

УДК 541.64:539.2:547.422.22

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ,  
ПЛАВЛЕНИЕ, СТЕКЛОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЮ В РЯДУ  
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ — ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ**

***Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Н. М. Гарбар***

Исследования последних лет показывают, что кристаллизация полимеров как с кинетической, так и с морфологической точек зрения существенно зависит от молекулярного веса полимера [1, 2]. Эти исследования охватывают область молекулярных весов от нескольких тысяч до миллионов, т. е. область, в которой уже в полной мере проявляются полимерные свойства вещества. В то же время большой интерес представляет также область молекулярных весов, в которой полимерные свойства лишь начинают формироваться. Такое исследование позволило бы проследить те структурные, кинетические и термодинамические изменения, которые возникают при переходе от мономера к полимеру.

Цель работы — детальное изучение влияния молекулярного веса на кинетику кристаллизации, морфологию, плавление и стеклование на примере ряда этиленгликоль (ЭГ) — полиэтиленгликоль (ПЭГ).

**Экспериментальная часть**

Объектами исследования служит ряд образцов ЭГ — ПЭГ. Характеристики исследованных образцов приведены ниже.

Обозначение фракций	ЭГ	ДЭГ	ТЭГ	ПЭГ-0,2	ПЭГ-0,3	ПЭГ-0,4	ПЭГ-0,6
Степень полимеризации	1	2	3	4	7	9	14
$M \cdot 10^3$	0,062	0,108	0,152	0,2	0,3	0,4	0,6
Обозначение фракций	ПЭГ-1	ПЭГ-1,5	ПЭГ-2	ПЭГ-3	ПЭГ-4	ПЭГ-6	ПЭГ-15
Степень полимеризации	23	34	45	68	91	136	340
$M \cdot 10^3$	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0	15,0
Обозначение фракций	ПЭГ-20						
Степень полимеризации							455
$M \cdot 10^3$							20,0

Исследование кинетики кристаллизации проводили тремя независимыми методами: калориметрическим, дилатометрическим и методом оптической микроскопии. Калориметрические установки для исследования изотермической кристаллизации полимеров, методика проведения экспериментов и обработка первичных экспериментальных данных описаны ранее [3, 5]. В настоящей работе использовали двухъячеекий калориметр. Для терmostатирования установки при положительных температурах использовали термостат типа У-10, обеспечивающий точность терmostатирования  $\pm 0,02^\circ$ . Для работы при температурах ниже  $0^\circ$  применяли специальную терmostатирующую систему, подробно описанную в [5]. Предварительное плавление образцов проводили при  $88^\circ$  в течение 15 мин. Исследуемые образцы помещали в тонкостенные вакуумированные ампулы для исключения возможности попадания в них воды. Изотермы кристаллизации определяли на основании кривых тепловой мощности. Дальнейшую обработку экспериментальных данных проводили в соответствии с уравнением Аврами на ЭВМ «Наира-С» по специально составленной программе.

Дилатометрические исследования кинетики кристаллизации проводили в обычном ртутном дилатометре [6] с диаметром капилляра 0,5 мм на образцах ПЭГ весом  $\sim 0,2$  г. Предварительное плавление образцов при исследовании кинетики кристаллизации проводили при тех же условиях, что и в калориметрических измерениях.

$$\text{Кинетику кристаллизации оценивали на основании соотношения } \alpha_t = \frac{(h_0 - h_t)}{(h_0 - h_\infty)},$$

где  $h_0$  — начальная высота ртутного мениска в капилляре,  $h_t$  — высота в момент времени  $t$ ;  $h_\infty$  — конечное значение высоты мениска;  $\alpha_t$  — степень завершенности процесса. Результаты дилатометрических кинетических исследований также обрабатывали на ЭВМ.

Ряд измерений был проведен на специальной установке для одновременного исследования кинетики кристаллизации калориметрическим и дилатометрическим методами, которая была создана нами в процессе исследования [7].

Для непосредственного измерения скорости роста сферолитов в ПЭГ применяли поляризационный микроскоп МИН-8 с электрическим нагревательным столиком (системы Коффлер).

Параметры плавления фракций ПЭГ определяли тремя методами. Определение температур и теплот плавления проводили методом измерения динамической теплоемкости  $C_p$  на установке, аналогичной той, которая описана в [8]. Для измерения использовали образцы весом 0,3—0,5 г. Скорость нагрева составляла 2 град/мин. Температуры плавления определяли также дилатометрически и при помощи поляризационного микроскопа.

Определение температуры стеклования  $T_c$  проводили калориметрическим методом. Расплавленный образец подвергали закалке в жидким азоте, затем его переносили в предварительно охлажденный до  $-180^\circ$  калориметр для измерения температурной зависимости теплоемкости. После этого проводили обычное измерение динамической теплоемкости.

### Результаты и их обсуждение

**Стеклование.** Предварительными опытами было установлено, что образцы диэтиленгликоля (ДЭГ) и триэтиленгликоля (ТЭГ) и ПЭГ-0,2 переходят полностью в стеклообразное состояние при охлаждении от комнатной температуры до температуры жидкого азота со скоростью 2–3 град/мин,

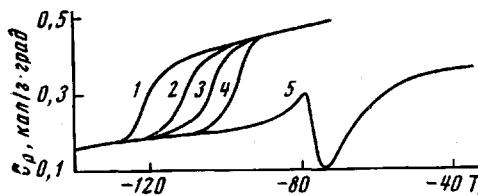


Рис. 1. Температурная зависимость  $C_p$  в области стеклования для ЭГ (1); ДЭГ (2); ТЭГ (3); ПЭГ-0,2 (4); ПЭГ-0,3 (5)

в то время как ЭГ можно перевести в стеклообразное состояние лишь закалкой в жидким азоте. ПЭГ-0,3, ПЭГ-0,4 и ПЭГ-0,6 кристаллизуются даже при закалке в жидким азоте, однако кристаллизация протекает не полностью, и на температурной зависимости теплоемкости при последующем нагреве удается зафиксировать переход незакристаллизованной части образца из стеклообразного в высокоэластическое состояние и последующую дополнительную кристаллизацию.

Что касается образцов более высокого молекулярного веса, то даже закалка в жидким азоте приводит к очень высоким степеням кристалличности, так что стеклование на этих образцах обнаружить не удается.

Температурная зависимость  $C_p$ , соответствующих образцов в области стеклования приведена на рис. 1, а основные параметры стеклования представлены ниже.

Фракция	ЭГ	ДЭГ	ТЭГ	ПЭГ-0,2	ПЭГ-0,3	ПЭГ-0,4	ПЭГ-0,6
$T_c, ^\circ\text{C}$	-123	-113	-104	-95	-84	-82	-81
$\Delta C_p, \text{кал}/\text{г} \cdot \text{град}$	0,240	0,240	0,240	0,240	—	—	—
$\Delta C_p, \frac{\text{кал}}{\text{град} \cdot \text{моль}}$	3,95	3,65	3,5	3,5	—	—	—

Зависимость  $T_c$  от молекулярного веса — классическая. Начиная со степеней полимеризации 7–9,  $T_c$  практически перестает зависеть от молеку-

лярного веса. Небольшое повышение  $T_c$  при переходе от ПЭГ-0,3 к ПЭГ-0,4 может быть обусловлено как влиянием кристалличности, так и трудностью определения  $T_c$  в этих случаях. Учитывая это, значение  $T_c = -75^\circ$  можно считать вполне разумной величиной для ПЭГ большого молекулярного веса. Это значение достаточно хорошо совпадает с литературными данными, полученными другими методами [9], и используется нами при последующих расчетах.

