УДК 541.64: 541.1

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ВЯЗКОЙ СРЕДЕ

Асаубеков М.А.

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, e-mail: asaubekov43@mail.ru

Проведены изотермическая кристаллизация и растворение изотактического полпропилена (ПП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в высоковязком растворителе – вапоре, последний значительно замедлил процессы кристаллизации и растворения. Поэтому удалось оптически и электронномикроскопически сфотографировать начальные стадии структурирования полимеров: фибрилл, дендритов, сферолитов и монокристаллов. Исследована кинетика кристаллизации полиоксиэтилена (ПОЭ) в глицерине и ПП в вапоре. Определен параметр линейной скорости роста сферолитов ПОЭ и ПП – $E_д$ – энергия активации переноса вещества. Качественными и кинетическими исследованиями доказано, что структурным элементом роста этих надмолекулярных образований является ламель (пластина) толщиной 10 нм.

Ключевые слова: кристаллизация и травление полимеров вязким растворителем, ламели, фибриллы, дендриты, сферолиты, механизм структурообразования

THE CRYSTALLIZATION AND SOLVING POLYMERS IN WISCOUS MEDIA

Asaubekov M.A.

Kazakh national technical university after K.I. Satpayev, Almaty, e-mail: asaubekov43@mail.ru

Held isothermal crystallization and dissolution of isotactic polypropylene (PP) and high density polyethylene (HDPE) in a highly viscous solvent – Vapor, the latter is considerably slowed down the process of crystallization and dissolution. Therefore udaloos optical and electron microscopy to photograph the initial stages of structuring polymers fibrils, dendrites, spherulites and single crystals. Investigations kinetic of crystallization of polymers in viscous media. Proved that the structural element of the growth of these supramolecular structures is the lamella (plate) with a thickness of 10 nm.

Keywords: crystallization and etching of polymers viscous solvent, lamellas, fibrils, dendrites, spherulites, the mechanism of structure formation

Кристаллизация полимеров протекает настолько быстро и никому еще не удалось сфотографировать начальную стадию роста структур, которые обнаружены еще полвека назад [1-8]. Поэтому целью настоящей работы явилось проведение процессов кристаллизации и травления кристаллизующихся полимеров в высоковязком растворителе – вапоре, который значительно замедляет процессы переноса вещества к растущему кристаллу. (Вязкость вапора при 25° С 2,5x10^4 спз).

Объектами исследования были: изотактический полипропилен (ПП) с молекулярной массой (М) 120000 и 200000, полиоксиэтилен (ПОЭ) с М=15000 и 200000 и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) с М=200000, синтезированные методом ионно-координационной полимеризации [2].

Материалы и методы исследования

Оптическая и электронная микроскопии с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 (Россия) и электронного микроскопа JEM-7 (Япония).

В качестве растворителя для исследования структурообразования ПП и ПЭВП в вязких средах были избраны высоковязкий вапор и глицерин, вязкость которых измеряли на ротационном вискозиметре “Rotavisko”. Растворы полимеров в вапоре получали следующим образом: отдельно готовили 1% растворы полимера и вапора в ксилоле. Для гомогенизации системы полимер-вапор эти растворы смешивали при температуре намного выше температуры плавления чистого полимера, где ксилол испарялся. Изотермическую кристаллизацию полимеров проводили на нагревательном столике микроскопе МИН-8 и на электронномикроскопической сетке с угольной подложкой. Для сравнения проводили кристаллизацию чистых ПП и ПЭВП из расплавов.

Результаты исследования и их обсуждение

Кристаллизация полимеров в вязком растворителе. Из очень разбавленных растворов ПП в вапоре (0,0015%) при изотермической кристаллизации в течение 1 мин при 100°С и быстром охлаждении в жидком азоте обнаружены фибриллы толщиной около 10 нм (рис. 1а), а при длительной кристаллизации в течении 6 часов при 100°С – фибриллы сначала агрегатировались в дендриты (рис. 1б), затем в крупные сферолиты с мальтийским крестом в поляризационным свете (рис. 1в). Для сравнения на рис. 1г представлена оптическая микроструктура сферолита ПП, выросшего из чистого расплава.

