

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) 32

1990

№ 7

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(127+64):542.8

© 1990 г. Н. Л. Рымаренко, А. И. Войтенко,  
В. П. Привалко

### КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБЪЕМНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ИЗ РАСПЛАВА

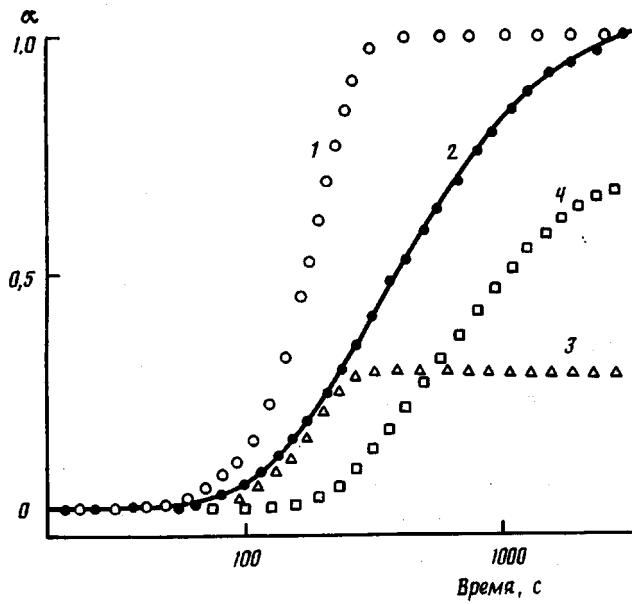
Обсуждена модель последовательной кристаллизации, в рамках которой интерпретируется фазовое превращение расплав — кристалл при повышенных давлениях в ряде гибкоцепных полимеров различной природы. Экспериментальные зависимости коррелируют с модельными расчетами во всем временном интервале. В исследованном диапазоне давлений механизм кристаллизации принципиально не изменяется.

Традиционный подход к анализу изотермической кристаллизации в полимерах с позиций соотношения Колмогорова — Аврами, полученного в рамках статистической теории фазовых превращений [1—4], корректен только на начальных стадиях превращения, поскольку положенные в его основу предположения и допущения в полимерных системах реализуются лишь при малых степенях конверсии [5, 6]. Попытки «полимеризовать» классический подход, т. е. учесть особенности возникновения и роста кристаллической фазы в высокомолекулярных веществах [7, 8], не затрагивая лежащих в основе вывода фундаментальных посылок, не позволяют устранить в полной мере существующие противоречия и адекватно описать реальный процесс превращения во всем интервале времени превращения.

В то же время анализ экспериментальных данных по изотермической кристаллизации полимеров позволяет предположить [9], что данный процесс не может быть сведен к реализации единственного механизма. Концепция аморфного межфазного слоя Флори [10], в частности, дала основание принять модель последовательной кристаллизации (МПК) [11—15], сущность которой схематически можно представить следующим образом. В отличие от низкомолекулярных веществ, в которых столкновение кристаллитов в процессе фазового превращения приводит к прекращению их роста, в полимерах вследствие высокой дефектности структур, обусловленной длинноцепочечным строением индивидуальных молекул, в течение всего времени конверсии может происходить совершенствование структуры, в том числе в результате процессов, протекающих внутри уже образовавшихся кристаллитов. В рамках МПК соотношение, описывающее зависимость интегральной степени превращения  $\alpha$  от времени  $t$ , имеет вид [11—17]

$$\alpha(t) = K_1 n_1 \int\limits_0^{t+\Delta t} d\tau \tau^{n_1-1} \exp\{-K_1 \tau^{n_1}\} (1 - c \exp\{-K_2 (t + \Delta t - \tau)^{n_2}\}), \quad (1)$$

где постоянные  $n$  и  $K$  определяют соответственно геометрию и темп развития кристаллических образований; индексы 1 и 2 относят параметры к



