эти сферолиты, однако, очень дефектны и неплотны в отличие от тех, которые вырастают при кристаллизации полимеров из расплавов или из растворов в низковязких растворителях [9–11].

При исследовании кристаллизации ПОЭ из растворов в глицерине было обнаружено, что при охлаждении растворов, содержащих больше 1,5% ПОЭ, до T_g (21°) происходит расслоение на две жидкие фазы, различающиеся по концентрации полимера. Дальнейшая кристаллизация ПОЭ в каждой из этих фаз идет с различной скоростью.

Из представленных на рис. 1 микрофотографий видно, что в растворах вырастают отдельные фибриллы, которые, разветвляясь, в конечном итоге образуют крупные надмолекулярные структуры (рис. 1, а). При наличии расслоения, как видно из рис. 1, б, образуются как длинные фибриллы, возникшие в разбавленном растворе, так и сферолитные структуры, выросшие в более концентрированной фазе.

Наблюдаемые в оптическом микроскопе структуры образуются при кристаллизации всех исследованных полимеров из растворов довольно больших концентраций в течение длительного времени. При концентрациях растворов меньше 1% и при небольших временах кристаллизации образующиеся структуры невозможно обнаружить микроскопически. Для выяснения морфологии таких структур, выросших в вязких средах, был использован электронно-микроскопический метод исследования.

Как видно из рис. 2, а, уже при небольших концентрациях ПП в вапоре (0,0015%) наблюдаются отдельные фибриллы или пучки фибрилл. При увеличении концентрации полимера до 0,1% количество таких структур растет, и они представляют собой более сложные образования, состоящие из отдельных фибрилл толщиной $\sim 100 \text{ \AA}$. Дальнейшее увеличение концентрации полимеров в растворе до 3% приводит к появлению еще более сложных структур значительных размеров (поперечные размеры фибрилл до 1000 \AA (рис. 2, б)).

Исследование структурообразования ПЭ в вапоре показало, что при резком охлаждении 0,1%-ного раствора в системе наблюдаются отдельные фибриллярные образования (рис. 3, а). В результате изотермической кристаллизации возникают плоскостные структуры (рис. 3, б), которые характерны для ПЭ, кристаллизующегося из расплава и из растворов в низковязких растворителях [1, 2, 9].

Таким образом, на основании проведенных исследований (с помощью оптического и электронного микроскопов) процессов структурообразования полимеров из растворов в вязких растворителях стало очевидным, что в этих условиях вырастают крупные надмолекулярные структуры. Однако растут эти структуры значительно медленнее, чем в обычных растворителях, и это дает возможность микроскопически наблюдать за ростом отдельных сферолитов даже у таких быстро кристаллизующихся полимеров, как полиолефины. Следует отметить, что конечные структуры существенно не отличаются от структур, выросших в низковязких растворителях. Как показано в работе [10], исходными структурными элементами при кристаллизации ПП из растворов в декалине являются фибриллы с поперечным размером $\sim 100 \text{ \AA}$. При кристаллизации ПП из растворов в вапоре надмолекулярные структуры построены из фибрилл таких же размеров, т. е. в вязких растворителях, как и в обычных, растущие структуры формируются из аналогичных структурных элементов.

Линейная скорость роста сферолитов. Представляло значительный интерес детальное исследование закономерностей линейных скоростей роста сферолитов G в вязких средах, а также вычисление параметров роста на основе теории вторичного зародышеобразования [1, 2, 12–16]. С этой целью провели изучение процессов кристаллизации ПЭСБ в канифоли с ксилолом, ПОЭ в глицерине и ПП в вапоре в зависимости от ΔT , вязкости систем, концентрации и молекулярного веса полимера.

Образцы выдерживали в течение 1 часа при температуре на несколько десятков градусов выше $T_{g,p}$ и быстро переносили на нагревательный столик, установленный на микроскопе и нагретый до заданной температуры кристаллизации (точность термостатирования $\pm 0,15^\circ$). Условия

К статье М. А. Асаубекова и др.