Результаты изотермической кристаллизации ПЭВП из раствора и 0,001% раствора в вапоре показаны на рис. 2. Это дендриты – агрегаты из ламелей с высотой 10 нм

(рис. 2а,в). На рис. 2а показана начальная стадия структурирования ПЭВП до крупного дендрита (рис. 2в). Это означает, что структурным элементом дендрита является ламель – пластинчатое образование из складчатых макромолекул.

и разработана теория Каргина-Китайгородского-Слонимского [3]. Однако до сих пор не определен механизм сборки сложных наноструктур и не известен – что присоединяется к растущей поверхности полимерного кристалла: макромолекулы или их агрегаты?

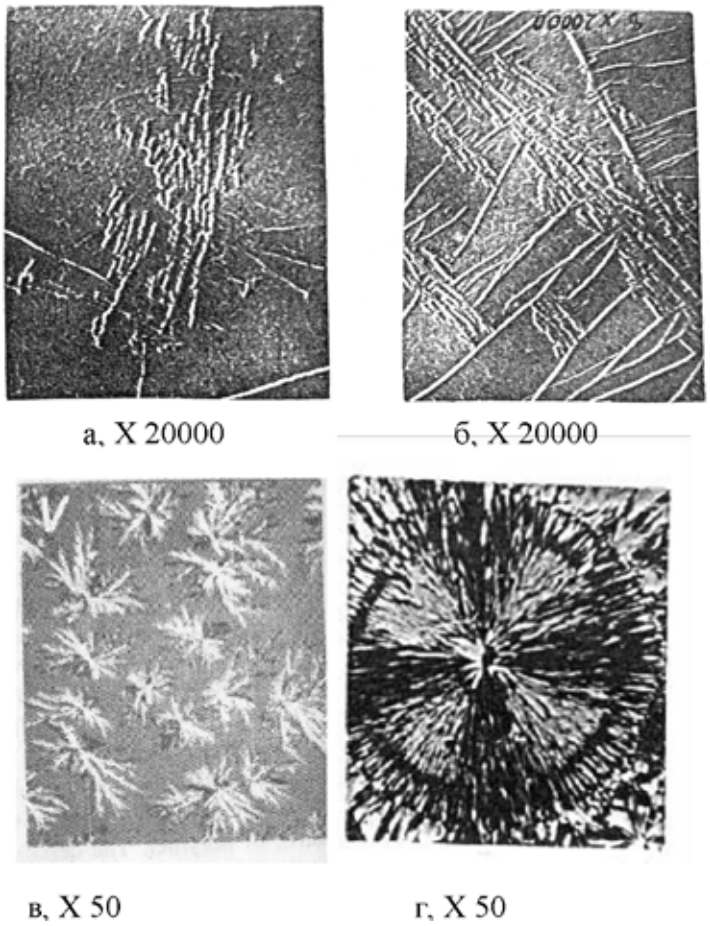

Рис. 1. Электрономикроскопические (а,б) и оптические (в,г) микрофотографии структурообразования изотактического полипропилена при кристаллизации из чистого расплава полимера (г) и из раствора полимера в вапоре на начальной (а), промежуточной (б) и конечной (в) стадии роста кристаллов при 100°С в течение 6 часов, концентрация полимера в вапоре при 0,0015%

Кинетика кристаллизации полимеров в высоковязкой среде. Исследование структуры полимеров является одним из актуальных направлений физико-химии высокомолекулярных соединений. Фундаменталь-ные, проводимые в этой области имеют своей целью выяснение взаимосвязи между молекулярной и надмолекулярной (supermolecules) структурами полимеров и их физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Еще в ранних работах Каргина В.А. [2,3] экспериментально доказана возможность образования множества разнообразных надмолекулярных (нано-) структур не только в кристаллизирующихся полимерах, но и в аморфных состояниях

Дилатометрическое и калориметрические исследования кинетики кристаллизации полимеров [1,6,7] дают косвенные доказательства общего механизма роста кристаллов, прямых электронномикроскопических и оптических доказательств.