Величина  $C_p$  при переходе из стеклообразного в жидкое состояние практически не зависит от молекулярного веса. Расчеты на основе дырочной

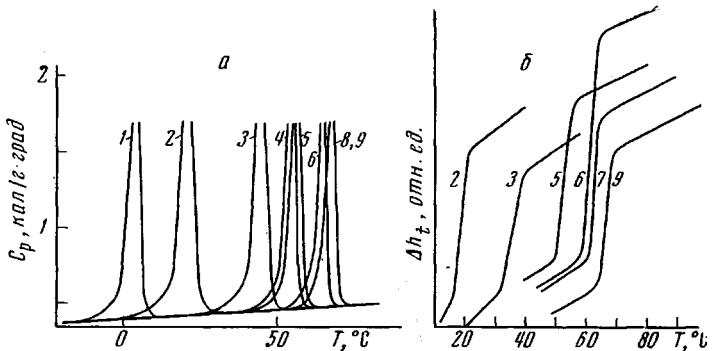


Рис. 2. Калориметрические (а) и дилатометрические кривые плавления (б) для ПЭГ-0,4 (1); ПЭГ-0,6 (2); ПЭГ-1 (3); ПЭГ-1,5 (4); ПЭГ-2 (5); ПЭГ-4 (6); ПЭГ-6 (7); ПЭГ-15 (8) и ПЭГ-20 (9)

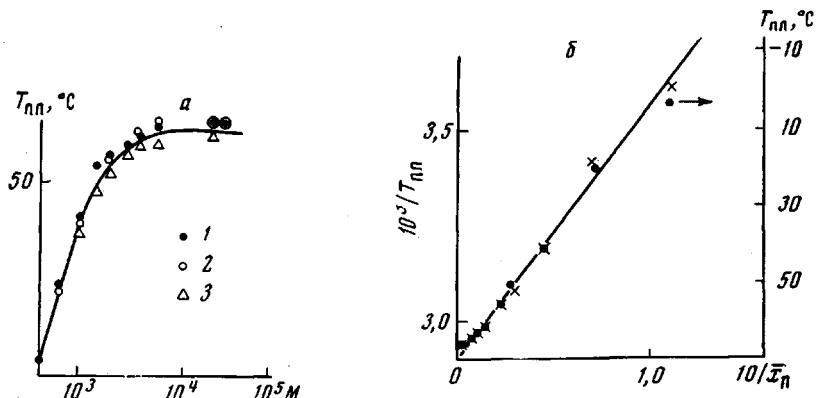


Рис. 3. Зависимости  $T_m$  от молекулярного веса (а) и степени полимеризации (б), определенные калориметрическим (1) и дилатометрическим методами (2) и методом оптической микроскопии (3)

теории стеклования по способу Вундерлиха [10] приводят к значениям  $\Delta C_p$  на моль бусинок, представленным в последней строке. Видно, что эти результаты близки к значениям инкрементов теплоемкости для сходных по структуре органических соединений [10].

**Плавление.** На рис. 2, а представлены результаты исследования плавления фракций ПЭГ методом измерения теплоемкости, а на рис. 2, б — дилатометрические кривые плавления. Видно, что т. пл. существенно зависит от молекулярного веса, возрастая с его повышением. На рис. 3, а приведена зависимость т. пл. от молекулярного веса. Величина т. пл., определенная на основании микроскопических наблюдений, на 2–3° ниже значений, полученных калориметрическим и дилатометрическим методами. Это вполне объясняется как различными условиями теплоотвода в тонких пленках по

сравнению с блочными образцами, так и тем, что видимое исчезновение двойного лучепреломления в пленке может не означать полного плавления полимера.

Ход кривой на рис. 3, а показывает сильную зависимость т. пл. от молекулярного веса в области малых молекулярных весов, которая затем практически исчезает. Полученные значения т. пл. для различных фракций ПЭГ были обработаны в соответствии с известным уравнением Флори [11]

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = 2R/\Delta H \cdot \bar{x}, \quad (1)$$

где  $T_{\text{пл}}^0$  — равновесная температура плавления полимера с бесконечно большим молекулярным весом;  $\Delta H$  — мольная теплота плавления на звено;  $\bar{x}$  — степень полимеризации. Результаты представлены на рис. 3, б. Экстраполяция получающейся прямолинейной зависимости на цепь бесконечной длины приводит к значению  $T_{\text{пл}}^0 = 70^\circ$ , что находится в хорошем согласии с экспериментальным значением  $T_{\text{пл}} = 68,6^\circ$ , полученным для ПЭГ с молекулярным весом  $6 \cdot 10^{-6}$  [12]. В то же время значение  $\Delta H$ , определенное по наклону прямой, составляет  $620 \pm 50 \text{ кал/моль}$ , что значительно меньше, чем значение  $1980 \text{ кал/моль}$ , полученное на основании изучения влияния растворителя на точку плавления [13]. Прямое калориметрическое определение теплоты плавления фракций ПЭГ показало, что теплота плавления медленно закристаллизованных образцов не зависит от молекулярного веса для фракций, начиная с ПЭГ-0,6 и выше, и составляет  $41 \pm 1 \text{ кал/г}$ . Если принять, что теплота плавления полностью кристаллического ПЭГ составляет  $1980 \text{ кал/моль}$  ( $45 \text{ кал/г}$ ) [13], то полученные значения теплот плавления соответствуют степеням кристалличности  $90\text{--}95\%$ . Расхождение между значением теплоты, определенной по уравнению (1) и на основе прямых калориметрических данных, указывает, очевидно, на не применимость этого уравнения к данному случаю.

**Кинетика роста сферолитов.** Предварительное исследование сферолитной структуры образцов ПЭГ различного молекулярного веса показало, что структура сферолитов существенно зависит от молекулярного веса и температуры кристаллизации. При этом следует отметить, что обычным для ПЭГ являются сферолиты диаметром 1 мм, а для отдельных молекулярных весов наблюдали сферолиты диаметром 1 см и более. Прежде всего была изучена температурная зависимость скорости роста сферолитов. Было установлено, что, как и для всех других полимеров [2, 13], радиус растущего сферолита для образцов ПЭГ всех исследований фракций является линейной функцией времени, по крайней мере до тех пор, пока не произойдет столкновение растущих соседних сферолитов и взаимное подавление их роста.

Результаты исследования скорости роста  $v$  (см/мин) сферолитов и ПЭГ представлены ниже.