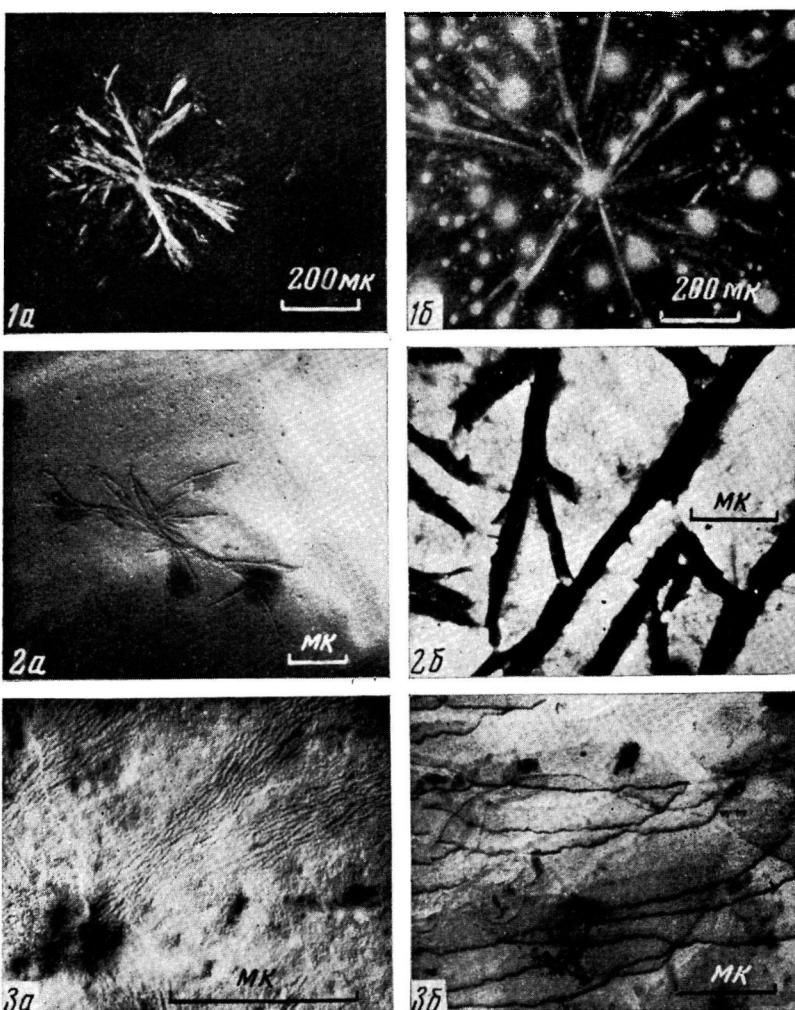


Рис. 1. Кристаллические структуры ПОЭ 1 (а) и 2% (б), возникающие в глицерине при 21°

Рис. 2. Кристаллические структуры ПП, возникающие в вапоре:

а — резкое охлаждение 0,0015%-ного раствора от 200 до 23° , б — кристаллизация из 3%-ного раствора при 120° в течение 8 час. (электронно-микроскопические фотографии)

Рис. 3. Кристаллографические структуры ПЭ, возникающие в вапоре:
а — резкое охлаждение 0,1%-ного раствора от 180 до 23° , б — кристаллизация из 2,5%-ного раствора при 120° в течение 2,5 час.

изотермической кристаллизации приведены в табл. 1. Радиусы растущих сферолитов измеряли через определенные промежутки времени с помощью окуляра Гюйгенса $\times 5$ со шкалой. В результате проведенных опытов оказалось, что различия в линейных скоростях роста отдельных сферолитов в одном и том же образце не превышают 1%.

Для изучения влияния вязкости * системы на процессы структурообразования изотермическую кристаллизацию ПЭСБ в канифоли с ксиолом провели при трех различных степенях переохлаждения и измерили линейные скорости роста структур (табл. 2) в различающихся по вязкости системах.