Описания формальной кинетики кристаллизации полимерных расплавов по уравнению Колмогорова-Авраами [2], показывают, что выводы о геометрии растущих при кристаллизации частиц не однозначны и требуют, как правило, независимых прямых морфологических наблюдений. Это заключение весьма существенно для дальнейшего развития кинетических исследований полимеров.

Рис.2. Электрономикроскопические (а,в) и оптические (б) микрофотографии дендритообразования полиэтилена высокой плотности в 0,001% растворе в вапоре при кристаллизации при 100°С в течение 6 часов: начальная (а) и конечные стадии роста кристаллов (в)

Полимер кристаллизуется так быстро, что даже высокоскоростная киносъемка не успевает уловить начальные стадии зародышеобразования и роста полимерных кристаллов. Для замедления скорости роста кристаллов автором настоящей работы впервые был использован метод кристаллизации полимеров в высоковязком растворителе – вапоре. Результаты длительной (более 10 часов при 100°С) изотермической кристаллизации полиэтилена и полипропилена в вапоре представлены на рис. 1-3.

С помощью оптического поляризационного полимера в вязком расворителе микроскопа Мин8 проследили за процессом формирования кристаллических структур во времени. Например, для этого приготовили 1% раствор полиэтилена высокой плотности в высоковязком вапоре и подвергли изотермической кристаллизации при 120о на нагревательном столике микроскопе. Через 20 мин в темной поле поляризованного света появились отдельные двулучепреломляющие точки (рис. 3а), которые со временем увеличивались в размерах, образуя крупные двулучепреломляющие дендритные структуры (рис 3б,в,г). После удаления вапора эти структуры исследовали в электронном микроскопе JEM-7 методом вылавливания суспензий (рис. 2 а,б,в). Как видно из рис. 2 а,б,в структурными элементами, составляющими эти дендриты, являются ламели, пластинчатые образования из складчатых многочисленных макромолекул.

Так, впервые прямыми методами доказали механизм кристаллизации полиэтилена низкого давления в вязкой среде: и зародышем и структурным элементом роста кристаллов полиэтилена низкого давления являются – ламель с толщиною более 10 нм.

Была измерена линейная скорость роста кристаллов полимеров в вязкой среде. В 1949 г. Turnbull D. и Fiscer J.C. получили уравнения для описания линейной скорости

роста новых фаз в конденсированных системах [8]. Эта теория исходит из того, что при температуре кристаллизации в системе существует уже готовый зародыш из регулярно сложенных полимерных цепей. Рост сферолитов включает также образование новых кристаллитов вблизи уже существующих. Присутствие уже возникшего кристаллита влияет на ориентацию и организацию соединения аморфных областей. При этом кристаллическое значение свободной энергии, необходимой для последующего зародышеобразования должно быть меньше, чем первичной нуклеации.

Энергия образования зародыша на уже завершенной поверхности кристаллов (ΔF) зависит от многих факторов: степени переохлаждения, длины цепи, геометрии зародыша, вида растворителя и т.д.

Энергия образования зародыша в случае двумерного роста описывается следующим уравнением [263]:

$$\Delta F=2\sigma\zeta b_o, \quad (1)$$

где ζ – число молекул в боковой грани зародыша; σ – свободная поверхностная энергия зародыша; b_o – толщина ламели.

Линейная скорость роста сферолитного кристалла в общем случае имеет вид:

$$G = U_2 G_0 \exp\left[-\frac{E_Д}{RT}\right]\exp\left[-\frac{\Delta F}{RT}\right], \quad (2)$$

где U_2 – объемная доля полимера в смеси; G_o – предэкспоненциальный множитель; $E_Д$ – энергия активации переноса вещества через поверхность кристалл-жидкость; T – температура кристаллизации.