Изотермы кристаллизации ПЭВП «Lupolen» при  $p=60$  МПа,  $T_c=412$  К: 1 – теоретическая, в рамках модели, описываемой стандартным уравнением Аврами; сплошная кривая – теоретическая, в рамках модели, описываемой двумя механизмами (МПК); 2 – экспериментальная; 3 – «долевая»: вклад первого (сферолитного) механизма; 4 – «долевая»: вклад второго механизма (внутрисферолитного)

первому (возникновение пространственного фибриллярного каркаса – массовая доля  $1-c$ ) и второму (заполнение межфибриллярного пространства – весовая доля  $c$ ) этапам кристаллизации;  $t$  – момент начала второго этапа;  $\Delta t$  – уточняющий параметр, который был введен с целью устранения погрешности, связанной с неопределенностью в регистрации начала процесса превращения.

В рамках соотношения (1) был проведен анализ фазовых превращений расплав – кристалл при повышенных давлениях в ряде гибкоцепных полимеров различной природы: ПЭВП марок «Lupolen» производства фирмы BASF (ФРГ) и «Sholex»<sup>1</sup> ( $M_n=64 \cdot 10^3$ ), полиоксиэтилен (ПОЭ) (образцы ПОЭ-1 с  $M_n=2 \cdot 10^3$  и ПОЭ-125 с  $M_n=125 \cdot 10^3$ ) и полибутилен-1<sup>2</sup> (ПБ) (образец ПБ-1 с  $M_n=646 \cdot 10^3$ ). Кинетику кристаллизации исследовали методом высокобарической дилатометрии [20, 21]. Коэффициент объемного превращения  $\alpha$  определяли по соотношению

$$\alpha = \frac{V_0 - V_t}{V_0 - V_\infty}, \quad (2)$$

где  $V_0$  – исходный объем вещества;  $V_\infty$  – объем вещества, соответствующий окончанию процесса превращения;  $V_t$  – текущий объем в момент времени  $t$ . Предполагая равенство удельных объемов полимера, закристаллизовавшегося по первому и второму механизмам, а также равенство удельных объемов расплавов вне- и внутрисферолитного, можно показать, что определенная таким образом объемная доля превращенного вещества (2) тождественна с весовой, устанавливаемой соотношением (1).

Задача определения характеризующих процесс превращения параметров  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $c$  и  $\Delta t$ , обеспечивающих наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных, является по своей сути задачей регрессионного

<sup>1</sup> По данным работы [18].  
<sup>2</sup> По данным работы [19].

анализа [22]. Традиционно применяемая процедура нахождения таких значений параметров — минимизация функционала  $\Phi$  суммы квадратичных отклонений  $\Phi_i$  [23]

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \Phi_i = \sum_{i=1}^N [\alpha_i - \alpha(t_i)]^2, \quad (3)$$

где  $\alpha_i$  — экспериментальные точки,  $\alpha(t_i)$  — значения модельной функции  $\alpha(t)$  в точках эксперимента  $t_i$ ,  $N$  — число измерений. Нелинейность функционала

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \left[ \alpha_i - K_1 n_1 \int_0^{t+\Delta t} d\tau \tau^{n_1-1} \exp\{-K_1 \tau^{n_1}\} (1 - c \exp\{-K_2 (t+\Delta t - \tau)^{n_2}\}) \right]^2, \quad (4)$$

а также значительное число подгоночных параметров (шесть) потребовали численного решения задачи на ЭВМ. Сходимость метода при этом, к сожалению, оказалась довольно медленной. Поэтому возникла необходимость уменьшения числа искомых параметров, исходя из разумных физических соображений. Для полимеров, кристаллизующихся по сферолитному механизму, показатель степени  $n_1$ , характеризующий геометрию системы в ходе реализации первого процесса не должен быть  $< 3$ , а параметр  $n_2$  второго процесса не должен превышать 3 [5]. Поэтому область поиска этих параметров была ограничена условиями

$$3 \leq n_1 \leq 6, \quad 1 \leq n_2 \leq 3 \quad (5)$$

Кроме того, как этого требует теория,  $n_1$  и  $n_2$  должны быть целочисленными. Учитывая это, целесообразно было провести минимизацию функционала только по параметрам  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $c$ ,  $\Delta t$  с перебором всех возможных пар  $(n_1, n_2)$ . Значения  $n_1$ ,  $n_2$  и соответствующих им параметров  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $c$  и  $\Delta t$  выбирали, исходя из условия минимальности вычисленных значений функционала  $\Phi_{\text{min}}$  в переборах.