ПЭГ-4:	$T_{\text{кр}}$ , °C	33,5	32,0	30,0	21,0		
	$\lg v$	-3,92	-1,58	-1,08	-0,48		
ПЭГ-4,5:	$T_{\text{кр}}$ , °C	46,0	43,5	43,0	42,0	41,0	39,0
	$\lg v$	-4,13	-2,56	-2,08	-1,88	-1,79	-1,66
ПЭГ-4,5:	$T_{\text{кр}}$ , °C	38,5	34,5	31,5	28,0	23,0	
	$\lg v$	-1,58	-1,26	-1,08	-0,66	-0,36	
ПЭГ-2:	$T_{\text{кр}}$ , °C	48,5	47,0	45,0	44,0	40,5	35,5
	$\lg v$	-3,16	-2,83	-2,56	-1,92	-1,26	-0,88
ПЭГ-3:	$T_{\text{кр}}$ , °C	49,5	47,0	45,3	39,0	32,0	25,0
	$\lg v$	-2,74	-2,14	-1,78	-0,78	-0,39	-0,19

ПЭГ-4:	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	52,5	49,5	47,5	44,5	38,5	28,5			
	$\lg v$	-3,64	-2,74	-1,88	-1,30	-0,57	-0,30			
ПЭГ-6:	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	53,5	52,0	49,5	47,5	45,0	40,0	30,0		
	$\lg v$	-3,44	-2,74	-2,11	-1,43	-1,03	-0,48	-0,36		
ПЭГ-15:	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	56,3	54,3	53,0	49,5	47,5	44,5	40,0	32,0	
	$\lg v$	-3,32	-2,56	-2,26	-1,69	-1,18	-0,88	-0,52	-0,48	
ПЭГ-20:	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	57,5	55,5	53,0	52,5	49,5	48,0	45,0	40,0	32,0
	$\lg v$	-3,56	-2,89	-2,06	-1,89	-1,59	-1,26	-0,88	-0,58	-0,48

**Кинетика валовой кристаллизации.** На рис. 4 представлены изотермы кристаллизации ПЭГ-15. На оси ординат приведена степень завершенности теплового эффекта  $\alpha$ , характеризующая термокинетику кристаллизации,

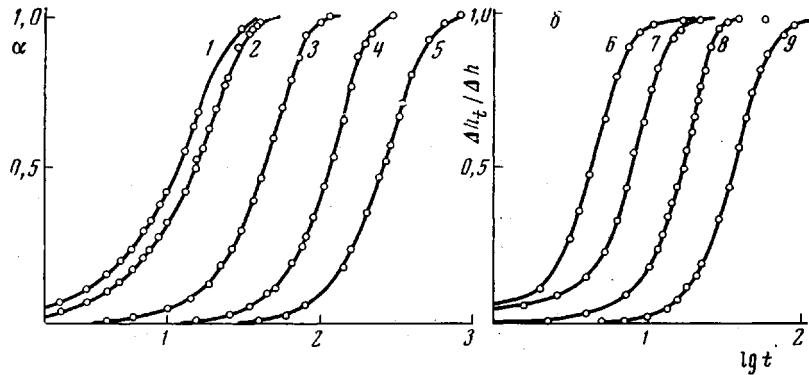


Рис. 4. Калориметрические (а) и дилатометрические (б) изотермы кристаллизации ПЭГ-15 при 52,2 (1); 53,2 (2); 55,7 (3); 57,4 (4); 58,1 (5); 51,0 (6); 52,7 (7); 54,5 (8) и 55,4° (9)

и величина  $\alpha_h$ , характеризующая кинетику изменения плотности при кристаллизации. Изотермы для других молекулярных весов имеют аналогичный вид. Полученные результаты были прежде всего подвергнуты анализу на основе уравнения Аврами [14].

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (2)$$

где  $\alpha$  — относительная степень завершенности процесса ко времени  $t$ ;  $k$  — константа, характеризующая скорость возникновения и роста кристаллических структур;  $n$  — константа, характеризующая тип растущих структур.

Калориметрические кинетические параметры кристаллизации фракций ПЭГ представлены ниже:

ПЭГ-0,3:	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	-13,0	-14,0	-15,0	-20,0			
	$t_{0,5}, \text{мин.}$	19,1	14,8	10,0	5,9			
	$n$	2,3 *	2,5 *	1,7 *	—			
ПЭГ-0,4:	$- \lg k$	3,09	2,99	1,86	—			
	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	+0,3	-1,0	-1,9	-3,9	-5,4	-6,4	-7,1
	$t_{0,5}, \text{мин.}$	60,0	45,0	19,0	12,0	11,0	10,0	4,0
ПЭГ-0,6:	$n$	2,3 *	2,2 *	2,2 *	2,2 *	2,3 *	—	—
	$- \lg k$	3,77	3,78	3,01	2,71	2,56	—	—
	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	16,9	14,9	14,1	12,9			
	$t_{0,5}, \text{мин.}$	64,5	10,0	9,4	6,3			
	$n$	2,1 *	1,2 *	1,2 *	—			
	$- \lg k$	3,88	1,22	1,11	—			

ПЭГ-4:	$T_{kp}$ , °C	30,4	30,1	26,8	25,0	
	$t_{0,5}$ , мин.	41,0	19,5	10,0	7,4	
	$n$	1,9 *	1,7 *	1,8 *	—	
	$-\lg k$	2,68	2,43	2,03	—	
ПЭГ-4,5:	$T_{kp}$ , °C	45,1	44,5	42,5	42,4	39,8
	$t_{0,5}$ , мин.	240,0	123,0	53,5	38,0	17,0
	$n$	2,1	2,1	2,2	2,0	1,7
	$-\lg k$	5,52	4,53	4,03	3,88	0,91
ПЭГ-2:	$T_{kp}$ , °C	49,3	48,2	48,0	46,5	45,5
	$t_{0,5}$ мин.	202,0	100,0	59,0	39,0	25,1
	$n$	2,0	1,8	2,3	2,3	1,7
	$-\lg k$	4,88	3,70	4,13	3,65	2,93
ПЭГ-3:	$T_{kp}$ , °C	49,4	48,5	46,9	45,5	44,5
	$t_{0,5}$ мин.	209,0	56,0	26,0	16,5	11,0
	$n$	1,9	1,7 *	1,7	1,7	1,5
	$-\lg k$	4,58	3,05	2,59	2,25	1,72
ПЭГ-4:	$T_{kp}$ , °C	51,0	49,9	48,5	46,9	44,5
	$t_{0,5}$ мин.	408,0	51,0	24,0	17,4	7,6
	$n$	1,8	1,7	1,5	1,4	—
	$-\lg k$	4,90	3,25	2,25	1,93	—
ПЭГ-06:	$T_{kp}$ , °C	55,7	52,2	49,9	48,5	46,9
	$t_{0,5}$ мин.	331,0	22,4	10,7	8,0	7,1
	$n$	1,9	1,6	1,4	1,4	—
	$-\lg k$	5,03	2,27	1,58	1,35	—
ПЭГ-45:	$T_{kp}$ , °C	58,1	57,4	55,7	53,2	52,2
	$t_{0,5}$ мин.	252,0	112,0	42,0	15,0	11,2
	$n$	2,1	2,2	1,9	1,4 *	1,4 *
	$-\lg k$	5,21	4,59	3,08	1,77	1,58
ПЭГ-20:	$T_{kp}$ , °C	59,3	59,0	58,1	57,1	56,0
	$t_{0,5}$ мин.	219,0	115,0	81,4	24,6	20,0
	$n$	2,2	2,5	2,1	2,0	1,9
	$-\lg k$	5,49	5,28	4,80	2,96	2,73
						1,8
						2,18