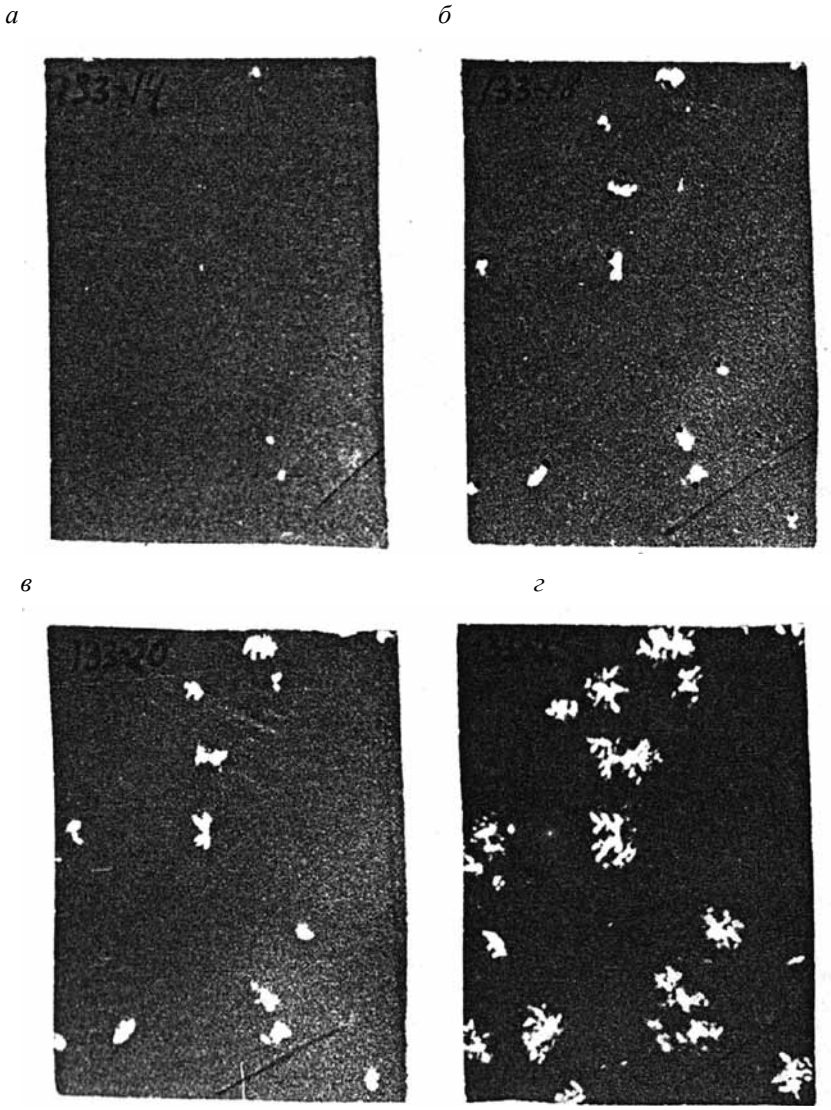

Рис. 3. Дендриты ПЭВП, возникшие в 1% растворе в вапоре при изотермической кристаллизации при 120° (кинетика роста):
а – через 20 мин; б – через 1 час; в – через 2,5 часа; г – через 5,5 часа, х 40

Исследовали изменение линейной скорости роста сферолитов полиэтилена низкого давления, изотактического полипропилена, полиоксиэтилена и полиэтиленсебацината в высоковязких растворителях: вапоре, вазелиновом масле, глицерине, диэтилсебацинате и канифеле с ксилолом (для регулирования вязкости). Вязкость растворителей изменялась от 1000 до 25000 спз. Выбор вязкого растворителя соответствовало совместимости полимера с растворителем.