Как видно из рисунка, в рамках МПК удается достаточно точно описать реальный процесс во всем интервале времени превращения. Анализ рассчитанных нами параметров, приведенных в таблице, позволяет сделать следующие выводы.

Во всем исследованном диапазоне давлений и температур процесс превращения расплав — кристалл действительно протекает с образованием типичных для полимеров трехмерных структур (сферолитов). Без независимо полученной морфологической информации вопрос о характере зародышеобразования (термический/атермический) в ряде случаев остается спорным, поскольку расчет дает  $\Phi(n_1=3) \approx \Phi(n_1=4)$ . В то же время внутрисферолитная межфибриллярная кристаллизация в ПОЭ характеризуется образованием двумерных (дискообразных) структур ( $n_2=2$ ) в отличие от ПЭВП, в котором сферолит заполняется одномерными (стержневидными) образованиями ( $n_2=1$ ). В ПБ-1, согласно нашим расчетам, до давления  $10^2$  МПа вторичный процесс реализуется в росте дисков, а при дальнейшем повышении давления — стержней. Более низкие значения параметра  $n_2$  по сравнению с  $n_1$  для всех полимеров представляются вполне естественным следствием перехода от свободного роста сферолитов в расплаве (этап 1) к стесненному росту кристаллической фазы в межфибриллярном пространстве (этап 2), хотя причины различия между значениями параметра для разных полимеров остаются невыясненными.

Результаты анализа кинетики объемной кристаллизации не позволяют рассматривать гидростатическое давление  $p$  как структурный фактор, приводящий при давлениях, больших так называемого критического, к изменению морфологии кристаллических образований предположительно

**Кинетические и структурные параметры кристаллизации полимеров**

Полимер	$p$ МПа	$T_c$ , К	$K_1$ , $c^{-n_1}$	$K_2$ , $c^{-n_2}$	$n_1$	$n_2$	$c$
ПЭВП («Lupolen»)	40	405	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,5
	60	410	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,8
	60	414	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,7
	60	412	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,7
	60	413	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,9
	80	415	$8,9 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,6
	80	416	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	4	1	0,9
	100	420	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,4
	100	424	$7,3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,5
	100	422	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,8
ПЭВП («Sholex»)	84	423,6	$4,3 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,1
	84	425,1	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	3	1	0,9
	340	468,8	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	3	1	0,2
	340	470,3	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	4	1	0,5
	530	499,6	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	3	2	0,7
	530	503,5	$0,9 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	4	1	0,5
	530	505,4	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	4	1	0,7
ПОЭ-2	25,2	312,7	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	3	2	8,0
	25,2	313,6	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	3	2	0,7
	25,2	314,3	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	4	2	0,9
	25,2	314,8	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	4	2	0,7
	50,3	317,0	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	3	2	0,8
	50,3	317,3	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3	2	0,5
	50,3	318,7	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	3	2	0,7
	75,5	317,2	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	3	2	0,8
	75,5	318,4	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	4	2	0,7
	75,5	319,5	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	3	2	0,7
	75,5	320,4	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	3	2	0,8
	100,6	319,7	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	3	2	0,7
	100,6	320,4	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	3	2	0,7
	100,6	320,9	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	3	2	0,7
	100,6	321,3	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	4	2	0,8
ПОЭ-125	25,2	329,0	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	4	2	0,8
	25,2	330,3	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,9
	25,2	330,7	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,9
	25,2	335,5	$7,0 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,9
	50,6	330,0	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	4	1	0,8
	50,6	333,9	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	4	1	0,9
	50,6	334,3	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,9
	50,6	336,1	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	3	1	0,9
	75,5	338,9	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	4	2	0,6
	75,5	339,5	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4	2	0,7
	75,5	339,7	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	3	2	0,7
	100,6	339,3	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	4	1	0,7
	100,6	341,0	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4	2	0,8
ПБ-1	50	366,0	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$5,7 \cdot 10^{-9}$	4	2	1,0
	80	433,0	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	4	2	0,8
	300	433,0	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	4	1	1,0
	400	453,0	$3,7 \cdot 10^{-12}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	4	1	1,0
	500	478,0	$4,5 \cdot 10^{-12}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	4	1	0,9