Далее представлены кинетические параметры кристаллизации фракций ПЭГ, определенные дилатометрическим методом:

ПЭГ-0,6:	$T_{kp}$ , °C	15,0	16,0	13,0	
	$t_{0,5}$ , мин.	8,9	5,0	3,2	
	$n$	1,7	1,9	—	
	$-\lg k$	1,67	1,55	—	
ПЭГ-1:	$T_{kp}$ , °C	31,0	30,7	30,0	29,7
	$t_{0,5}$ , мин.	12,0	16,0	6,0	4,8
	$n$	2,6 *	—	2,0 *	2,1 *
	$-\lg k$	2,94	—	1,74	1,63
ПЭГ-2:	$T_{kp}$ , °C	48,9	48,0	45,0	43,3
	$t_{0,5}$ , мин.	110,0	61,7	51,4	29,5
	$n$	2,0	1,8	2,2 *	2,0
	$-\lg k$	5,64	4,03	3,80	3,12
					2,50

ПЭГ-4:	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	49,2	48,4	47,7	47,1	46,4	45,8
	$t_{0,5}, \text{мин.}$	130,0	64,5	30,8	20,0	18,2	10,7
	$n$	2,2 *	2,3 *	2,6	3,2	2,2 *	2,5 *
	$-\lg k$	4,74	4,38	4,17	4,43	2,91	2,73
ПЭГ-6:	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	53,5	52,5	50,5	49,5	—	—
	$t_{0,5}, \text{мин.}$	70,0	23,5	7,4	5,1	—	—
	$n$	2,2	2,8 *	2,7	—	—	—
	$-\lg k$	4,30	3,85	2,55	—	—	—
ПЭГ-15:	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	55,4	54,5	52,7	51,0	—	—
	$t_{0,5}, \text{мин.}$	34,0	16,0	7,6	4,1	—	—
	$n$	2,6 *	2,4 *	2,5 *	—	—	—
	$-\lg k$	4,18	3,58	2,31	—	—	—
ПЭГ-20:	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	59,0	57,0	55,0	51,0	—	—
	$t_{0,5}, \text{мин.}$	95,5	76,0	14,1	2,5	—	—
	$n$	2,4	2,8	3,1 *	—	—	—
	$-\lg k$	4,97	5,38	3,35	—	—	—

Относительно проведенных калориметрических и дилатометрических данных необходимо сделать несколько замечаний. Прежде всего следует заметить, что экспериментальные данные в некоторых случаях подчиня-

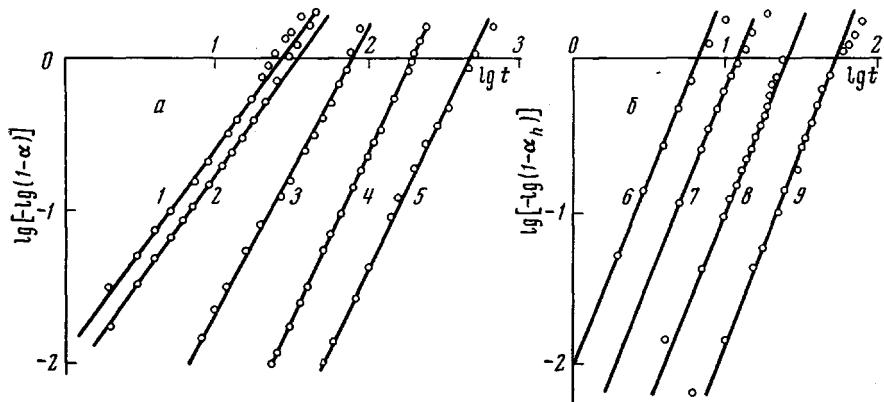


Рис. 5. Изотермы кристаллизации в координатах Аврами, определенные калориметрическим (а) и дилатометрическим (б) методами; обозначения см. рис. 4

ются уравнению (2) лишь в начальной области до степени превращения не более 0,5–0,7. Затем наблюдается замедление или ускорение кристаллизации, приводящее к изменению показателя в уравнении (2). Иллюстрацией этого является рис. 5, на котором изотермы кристаллизации ПЭГ представлены в двойных координатах. Значения константы  $n$ , отмеченные звездочкой, соответствуют этим начальным этапам кристаллизации. Но даже в этих начальных областях значения показателя в уравнении Аврами в этих случаях, а также в некоторых других, дробны и значительно отличаются от ближайших целочисленных значений, предсказываемых теорией. В подавляющем большинстве случаев значения показателя  $n = 2 \pm 0,6$ , и лишь в отдельных случаях величины  $n$  близки к 3.

Далее видно, что значения показателя  $n$ , полученные на основании калориметрического метода, для образцов с молекулярным весом более  $4 \cdot 10^3$  существенно меньше, чем значения этого показателя, полученные по дилатометрической методике. В то же время для образцов с  $M < 4 \cdot 10^3$  это различие в значительной мере сглаживается. Заметные различия в отдельных случаях наблюдаются и в значениях времени полукристаллизации.

Можно было предполагать, что одной из возможных причин этого несоответствия между калориметрическими и дилатометрическими данными является различие в условиях кристаллизации (разные условия теплоотвода в калориметре и дилатометре, наличие контакта ртуть – полимер, неодинаковое гетерогенное влияние поверхностей, с которыми соприкасается расплав полимера и др.). Другой возможной причиной этих несоответствий могла являться неоднозначность и произвольность выбора начальной точки отсчета в дилатометрических исследованиях, особенно при длительных процессах кристаллизации. Проведенный недавно теоретический анализ показал [15], что ошибка в выборе начальной точки может значительно изменить форму изотермы кристаллизации и соответственно значение показателя  $n$ . Поэтому мы разработали установку для одновременного исследования кинетики кристаллизации калориметром и дилатометром [7]. Изучение кристаллизации ряда фракций (ПЭГ-2, ПЭГ-4, ПЭГ-20) показало, что такое совместное исследование дает возможность более точно сравнивать результаты калориметрических и дилатометрических опытов. Однако оно не устраняет полностью различий в значениях констант уравнения Аврами и времен полукристаллизации, определенных независимыми методами. Таким образом, есть все основания считать, что эти различия присущи природе кристаллизационных процессов в полимерах.

Здесь, очевидно, центральным является вопрос: почему при наличии сферолитов значения показателя Аврами оказываются в значительной мере отличными от  $n = 3$  или 4, которые характеризуют сферолитную кристаллизацию. Этот вопрос неоднократно возникал при исследовании кинетики кристаллизации ПЭГ [16–18]. Большинство исследователей склонно отнести это либо за счет аномально низкого числа зародышей кристаллизации, либо за счет несферического характера образующихся сферолитов.