Методика измерения линейной скорости роста полимерных кристаллов: образцы выдерживали в течение 1 часа при температуре на несколько десятков градусов выше температуры плавления полимера $T_{пл}$ и быстро переносили на нагревательный столик, установленный на поляризационном микроскопе МИН-8, нагретый до заданной температуры кристаллизации T. Условие изотермической кристаллизации полимеров в вязких растворителях, вязкости растворителей и измеренные линейной скоростью роста (G) представлены в табл. 1. Радиусы растущих сферолитов измеряли через определенные промежутки времени с помощью окуляра Гюйгенса x5 со шкалой. В таблице 1 даны условия кристаллизации и измеренные линейные скорости роста сферолитов, (G).

Полученные данные по исследованию кинетики кристаллизации полимеров в вязких средах проанализировали с точки зрения теории вторичного зародышеобразования Turnbull и Fiscer [8]. Из этой теории следует, что линейная скорость сферолитов описывается следующими уравнениями:

для случая двумерного зародышеобразования:

$$\ln G = \ln G_o - \frac{E_Д}{RT} - \frac{4b_o \sigma\sigma_e T_{пл}}{\kappa \Delta h_f T(\Delta T)}; \quad (3)$$

$$\ln G_o = 24,5;$$

для случая трехмерного зародышеобразования:

$$\ln G = \ln G_o - \frac{E_Д}{RT} - \frac{8\pi a^2 \sigma\sigma_e T_{пл}^2}{\kappa \Delta h_{f^2} T(\Delta T)^2}; \quad \ln G_o = 14,5. \quad (4)$$

где σ и σ_e – свободные поверхностные энергии роста зародыша в продольном и поперечном направлении к цепи; Δh_f – теплота плавления на моль мономерного звена; α^2 – коэффициент, характеризующий степень понижения ΔF, значение которого изменяется от нуля до единицы; $T_{пл}$ – температура плавления полимера; $\Delta T = T_{пл} - T$ – степень переохлаждения раствора.

Таблица 1

Изотермическая кристаллизация полимеров в вязких растворителях

Полимер	Молекулярная масса, М	Растворитель	Условия приготовления		Концентрация, %	Изотермическая кристаллизация		
			T°C	Время, час		T °C	Вязкость, спз	G, мкм/мин
ПОЭ	200000	–	100	0,25	100	47	–	370,0
ПОЭ	200000	диэтилсебацинат	100	0,08	10	45	–	12,0
ПОЭ	15000	–	120	1,0	100	47	–	372,0
ПОЭ	15000	глицерин	120	1,0	1,5	21	20000	4,0
ПОЭ	15000	глицерин	120	1,0	1,0	21	20000	2,6
ПП	12000	–	200	1,0	100	122	–	25,0
ПП	12000	вапор	200	1,0	2,0	122	50	0,47
ПП	213000	–	200	1,0	100	122	–	0,10
ПП	213000	вапор	200	1,0	2,0	122	50	0,063
ПП	120000	вазели-новое масло	200	1,0	2,0	100	6,0	0,75
ПЭВП	200000	–	180	1,0	100	120	–	30,0
ПЭВП	200000	вапор	180	1,0	1,0	120	53	0,42

В табл. 2 представлены вычисленные значения параметров линейной скорости роста сферолитов исследованных полимеров. Вычисленные значения энергий активации переноса $E_д$ в ПОЭ в глицерине дает значительно большие величины (двумерный рост 14,2 ккал/моль и трехмерный рост – 7,3 ккал/моль), чем для чистых расплавов. Этим объясняется замедление скорости роста кристаллов в вязкой среде и крупные размеры переносимого кристаллита.

Такая же закономерность и в вязких системах с ПП: если $E_Д$ из чистого расплава ПП при двумерном зародышеобразовании равна 12 ккал/моль, при трехмерном – 4,3 ккал/моль,

Полученные качественные и количественные результаты свидетельствуют в пользу концепции академика В.А. Каргина [2], рассматривающего процесс кристаллизации полимеров как последовательную сборку наночастиц из более простых структурных элементов. В данном случае структурным элементом роста как ламелярных (пластинчатых), так и фибриллярных кристаллов является ламель с толщиною более 10 нм.