Таблица 2

Изотермическая кристаллизация ПЭСБ (2%) в канифоли с ксиолом при 22,5°

$\Delta T, ^\circ C$	G в расплаве ПЭСБ, $m\kappa/\text{час}$	Вязкость раствора, спузаз	$G, m\kappa/\text{час}$		Наблюдаемые структуры
			в растворе	средняя	
29,5	31200	4,78	1,02	1,31	Сферолиты
		12,08	1,36		
		20,02	1,42		
		31,00	1,38		
		46,00	1,39		
25,5	26700	191,68	0,64	0,67	Сферические агрегаты
		863,50	0,697		
		1700	0,63		
		3360	0,783		
		7550	0,59		
19,0	21000	$136 \cdot 10^3$	0,18	0,16	Дендриты
		$1,3 \cdot 10^5$	0,21		
		10^7	0,193		
		10^8	0,064		

В результате проведенных опытов оказалось, что при одинаковых степенях переохлаждения рост структур значительно замедлен по сравнению с расплавом (в 10^5 раз) и почти не изменяется в большом интервале изменений вязкости систем. Это дает возможность полагать, что рост структур происходит путем присоединения к растущему зародышу каких-то однотипных и близких по размеру структурных единиц.

Известно, что в случае молекулярного механизма скорость роста структур должна быть обратно пропорциональна вязкости системы. Обнаруженная в наших опытах практическая независимость скоростей роста структур при изменениях вязкости систем почти на 2—3 порядка дает возможность предположить, что рост структур происходит не диффузией молекул из раствора к зародышу, а путем «мозаичной» перестройки существующих в растворах надмолекулярных частиц [11—16].

Оказалось, что морфология образующихся структур изменяется с изменением вязкости системы: сферолиты характерны для растворов (~ 50 спузаз), при увеличении вязкости растут сферические агрегаты, а при вязкостях 10^5 — 10^8 спузаз образуются дендритные структуры. В концентрированных системах (45% ПЭСБ) наблюдали аналогичные закономерности.

С целью изучения температурной зависимости линейных скоростей роста структур исследовали кристаллизацию ПОЭ в глицерине и ПП в вапоре. Линейные скорости роста структур измерены при больших ΔT .

* Вязкость систем измеряли на вискозиметре Уббелоде и ротационном вискозиметре «Rotavisko». Мы благодарны сотрудникам лаборатории Г. В. Бицкрадова за оказанную помощь в этих измерениях.

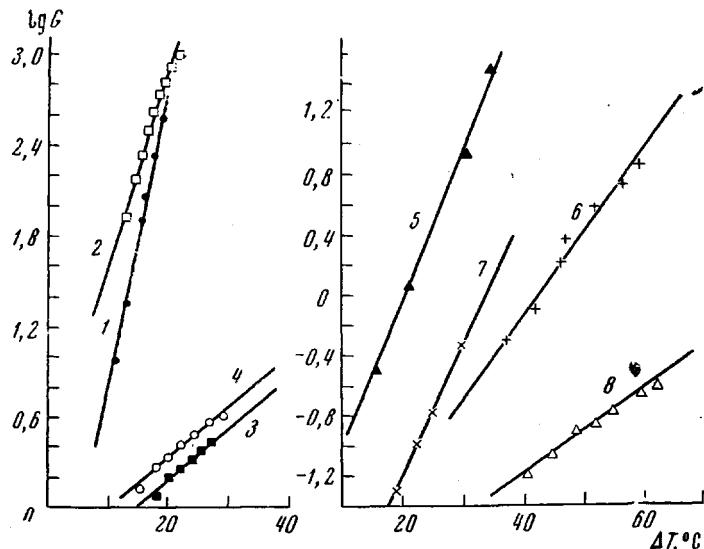


Рис. 4. Зависимость линейной скорости роста сферолитов от степени переохлаждения систем:

ПОЭ: 1, 2 — исходный; 3 — 1; 4 — 1,5% в глицирине; ПП: 5, 7 — исходный; 6, 8 — 2% в вапоре. $M = 200\ 000$ (1); $15\ 000$ (2—4); $120\ 000$ (5, 6) и $213\ 000$ (7, 8)

для растворов и при небольших ΔT для расплавов, так как исследование этих систем при одинаковых ΔT связано со значительными экспериментальными трудностями. Из рис. 4 видно, что скорости роста структур как ПОЭ, так и ПП в вязких растворителях также значительно замедлены по сравнению со скоростями роста из расплавов этих полимеров. Это явление, как и в случае ПЭСБ, следует объяснить влиянием и ролью вязкости растворителя, в котором идет кристаллизация наряду с эффектом разбавления системы.

Необходимо подчеркнуть, что обращая основное внимание на вязкость системы, следует иметь в виду влияние концентрации полимера на скорость роста структур, ибо эффект разбавления системы является одним из важных факторов, определяющих кинетику кристаллизации полимера.

Полученные данные по исследованию кинетики кристаллизации полимеров в вязких растворителях были проанализированы с точки зрения теории вторичного зародышеобразования. Из этой теории следует, что линейная скорость роста сферолитов описывается следующими уравнениями:

для случая двумерного зародышеобразования [12]

$$\ln G = \ln G_0 - \frac{E_D}{RT} - \frac{4b_0\sigma\sigma_e T_{\text{пл}}}{k\Delta h_f T \Delta T}; \quad \ln G_0 = 24,5 \quad (1)$$

для случая трехмерного зародышеобразования [13]

$$\ln G = \ln G_0 - \frac{E_D}{RT} - \frac{8\pi a\sigma^2\sigma_e T_{\text{пл}}^2}{k\Delta h_f^2 T (\Delta T)^2}; \quad \ln G_0 = 14,5, \quad (2)$$

где E_D — кажущаяся энергия активации процесса переноса вещества из раствора к растущему зародышу; b_0 — толщина мономолекулярного слоя в ламелли; σ и σ_e — свободные поверхностные энергии роста зародыша в продольном и поперечном направлениях к цели; Δh_f — теплота плавления на моль мономерного звена; a — понижение свободной энергии обра-