Нам представляется, что причиной этого, вероятнее всего, является то, что получающиеся значения показателя Аврами характеризуют рост кристаллитов, а не сферолитов. Первичными кристаллическими структурами в ПЭГ являются пластинчатые (ламеллярные) кристаллиты, образованные либо полностью вытянутыми, либо сложенными многократно макромолекулами. Именно с образованием этих кристаллитов связано наблюдаемое при кристаллизации изменение энталпии и плотности. Сферолиты же являются лишь вторичными агрегатами кристаллитов, и эта агрегация не должна вносить существенного вклада в энергетические параметры плавления и кристаллизации.

Однако даже при таком предположении относительно значений показателя Аврами, необъяснимой остается дробная величина этого показателя, не имеющая физического смысла в теории Аврами.

Учитывая все высказанное, следует признать, что кинетика кристаллизации ПЭГ в большинстве случаев не подчиняется теории Аврами.

**Анализ скорости кристаллизации.** Поскольку в исследуемом случае  $T_{\text{пл}}$  существенно изменяется с изменением молекулярного веса, сравнение скоростей кристаллизации различных фракций можно проводить лишь при одинаковых степенях переохлаждения, а не при одинаковых абсолютных значениях температур. В качестве константы скорости кристаллизации использованы: величина, обратная времени полукристаллизации  $1 / t_{0.5}$ , и скорость роста сферолитов. Было установлено, что при всех трех методах исследования скорость кристаллизации при одинаковых степенях переохлаждения сначала резко уменьшается с увеличением молекулярного веса, а затем снова в значительной мере возрастает.

Графический анализ этой закономерности приведен на рис. 6, где в логарифмических координатах для определенных значений степени переохлаждения показана зависимость скорости кристаллизации от молекулярного веса. Представлялось крайне интересным и важным включить в эти зависимости также данные для молекулярных весов больше чем  $20 \cdot 10^3$ .

У нас такие образцы отсутствовали, однако в литературе имеются количественные сведения относительно скорости роста сферолитов и дилатометрического поведения при кристаллизации образцов ПЭГ молекулярного веса вплоть до нескольких миллионов [17–20]. Соответствующие данные также представлены на этом рисунке. Отдельные результаты для одинаковых фракций, полученные различными авторами, прекрасно совпадают между собой.

Анализ представленных зависимостей позволяет сделать ряд важных заключений. Все полученные зависимости свидетельствуют о том, что

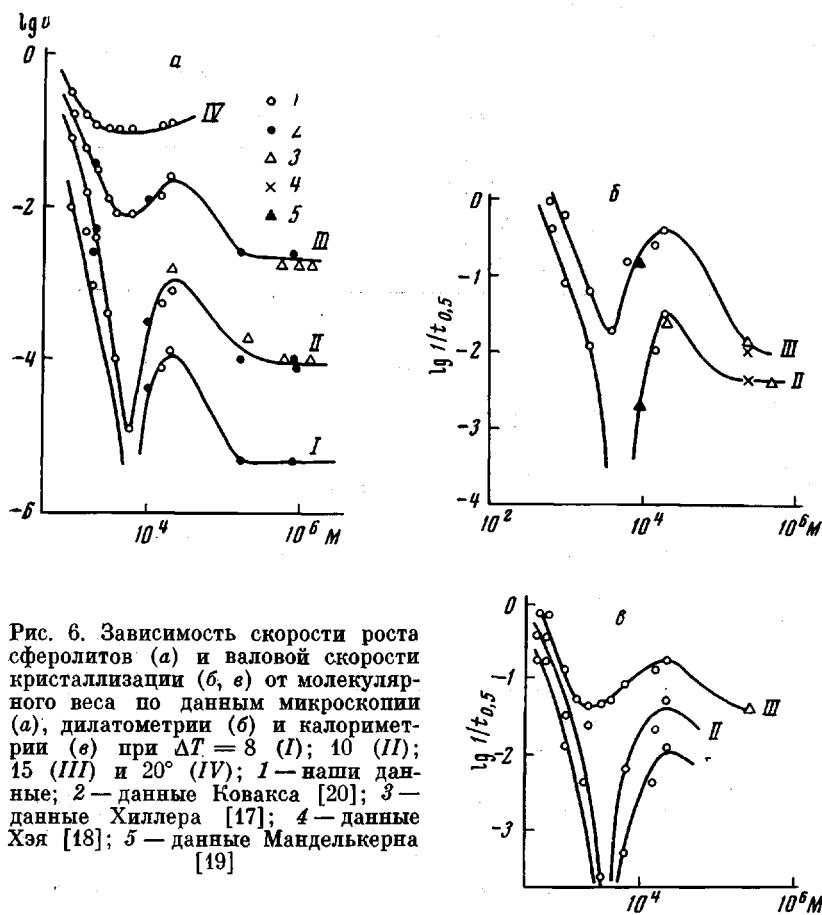


Рис. 6. Зависимость скорости роста сферолитов (а) и валовой скорости кристаллизации (б, в) от молекулярного веса по данным микроскопии (а), дилатометрии (б) и калориметрии (в) при  $\Delta T = 8$  (I); 10 (II); 15 (III) и 20° (IV); 1 — наши данные; 2 — данные Ковакса [20]; 3 — данные Хиллера [17]; 4 — данные Хэя [18]; 5 — данные Манделькерна [19]

повышение молекулярного веса сначала сопровождается уменьшением скорости кристаллизации. Это уменьшение особенно велико при малых степенях переохлаждения, достигая четырех и более порядков величины, и в значительной мере сглаживается при повышении степени переохлаждения. Во всех случаях минимум скорости кристаллизации наблюдается при значении  $M \sim 4 \cdot 10^3$ . После прохождения скорости кристаллизации через минимум затем наблюдается ее резкое повышение. В области молекулярных весов (2–4) · 10<sup>4</sup> скорость кристаллизации достигает относительного максимума, а затем происходит ее заметное уменьшение. Еще раз следует подчеркнуть, что экстремальный характер зависимости скорости кристаллизации от молекулярного веса особенно ярко проявляется вблизи  $T_{\text{пл}}$  и по мере удаления от нее в сторону более низких температур постепенно нивелируется.

Теперь следует обсудить возможные причины появления экстремума на зависимости скорости кристаллизации от молекулярного веса. Резкое замедление скорости кристаллизации с увеличением молекулярного веса и

появление глубокого минимума в области  $M = 4 \cdot 10^3$  связано, очевидно, с переходом от кристаллизации с полностью вытянутыми макромолекулами к кристаллизации со складыванием макромолекул. Для подтверждения этого положения было проведено рентгеноструктурное исследование надмолекулярной структуры образцов некоторых фракций ПЭГ. В табл. 1 представлены значения больших периодов, полученные при малоугловом рассеянии рентгеновых лучей, длина полностью вытянутой макромолекулы в кристаллическом состоянии и число складок. Длину макромолекулы в вытянутом состоянии рассчитывали из следующих данных: кристаллическая структура макромолекулы ПЭГ — спираль типа 7/2, параметр ячейки в направлении оси спирали — 19,52 Å [21].