Растворение кристаллических полимеров вязким растворителем

Для полного описания механизма формирования надмолекулярных структур кристаллических полимеров исследовали обратный процесс кристаллизации – растворение. Есть предположение о том, что при растворении процесс проходит через те же стадии, как и при кристаллизации. Полимер расплавляли и продавливали в тонкий капилляр, куда и прокачивали в вакууме вязкий растворитель – вапор. Капилляр с полимером и вапором устанавливали на нагревательный столик микроскопа и проводили фотосъемку через определенное время растворения (или травления).

Таблица 2

Параметры линейной скорости роста сферолитов

Система	Молекулярная масса, M	$T_{пл}$	$T^o_{пл}$, принятая для расчета, °С	$E_д$, ккал/моль	
				двумерный рост	трехмерный рост
ПОЭ	200000	66	75	5,5	2,6
ПОЭ	15000	63,6	72,5	5,5	2,6
1,5 ПОЭ в глицерине	15000	50	50	14,2	7,3
ПП	120000	169,9	17,6	12,0	4,3
2% ПП в вапоре	120000	152	160	15,5	5,7
ПП	213000	173	181	12,0	4,3
2% ПП в вапоре	213000	155	163	15,7	5,7

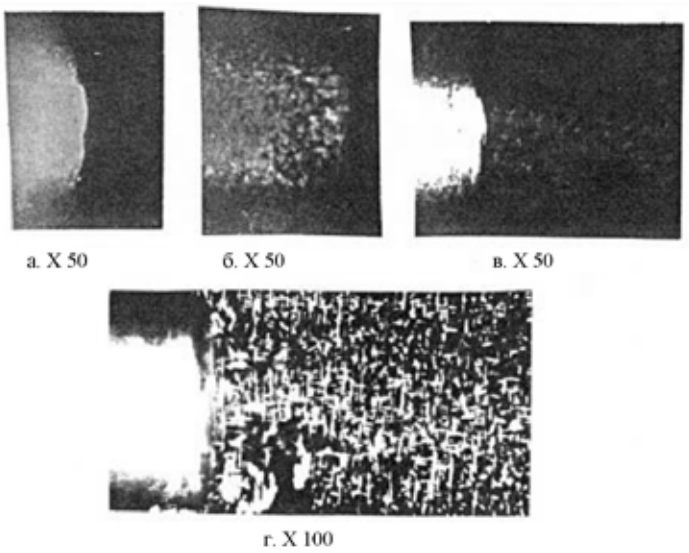

Рис. 4. Фотосъемка кинетики травления полиэтилен высоко плотности вязким растворителем – вапором, до травления (а) и после травления (б,в) при 100°С в течение 6 часов и перекристаллизации (г)

На рис. 4 представлена оптическая микросъемка травления кристаллического ПЭВП вапором в течение 6ч при 100°С (рис. 4 а,б). На границе раздела фаз полипропилен – вапор четко видно разрыхления мест контакта с вязким растворителем и растворения полимера. После охлаждения до 25°С растворения частицы ПЭВП снова перекристаллизуются ламель в сферолиты, которые двулучепреломляют в поляризованном свете с мальтийским крестом, характерным для сферолитов (рис. 4г). Электрономикроскопическая наноструктура при 100°С растворенных, затем перекристаллированных при комнатной температуре частиц ПЭВП показана выше на рис. 2в.

тривающего процесс кристаллизации полимеров как последовательную сборку сложных надмолекулярных образований из более мелких простых структурных элементов [2]. В данном случае структурным элементом роста фибрилл, дендритов, сферолитов и монокристаллов изостатического полипропилена и полиэтилена высокой плотности является ламель (пластина) толщиною 10 нм.