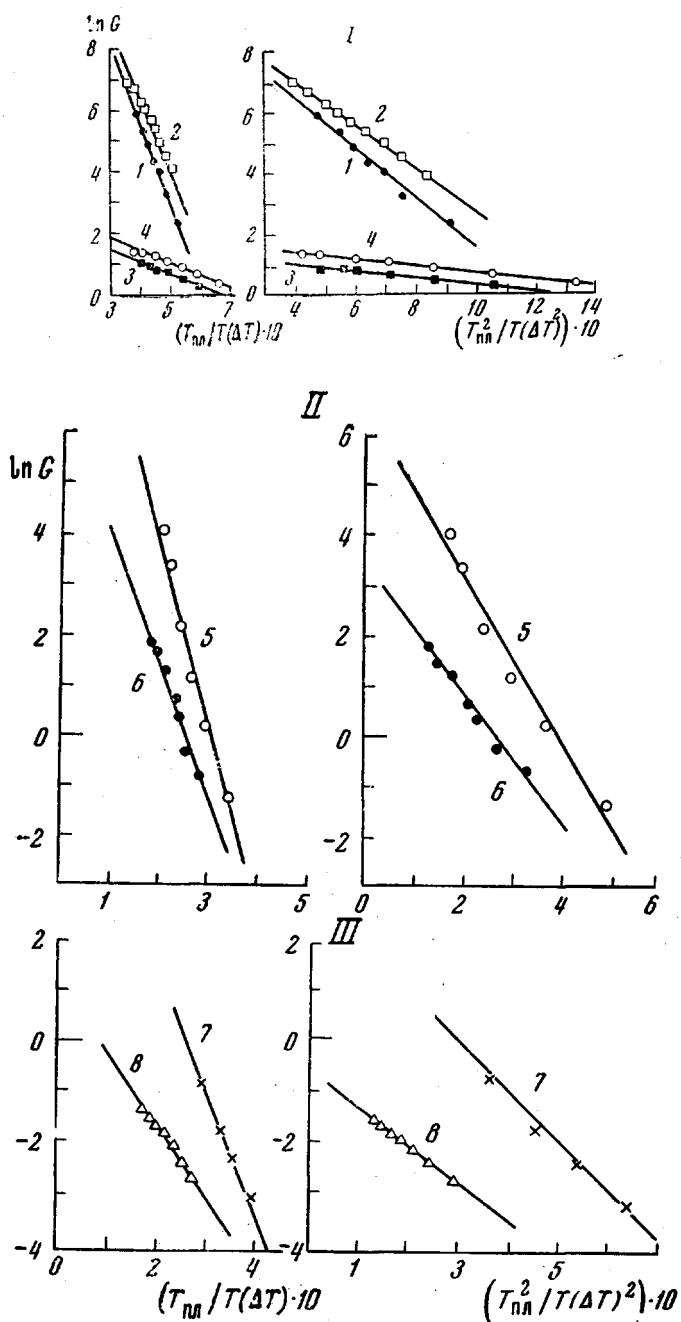


Рис. 5. Зависимость $\ln G$ от $T_{пл}/T\Delta T$ и от $T_{пл}^2/T(\Delta T)^2$:

I — ПОЭ; II — ПП ($M = 120\ 000$); III — ПП ($M = 213\ 000$).

Пояснения прямых см. рис. 4.

На оси абсцисс следует читать
 $(T_{пл}/T\Delta T) \cdot 10^2$ и $(T_{пл}^2/T(\Delta T)^2) \cdot 10^2$

зования зародыша критического размера для случая трехмерного зародышеобразования.

Эти уравнения широко используются многими авторами, изучающими кинетику кристаллизации полимеров как из расплавов, так и из растворов. Так, например, Гоффман с сотр. [14] на основе данных по линейной скорости роста сферолитов ПЭ показали, что величина $\sigma\sigma$, при кристал-

Таблица 3

Параметры линейной скорости роста сферолитов

Система	<i>M</i>	<i>T_{пл.}</i> , °C	<i>T_{пл.}</i> , применя- емая для расчета, °C	<i>E_D</i> , ккал/моль	
				двумер- ный рост	трехмер- ный рост
ПОЭ [8]	200 000	66	75	5,5	2,6
10% ПОЭ — диэтилсебацинат [8]	200 000	56	64	5,5	2,6
ПОЭ	15 000	63,5	72,5	5,5	2,6
1,5% ПОЭ — глицерин	15 000	50	50	14,2	7,3
1,0% ПОЭ — глицерин	15 000	48	48	14,4	7,5
ПП	120 000	169,9	176	12,0	4,3
2% ПП — вапор	120 000	152	160	15,5	5,7
ПП	213 000	173	181	12,0	4,3
2% ПП — вапор	213 000	155	163	15,7	5,7

лизации из расплава на $30 \text{ эрг}^2/\text{см}^4$ меньше, чем при кристаллизации из растворов в ксиоле.

Манделькерн с сотр. [12], анализируя экспериментальные данные по линейным скоростям роста сферолитов различных полимеров из расплавов, пришли к выводу, что зависимости $\ln G$ от $T_{\text{пл.}} / T\Delta T$ и от $T_{\text{пл.}}^2 / T(\Delta T)^2$ представляют собой параллельные прямые.

Джейн изучал кинетику кристаллизации ПОЭ из расплава [7] и из растворов в диэтилсебацинате [8] и из графиков указанных выше зависимостей определил значения E_D для случая двумерного и трехмерного зародышеобразования.

Оказалось, что и в расплаве, и в разбавленных системах E_D для двумерного роста равна 5,5 ккал/моль, а с увеличением концентрации полимера повышается до 6,0 ккал/моль. Для трехмерного роста значения E_D находятся в пределах 2,6—3,2 ккал/моль.