Таблица 1

Большой период и число складок

Фракция	Длина макромолекулы в кристаллическом вытянутом состоянии, Å	Переохлаждение, $\Delta T$ , °C	Большой период, Å	Число складок
ПЭГ-1	63,3	20	60	0
ПЭГ-2	126,6	8	127	0
		20	117	0
ПЭГ-4	253,2	10	257	0
		20	137	1
ПЭГ-20	1266	8	342	3
		20	158	8

Большой период для ПЭГ-1 и ПЭГ-2, а также для ПЭГ-4 в случае кристаллизации при  $\Delta T = 8^\circ$  практически точно соответствует длине макромолекулы (зависимость большого периода ПЭГ-2 от температуры кристаллизации будет рассмотрена далее), что указывает на кристаллизацию с выпрямленными цепями. Эти данные показывают также, что для ПЭГ-4 в соответствии с экстремальной зависимостью скорости кристаллизации при больших переохлаждениях наблюдается появление складки, в то время как при малых переохлаждениях макромолекулы по-прежнему полностью вытянуты. У фракции ПЭГ-20 макромолекулы при всех исследованных температурах оказываются в значительной мере сложенными. Эти результаты полностью согласуются с рентгеноструктурными данными Скулиоса с сотр. [22, 23].

Переход от кристаллизации с вытянутыми макромолекулами к кристаллизации со складыванием макромолекул связан не только с изменением морфологии кристаллитов, но и с резким изменением структуры сферолитов. Следует отметить, что для фракций ПЭГ-0,4 и ПЭГ-0,6 сферолитная структура практически отсутствует, а для ПЭГ-1 она настолько своеобразна, что ее даже сложно классифицировать как сферолитную.

Таким образом, наличие резкого замедления скорости кристаллизации и появление минимума в области  $M = 4 \cdot 10^3$  действительно связано с переходом от кристаллизации с вытянутыми макромолекулами к кристаллизации со складыванием макромолекул. При этом появление способности к складыванию при кристаллизации сопровождается одновременным резким изменением скорости кристаллизации и изменением морфологии. В связи с этим интересно отметить, что, начиная именно с  $M = 4 \cdot 10^3$ , при течении начинает проявляться высокоеэластичность расплава ПЭГ, приводя к изменению зависимости вязкости  $\eta$  от молекулярного веса от  $\eta \sim M^{0.9}$  к  $\eta \sim M^{2.9}$  [24].

Анализ возможных причин уменьшения скорости кристаллизации после достижения  $M = (2-4) \cdot 10^3$  показывает, что это снижение скорости

связано, по-видимому, с заметным увеличением вязкости расплава при переходе к большим молекулярным весам. Следует заметить, что уменьшение скорости кристаллизации, связанное с повышением вязкости при переходе к большим молекулярным весам, обнаружено недавно на фракциях полиэтилена [25].

Далее был проведен анализ скорости кристаллизации в соответствии с кинетической теорией кристаллизации полимеров [26, 27].

Согласно этой теории, рост сферолитов чаще всего происходит путем когерентного нарастания поверхностных (двумерных) зародышей со складчатым расположением макромолекул. Для этого случая линейная скорость роста сферолитов определяется соотношением

$$v = v_0 \exp \left( -\frac{\Delta F^*}{RT} - \frac{4b_0\sigma_e T_{\text{пл}}}{kH_{\text{пл}}T\Delta T} \right), \quad (3)$$

где  $\Delta F^*$  — свободная энергия активации процесса переноса сегментов макромолекулы из расплава на поверхность кристаллита;  $\sigma$  — поверхностная энергия боковых поверхностей кристаллита;  $\sigma_e$  — поверхностная энергия торцевых поверхностей кристаллита, т. е. поверхностей, где происходит складывание макромолекул;  $T_{\text{пл}}$  — равновесная абсолютная температура плавления;  $H_{\text{пл}}$  — удельная теплота плавления;  $T$  — абсолютная температура кристаллизации;  $k$  — постоянная Больцмана;  $v_0 = b_0 \frac{kT}{h}$ ;

$h$  — постоянная Планка;  $b_0$  — толщина зародыша (параметр кристаллической решетки).

Для определения свободной энергии активации  $\Delta F^*$  обычно используют формулу Вильямса — Лендела — Ферри для температурной зависимости вязкости [28], на основе которой получено [26] выражение для  $\Delta F^*$  (ккал/моль)

$$\Delta F^* = \frac{4120T}{51,6 + T - T_c}, \quad (4)$$

где  $T_c$  — абсолютная температура стекловидного состояния.

С использованием этого выражения линейная скорость роста сферолитов имеет вид

$$v = v_0 \exp \left[ -\frac{4120}{R(51,6 + T - T_c)} - \frac{4b_0\sigma_e T_{\text{пл}}}{kH_{\text{пл}}T\Delta T} \right] \quad (5)$$

Анализ экспериментальных данных проводится в координатах

$$\left( \lg v + \frac{\Delta F^*}{2,3RT} \right) - \frac{1}{T\Delta T}$$

Наклон получающейся при этом прямой равен

$$\frac{4b_0\sigma_e T_{\text{пл}}}{2,3kH_{\text{пл}}}$$

При известных  $b_0$ ,  $T_{\text{пл}}$  и  $H_{\text{пл}}$  определяется произведение  $\sigma \cdot \sigma_e$ .

На основе уравнения (5) был проведен анализ температурной зависимости скорости роста сферолитов, результаты которого представлены на рис. 7, а, откуда следует, что скорость роста сферолитов весьма своеобразно зависит от молекулярного веса в соответствующих координатах. Данные по скорости роста сферолитов для  $M$  от  $20 \cdot 10^3$  до  $3 \cdot 10^3$  во всем исследованном интервале температур подчиняются уравнению (3), т. е. так называемому закону  $(\Delta T)^{-1}$ . При этом результаты для ПЭГ-20 и ПЭГ-15, а также ПЭГ-6 и ПЭГ-4 ложатся на общие прямые линии. Понижение молекулярного веса приводит к уменьшению наклона прямых. Данные для ПЭГ-2 и ПЭГ-1,5 уже не подчиняются единому закону  $(\Delta T)^{-1}$  во всем интервале температур. Для этих фракций при больших степенях переохлаждения соответствующие прямые почти параллельны линиям для ПЭГ-4 и

ПЭГ-6. В то же время для малых переохлаждений наклоны получающихся прямых значительно меньше. Значения полученных наклонов приведены в табл. 2.

На основании этих результатов были рассчитаны значения произведения  $\sigma \cdot \sigma_e$ . При расчете использованы следующие значения параметров:  $H_{\text{пл}} = 2,1 \cdot 10^9 \text{ эрг}/\text{см}^3$  (45 кал/г),  $b_0 = 4,65 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  [29]. Из данных таблицы ясно видно, что с уменьшением молекулярного веса значения произведения  $\sigma \cdot \sigma_e$  закономерно уменьшаются (значения произведения  $\sigma \cdot \sigma_e$  для ПЭГ-2 и ПЭГ-1,5 при малых переохлаждениях пока не принимаются во внимание). Полученные значения  $\sigma \cdot \sigma_e$  хорошо согласуются с литературными данными для соответствующих фракций [20].