Заключение

Проведены изотермическая кристаллизация, кинетика и растворение (травление) изотактического полипропилена, полиоксиэтилена и полиэтилена высокой плотности в высоковязких растворителях – вапоре и глицерине, последние значительно замед-

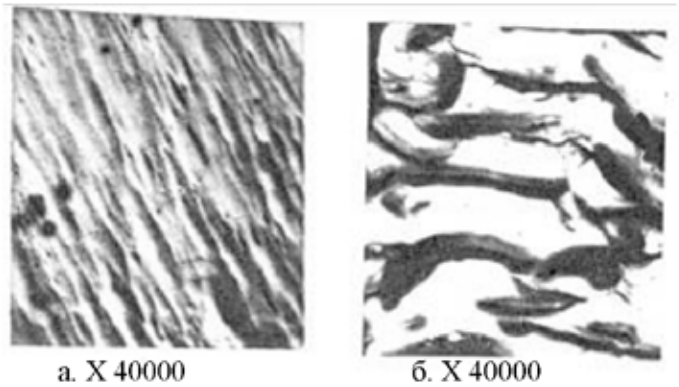

Рис. 5. Электронномикроскопическая реплика торца кристаллического полиэтилена высокой плотности до травления (а) и после травления (б) высоковязким вапором в течение 6 ч при 100°С, X 4000

Была снята торцевая поверхность ПЭВП до и после травления. После травления вапором 6 часов при 100°С и охлаждении до 25°С. Блок полимера и перекристаллизованные частицы полиэтилена высокой плотности сильно двулучепреломляют. Торцевая часть кристаллического блока ПЭВП снята на электронном микроскопе до и после длительного контакта (6 часов) при 100°С с вапором. Результаты показаны на рис. 5. Как видно из этого рисунка поверхность кристаллического ПЭВП до контакта с вязкими растворителями бесструктурная: видны борозды следов ножа (рис. 5а), а затем после длительного выдерживания с вапором четко проявлялась пластинчатая ламеллярная структура ориентированного полиэтилена высокой плотности (ведь его продавливали под давлением в капилляр). Высота пластины (ламели на рис. 5б) 100 нм, что соответствует складыванию микромолекул с вытянутыми цепями. Из рис. 5б, видно, что вязкий растворитель расщепляет пластины, проникает в межплоскостные пространства – аморфные прослойки, которые растворяются в первую очередь. Полученные результаты свидетельствуют в пользу концепции академика В.А. Каргина, рассма-

лили процессы кристаллизации и растворения. Поэтому удалось оптически и электронномикроскопически сфотографировать начальные стадии структурирования полимеров: фибрилл, дендритов, сферолитов и монокристаллов. Прямыми электронномикроскопическими и оптическими методами доказано, что структурным элементом роста этих надмолекулярных образований является ламель (пластина) толщиной 10 нм.

Список литературы

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул / Пер. с англ. – Т.2. – М.: Мир, 1979. – 574 с.
2. Каргин В.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров. – М.: Химия, 1967. – 232 с.
3. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. О кристаллическом состоянии полимеров // Успехи химии, 24, вып. 7, 785-800 (1955).
4. Carr S.H., Keller A., Baer E. Relations between self – seeded and epitaxial crystallization from polymer solution // J. Polym. Scy., A2, 8, 1467 (1970).
5. Keller A., Wellmouth F.M. Self-seeded crystallization and its potential for molecular weight characterization // J. Polym. Sci., A2, 8, 1443 (1970).
6. Слонимский Г.Л., Годовский Ю.К. Калориметрическое исследование кинетики кристаллизации полипропилена // Высокомол. соед., А9/ – №4/ – 863-869 (1967).
7. Зеленев Ю.В., Кошелев А.В. Метод расчета кинетики кристаллизации полимеров в неизотермических условиях // Высокомол. соед., Б24, JS7, 557-558 (1982).
8. Turnbull D., Kinetics of heterogeneous nucleation // J. Chem. Phys., 18, 198 (1950).