вследствие разворачивания макромолекул в расплаве [18]. Во всем исследованном диапазоне давлений механизм кристаллизации принципиально не изменяется.

Обращает на себя внимание характер поведения кинетических постоянных. Во всех полимерах (за исключением ПБ-1 при  $p > 10^2$  МПа) константы второго процесса (внутрисферолитного) близки по порядку величин и существенно не зависят от внешних условий ( $T_c$ ,  $p$ ), а также от ММ. В то же время константы скорости первого процесса с понижением степе-

ни переохлаждения в ПЭВП и ПОЭ, как и следовало ожидать [5, 16], имеют тенденцию к уменьшению, усиливающуюся с ростом давления. В ПОЭ увеличение ММ приводит к снижению  $K_1$  на несколько порядков. Различие в поведении констант скоростей первого и второго процессов может быть следствием различных движущих сил кристаллизации.

Таким образом, модель МПК позволяет количественно описать процесс объемной кристаллизации полимеров из расплава. Ее очевидное преимущество — хорошая корреляция экспериментальных зависимостей с модельными во всем интервале времени конверсии расплав — кристалл и вытекающая отсюда возможность разумной интерпретации особенностей структурообразования и кинетики кристаллизации в полимерах на основании рассчитанных параметров.

Авторы выражают благодарность К. Д. Петренко и А. А. Усенко за помощь в проведении экспериментов по кинетике изотермической кристаллизации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колмогоров А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1937. Т. 1. № 5. С. 335.
2. Avrami M. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 7. P. 1103.
3. Avrami M. // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. № 2. P. 212.
4. Avrami M. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. № 2. P. 177.
5. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М., 1979. 574 с.
6. Grenier D., Prud'homme R. E. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 7. P. 1655.
7. Dietz W. // Colloid and Polymer Sci. 1981. V. 259. P. 443.
8. Hay J. N., Przekop Z. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 6. P. 951.
9. Keith H. D., Padden F. J. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 4. P. 1286.
10. Flory P. J. // Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 2858.
11. Gordon M., Hillier J. H. // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 64. Pt 4. № 496. P. 763.
12. Hoshino S., Meinecke E., Powers J., Stein R. S. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 9. P. 3041.
13. Hillier J. H. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 9. P. 3067.
14. Price P. P. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 9. P. 3079.
15. Matsuoka S. // J. Polymer Sci. 1962. V. 57. № 165. P. 569.
16. Майделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1966. 333 с.
17. Price F. P., Thornton J. M. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 10. P. 4312.
18. Kyotani M., Kanetsuna H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. № 11. P. 2331.
19. Armeniades C. D., Baer E. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1967. V. 1. № 2. P. 309.
20. Привалко В. П., Ярема Г. Е., Бесклубенко Ю. Д. Физические методы исследования полимеров. Киев, 1977. С. 107.
21. Привалко В. П., Демченко С. С., Бесклубенко Ю. Д., Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1763.
22. Брандт З. Статистические методы анализа наблюдений. М., 1975. 312 с.
23. Калиткин Н. Н. Численные методы. М., 1978. 512 с.
24. Hay J. N., Mills P. J. // Polymer. 1982. V. 23. № 9. P. 1380.
25. Hay J. N. // Brit. Polymer J. 1977. V. 9. № 1. P. 72.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию:  
07.07.89