Как видно из рис. 5, для всех исследованных систем прямые для растворов имеют меньшие углы наклона, чем для расплавов.

Вычисление значений E_D для растворов ПОЭ в глицерине дает значительно большие величины (двумерный рост 14,2 ккал/моль и трехмерный рост — 7,3 ккал/моль), чем для расплавов и растворов в диэтилсебацинате. Аналогичные закономерности обнаружены и при исследовании кристаллизации ПП в вапоре. Оказалось, что в вапоре E_D также значительно повышается (табл. 3).

В результате вычисления теплоты плавления ПОЭ на моль мономерного звена Δh_f по понижению $T_{\text{пл.}}$ в присутствии глицерина получили значение $\Delta h_f = 2,015 \pm 0,125 \text{ ккал/моль}$, которое практически совпадает с этой величиной для ПОЭ в других растворителях [1, 7, 15]. Это подтверждает заключение Манделькерна [1] о том, что величина Δh_f является свойством мономерного звена кристаллизующейся цепи и не зависит от характера применяемого растворителя.

Авторы выражают благодарность Н. Ф. Бакееву и Н. А. Платэ за участие в обсуждении данной работы.

Выводы

1. Проведенное исследование кристаллизации полимеров (изотактического полипропилена, полиэтилена низкого давления, полиэтиленсебацината и поликсиэтилена) в вязких средах (глицерине, вазелиновом масле, канифоли с ксиолом, вапоре) показало, что в зависимости от условий кристаллизации в вязких растворителях вырастают дендритные, фибрillлярные, пластинчатые и сферолитные структуры.

2. Показано, что на линейную скорость роста и морфологию образующихся структур влияют молекулярный вес, концентрация полимера, степень переохлаждения, вязкость и вид растворителя.

3. На основе теории вторичного зародышеобразования вычислены параметры линейной скорости роста сферолитов.

4. Показано, что при одинаковых степенях переохлаждения влияние вязкости системы на скорость роста структур незначительно.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
10 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, Изд-во иностр. лит., 1966.
2. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, Изд-во иностр. лит., 1968.
3. Н. Тояата, J. Polymer Sci., 7, A-2, 153, 1969.
4. J. Boon, T. M. Axeue, J. Polymer Sci., 6, A-2, 885, 1968.
5. S. Sakaoku, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1035, 1968.
6. F. P. Price, J. Chem. Phys., 35, 1884, 1961.
7. N. L. Jain, F. L. Swinton, Европ. Полимер J., 3, 371, 379, 1967.
8. N. L. Jain, Makromolek. Chem., 125, 192, 1969.
9. М. Б. Константинопольская, Диссертация, 1966.
10. И. И. Горина, Диссертация, 1968.
11. Л. П. Василевская, Диссертация, 1968.
12. L. Mandelkern, N. L. Jain, H. Kim, J. Polymer Sci., 6, A-2, 165, 1968.
13. V. F. Holland, P. H. Lindenmeyer, J. Polymer Sci., 57, 589, 1962.
14. I. D. Hoffman, I. I. Lauritsen, In: E. Passaglia, G. S. Ross, L. J. Frolen, I. I. Weeks, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 564, 1969.
15. C. Devoe, L. Mandelkern, L. Boulland, J. Polymer Sci., 8, A-2, 869, 1970.
16. Ю. К. Овчинников, Диссертация, 1968.

CRYSTALLIZATION OF POLYMERS IN VISCOUS SOLVENTS

M. A. Asaubekov, N. P. Krasnikova, V. A. Kargin

Summary

A study has been made of the crystallization of isotactic polypropylene, low-pressure polyethylene, poly(ethylene sebacate) and poly(ethylene oxide) in viscous solvents: glycerol, liquid petrolatum, rosin with xylene and a lubricating oil. It is shown that depending on the crystallization conditions, different supramolecular structures are formed in viscous solvents. The linear rates of growth of these structures depend on the molecular weight, polymer concentration, degree of supercooling and viscosity of the solvent.