Следует отметить, что экстраполяция полученных прямых до пересечения с осью ординат (рис. 7, а) приводит к единому для всех фракций пред-

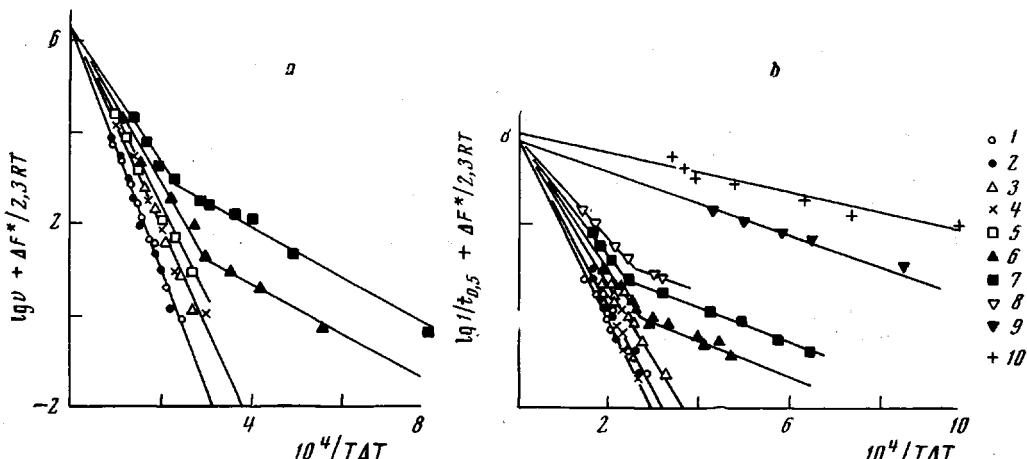


Рис. 7. Зависимость скорости роста сферолитов (а) и валовой скорости кристаллизации (б) от температурного параметра для ПЭГ-20 (1); ПЭГ-15 (2); ПЭГ-6 (3); ПЭГ-4 (4); ПЭГ-3 (5); ПЭГ-2 (6); ПЭГ-1,5 (7) ( $v$  — в см/сек); ПЭГ-1 (8); ПЭГ-0,6 (9) и ПЭГ-0,4 (10)

экспоненциальному множителю  $v_0 = (1,5-2) \cdot 10^6 \text{ см/сек}$ . Этот результат находится в хорошем соответствии с теоретическим значением  $v_0 = (5-8) \cdot 10^5 \text{ см/сек}$  [26].

Кинетический параметр  $\sigma \cdot \sigma_e$  может быть определен другим независимым способом на основании калориметрических и дилатометрических констант скорости кристаллизации.

На рис. 7, б представлены соответствующие зависимости для обобщенных калориметрических и дилатометрических данных для различных фракций. Качественно эти зависимости аналогичны результатам, полученным при анализе скорости роста сферолитов соответствующих фракций. В табл. 2 приведены значения наклонов и произведения  $\sigma \cdot \sigma_e$ , рассчитанные с учетом указанных ранее значений параметров. Сравнение с результатами анализа скорости роста сферолитов для соответствующих фракций указывает на вполне удовлетворительное соответствие, учитывая возможные различия кристаллизации в тонких пленках и блоках.

Для оценки значения  $\sigma_e$  на основании произведения  $\sigma \cdot \sigma_e$  было использовано [26] эмпирическое соотношение  $\sigma = 0,1 b_0 H_{\text{пл}}$  для поверхностной энергии боковых поверхностей кристаллита. Расчет приводит к значению  $\sigma = 9,8 \text{ эрг}/\text{см}^2$ . Значения  $\sigma_e$ , рассчитанные из произведений  $\sigma \cdot \sigma_e$  на основании полученной величины  $\sigma$ , приведены в табл. 2. Для высокомолекулярных фракций ПЭГ значение  $\sigma_e \approx 25 \text{ эрг}/\text{см}^2$ . Интересно сравнить полученную величину с данными других полимеров. Непосредственные значения  $\sigma_e$  являются величинами, мало подходящими для сравнения, и поэтому

му предпочитают сравнивать работу складывания макромолекул  $q$ , определяемую по уравнению  $q = 2 A_0 \sigma_e$ , где  $A_0 = a_0 \cdot b_0$  — площадь поперечного сечения молекулы [26]. Ниже представлены результаты для ряда исследованных в настоящее время полимеров. Сравнение показывает, что работа складывания макромолекул ПЭГ вписывается в закономерный ряд, в котором полимеры располагаются по степени возрастания их гибкости, характеризуемой как т. пл., так и работой складывания  $q$ .

Полимер	полипропилен [30]	полиэтилен [26]	ПЭГ	полидиметилсилоксан [5]
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{K}$	449	415	343	236
$q, \text{ ккал/моль}$	4,65	3,02	2,67	1,41

Отдельно следует остановиться на поведении низкомолекулярных фракций ПЭГ. Исходные положения кинетической теории кристаллизации полимеров основаны на том, что макромолекулы при кристаллизации скла-

Таблица 2

Поверхностные энергии фракций ПЭГ

Фракция	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{K}$	Микроскопия			Калориметрия — дилатометрия		
		наклон, $^\circ\text{K}^2 \cdot 10^4$	$\sigma \cdot \sigma_e,$ $\text{эрд}^2/\text{см}^4$	$\sigma_e,$ $\text{эрд}/\text{см}^2$	наклон, $^\circ\text{K}^2 \cdot 10^4$	$\sigma \cdot \sigma_e,$ $\text{эрд}^2/\text{см}^4$	$\sigma_e,$ $\text{эрд}/\text{см}^2$
ПЭГ-20	343	2,63	275	28	2,10	224	23
ПЭГ-15	343	2,63	275	28	2,10	224	23
ПЭГ-6	338	2,20	235	24	2,00	215	22
ПЭГ-4	336	2,20	235	24	2,10	224	23
ПЭГ-3	334	2,00	215	22	2,00	215	22
ПЭГ-2	329	1,67	177	18	1,42	151	15,4
		0,52 ( $\Delta T < 11^\circ$ )	52	5,3	0,36 ( $\Delta T < 11^\circ$ )	37	3,78
ПЭГ-1,5	323	1,63	170	17,3	1,40	149	15,2
		0,52 ( $\Delta T < 15^\circ$ )	72	5,3	0,36 ( $\Delta T < 15^\circ$ )	37	3,78
ПЭГ-1	314	—	—	—	1,1	110	11,2
ПЭГ-0,6	294	—	—	—	0,34 ( $\Delta T < 15^\circ$ )	35	3,57
ПЭГ-0,4	277	—	—	—	0,21	22	2,24

дываются. Однако эксперимент показывает, что и в случае кристаллизации с полностью вытянутыми макромолекулами опытные данные, обработанные в соответствии с этой теорией, не только подчиняются ей, но могут отражать при этом характерную трансформацию надмолекулярной структуры при переходе от малых переохлаждений к большим. Имеется в виду изменение наклона прямых у ПЭГ-2, ПЭГ-1,5 и ПЭГ-1 при понижении температуры кристаллизации. Резонно предположить, что это изменение наклона является следствием укорочения большого периода (табл. 2). В то время как кристаллизация при температуре, близкой к т. пл., приводит к большому периоду, практически точно соответствующему длине макромолекулы, кристаллизация при больших переохлаждениях связана с образованием пластинчатых кристаллитов, толщина которых несколько меньше длины макромолекулы. Это, вероятнее всего, связано с образованием разупорядоченного поверхностного слоя на больших поверхностях кристаллитов. Так или иначе, в соответствии с этим изменением происходит существенное увеличение наклона зависимости скорости кристаллизации от температурного параметра, обусловленное возрастанием поверхностной энергии кристаллита (рис. 7, б).

Рассмотрение результатов для фракций, начиная с ПЭГ-2 и ниже, показывает, что переход к обычным низкомолекулярным органическим со-

единениям (ПЭГ-0,6 и ПЭГ-0,4), которые соответствуют парафинам типа  $C_{25}-C_{40}$ , приводят к малым значениям поверхностной энергии  $\sigma_e$ , которая оказывается даже ниже, чем значения  $\sigma$ . Здесь, однако, следует учитывать, что значение  $\sigma$  получено на основе эмпирического расчета, а не на основе прямых экспериментальных данных. Если предположить, что все поверхности кристаллов в низкомолекулярных фракциях обладают одной и той же поверхностной энергией, то соответствующие значения наклонов (табл. 2) приводят к величинам поверхностной энергии 5—7 эрг/см<sup>2</sup>. Эти значения оказываются близкими к поверхностным энергиям кристаллитов, образованных длинноцепочечными молекулами, в частности парафинами [31, 32].

В заключение следует отметить, что, хотя полученные результаты характеризуют структурные и кинетические изменения лишь в ряду ЭГ—ПЭГ, можно полагать, что такие же изменения будут наблюдаться и в рядах других полимеров.

Авторы выражают благодарность Д. Я. Цванкину и Я. В. Генину за помощь при проведении рентгеноструктурных исследований и Б. А. Квасцову и И. П. Амитону за составление программы для ЭВМ.

### Выводы

1. Калориметрическим, дилатометрическим, оптическим и рентгеноструктурным методами исследовано влияние молекулярного веса на кристаллизацию, плавление, стеклование и морфологию при переходе от мономера к полимеру в ряду этиленгликоль — полиэтиленгликоль.

2. Показано, что скорость кристаллизации имеет сложную экстремальную зависимость от молекулярного веса. Минимум скорости кристаллизации, наблюдаемый в области молекулярных весов  $4 \cdot 10^3$ , обусловлен переходом от кристаллизации с полностью вытянутыми макромолекулами к кристаллизации со складыванием макромолекул. Снижение скорости кристаллизации после достижения молекулярных весов  $2-4 \cdot 10^4$  обусловлено, по-видимому, повышением вязкости при увеличении молекулярного веса.

3. Проведенный на основе кинетической теории кристаллизации анализ скорости кристаллизации позволил установить характер изменения поверхностных энергий кристаллитов при переходе от мономера к полимеру. Установлено, что поверхностная энергия кристаллитов возрастает с повышением молекулярного веса и достигает предельного значения при молекулярных весах  $\sim 6 \cdot 10^3$ . Показано, что это обусловлено изменением морфологии.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
7 VI 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Mandelkern, J. Polymer Sci., C15, 129, 1966.
2. C. Devoy, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1883, 1969.
3. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
4. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A10, 741, 1968.
5. Ю. К. Годовский, В. Ю. Левин, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Адрианов, Высокомолек. соед., A11, 2444, 1969.
6. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1968.
7. Ю. К. Годовский, Н. М. Гарбар, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A14, 1833, 1972.
8. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
9. W. A. Lee, G. J. Knight, Brit. Polymer J., 2, 73, 1970.
10. B. Wunderlich, J. Chem. Phys., 64, 1052, 1960.
11. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, N. Y., 1953.
12. J. N. Hay, M. Sabir, R. L. Steven, Polymer, 10, 187, 1969.
13. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1965.
14. M. Avrami, J. Chem. Phys., 7, 1103, 1939; 8, 212, 1940.

15. J. Tomka, *Europ. Polymer J.*, **4**, 237, 1968.
  16. W. Banks, A. Sharples, *Makromolek. Chem.*, **59**, 233, 1963.
  17. J. H. Hiller, *J. Polymer Sci.*, **4**, A-2, 1, 1966.
  18. J. H. Hay, M. Sabir, *Polymer*, **10**, 203, 1969.
  19. L. Mandelkern, F. A. Quinn, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, **25**, 840, 1954.
  20. A. Gonthier, G. Vidotto, A. J. Kovacs, *IUPAC International Symposium on Makromolekules*, Leiden, **2**, 797, 1970.
  21. Ф. У. Джеял, *Полимерные монокристаллы*, изд-во «Химия», 1965.
  22. J. P. Arlie, P. Spegt, A. Skoulios, *Compt. rend.* **261**, 436, 1965.
  23. J. P. Arlie, P. Spegt, A. Skoulios, *Makromolek. Chem.*, **104**, 212, 1967.
  24. W. Pechhold, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **228**, 1, 1968.
  25. L. Mandelkern, J. G. Fatou, K. Ohno, *J. Polymer Sci.*, **B6**, 615, 1968.
  26. J. D. Hoffman, *SPE Trans.*, **4**, 315, 1964.
  27. J. D. Hoffman, J. J. Lauritzen, Jr. E. Passaglia, G. C. Ross, L. J. Frolen, J. J. Weeks, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **231**, 564, 1969.
  28. M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701, 1955.
  29. G. Vidotto, D. Levy, A. J. Kovacs, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **230**, 289, 1969.
  30. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, *Высокомолек. соед.*, **A11**, 1285, 1969.
  31. R. L. Cormia, F. P. Price, D. J. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1333, 1962.
  32. D. J. Turnbull, *J. Phys. Chem.*, **66**, 609, 1962.
- 

**INFLUENCE OF THE MOLECULAR WEIGHT ON CRYSTALLIZATION,  
MELTING, GLASS-TRANSITION AND MORPHOLOGY  
IN THE SERIES ETHYLENE GLYCOL—POLY(ETHYLENE GLYCOL)**

*Yu. K. Godovskii, G. L. Slonimskii, N. M. Garbar*

Summary

The influence of the molecular weight in the crystallization kinetics, melting, glass-transition and morphology has been studied for 15 fractions in the series ethylene glycol — poly(ethylene glycol) by calorimetric, optical, dilatometric methods and by x-ray diffraction analysis. The dependence of the growth rate of spherulites and of the overall crystallization rate (determined by calorimetric and dilatometric methods) on molecular weight is of a complex extremum nature. The crystallization rate minimum observed in the region of molecular weights  $4 \times 10^3$  is due to transition from the crystallization with completely straightened macromolecules to one involving folding of macromolecules. The fact is proved by an x-ray diffraction analysis of the morphology of crystallites and by an optical examination of the spherulites structure. The value of the minimum depends on the degree of supercooling, increasing sharply at small supercooling degrees. On the basis of the kinetic crystallization theory of Hoffman-Lauritzen, an analysis has been carried out of the dependence of the growth rate of spherulite and of the overall crystallization rate on molecular weight. When passing from monomer to polymer, the surface energy of crystallites  $\sigma_{\text{cr}}$  rises and reaches the limiting value at molecular weights  $\sim 6 \times 10^3$ . This is shown to be due to a change in morphology.