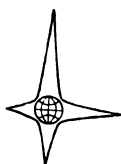


А. Шарплез

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ  
ПОЛИМЕРОВ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО  
„МИР“

*Introduction to Polymer  
Crystallization*

**Allan Sharples, B. Sc., Ph. D.**

Arthur D. Little Research Institute,  
Inveresk, Midlothian, Scotland

LONDON, EDWARD ARNOLD (PUBLISHERS) LTD  
1936

А. ШАРПЛЕЗ

*Кристаллизация  
полимеров*

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

КАНД. ХИМ. НАУК А. Б. ЗЕЗИНА И В. М. ГУРЕВИЧА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

КАНД. ХИМ. НАУК Н. Ф. БАКЕЕВА

Издательство „МИР“

Москва, 1968

*Книга знакомит с современным состоянием учения о структуре и морфологии кристаллических полимеров — наиболее технически важных классов полимерных веществ. Исследования структуры кристаллических полимеров и возможность управления процессами кристаллизации представляют большой интерес не только для понимания свойств полимерного состояния вещества, но и с точки зрения технического использования полимерных материалов, придания им комплекса необходимых свойств.*

*Книга написана простым языком, изобилует наглядными примерами. Ее следует рекомендовать в качестве учебного пособия студентам и аспирантам, специализирующимся в области полимерных материалов. Книга интересна также для инженеров и научных работников, желающих ознакомиться в общих чертах с современным состоянием этой бурно развивающейся области.*

РЕДАКЦИЯ ЛИТЕРАТУРЫ ПО ХИМИИ

## *Предисловие*

Последние годы характеризуются интенсивными исследованиями структуры высокомолекулярных соединений. Одной из причин, обусловившей внимание исследователей к этой области, является открытие монокристаллов, обнаруженных при кристаллизации полимеров из растворов. Изучение особенностей строения монокристаллов наряду с исследованием структуры в блоках заставило отказаться от старых представлений кристаллических полимеров в виде бахромчатых мицелл. На смену этим представлениям была выдвинута модель дефектного кристалла. Согласно этой модели и в соответствии с экспериментальными данными, в полимерах при кристаллизации возникают хорошо развитые индивидуальные кристаллические образования в виде фибрилл, сферолитов, пластинчатых монокристаллов и т. п., причем размеры их намного превышают размеры макромолекул. Следующим важным этапом было установление влияния надмолекулярной организации на физикохимические свойства кристаллических полимерных материалов. Это в свою очередь заставило детально исследовать процессы развития кристаллических структур и привело к разработке методов и путей регулирования надмолекулярной структуры.

Несмотря на большие успехи в этой области исследований, полученная информация, к сожалению, содержится в основном только в виде многочисленных оригинальных публикаций. Имеющаяся на русском языке одна монография (Манделькерн Л., Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», М.—Л., 1965) и отдельные обзоры отечественных и зарубежных авторов не охватывают всех аспектов этой проблемы. Такое положение, безусловно, создает определенные

трудности для специалистов, желающих более детально познакомиться с данной областью науки о полимерах, и особенно для студентов старших курсов, изучающих физическую химию полимеров.

Предлагаемая книга А. Шарплеза в определенной степени восполняет этот пробел. В книге наряду с рассмотрением особенностей кинетики кристаллизации полимеров освещены также и проблемы морфологии кристаллических полимеров, связи морфологии со свойствами, факторы, влияющие на структуру и кинетику кристаллизации полимеров, и некоторые методические вопросы. Несмотря на конспективность изложения многих затронутых проблем и в ряде случаев субъективную точку зрения автора по излагаемым вопросам (по этому поводу мы сочли необходимым сделать соответствующие примечания), можно надеяться, что книга А. Шарплеза окажется полезной для желающих ознакомиться с важной и быстро развивающейся областью науки — структурой полимеров.

*Н. Бакеев*

## *Предисловие к английскому изданию*

Свойства пластических материалов определяются в первую очередь их физической структурой, т. е. расположением молекул этих материалов в твердом состоянии. Сразу же после того как в начале 20-х годов этого столетия было установлено, что молекулы полимеров представляют собой ковалентно связанные цепи высокого молекулярного веса, стало понятным, что их структура не только сложна, но и качественно отличается от структуры низкомолекулярных тел. Мицеллярная концепция вскоре уступила место концепции бахромчатых мицелл. Открытие ламеллярных монокристаллов, построенных из складчатых цепей, в свою очередь привело к пересмотру существовавших взглядов. Описанию морфологии полимеров в свете современных представлений посвящено много хороших обзоров. Однако кристаллизация высокомолекулярных соединений — процесс, приводящий к возникновению упорядоченного расположения цепей, — освещен гораздо менее полно. Важное значение этого процесса определяется его непосредственной связью со структурой и, следовательно, свойствами материала. Данная книга представляет собой вводный обзор современных представлений в этой быстро развивающейся области науки о полимерах. По уровню изложения книга вполне доступна исследователям, работающим в смежных областях, и не требует широкого использования дополнительной литературы. В связи с этим в книгу введены главы, посвященные морфологии и плавлению

полимерных веществ. Можно надеяться, что настоящий обзор будет служить также учебным пособием для студентов, изучающих предмет «Свойства материалов». Большая часть иллюстративного материала заимствована из различных научных журналов, и я очень признателен авторам и издателям за разрешение воспроизвести их здесь. Соответствующие ссылки на литературные источники приведены в подписях к рисункам с тем, чтобы желающие могли использовать оригинальный материал. Кроме того, обзорные статьи и монографии, носящие более общий характер, приведены в конце некоторых глав.

*Аллан Шарплез*

Инвереск, Мидлотлан,  
1966 г.

## 1. Введение

Материалы в современном смысле слова — это вещества, физические свойства которых представляют практический интерес. Например, стекло обладает необходимыми оптическими свойствами, что обусловлено гладкой поверхностью и отсутствием в стекле кристаллических областей; германий и кремний характерны электрическими свойствами, которые можно контролировать, вводя в эти вещества соответствующие примеси; у металлов ценны оптические, электрические и механические свойства, что позволяет использовать их для множества различных целей.

Наряду со стеклами, полупроводниками, металлами и керамикой — известными традиционными материалами имеется другой особый класс материалов — полимеры. Однако поведение и свойства полимеров изменяются настолько широко, что становится неизбежным дальнейшее разделение, которое часто проводится подсознательно. Так, стекло, о котором говорилось выше, в действительности есть не что иное, как полимер; каучуки и пластики тоже полимеры, но обладают настолько различными свойствами, что составляют основу для совершенно различных производств. В качестве примеров, иллюстрирующих возможные вариации свойств материалов этой группы, можно привести алмаз и графит, имеющие электропроводность  $10^{-14}$  и  $10^{+4}$   $ом^{-1} \cdot см^{-1}$  соответственно, а также двуокись кремния и кремнийорганические каучуки, имеющие модуль Юнга  $10^{12}$  и  $10^7$   $дин/см^2$  соответственно.

В этой книге будет рассмотрена главным образом группа полимеров, типичным представителем которой является полиэтилен; основной характеристикой этих полимеров служит их «гибкость». Если говорить более точно, то гибкость отражает способность полимера

выдерживать без разрушения большие деформации (более 5%, а иногда значительно выше) и впоследствии восстановить свою первоначальную форму и размеры. Материалы, состоящие из малых молекул, при приложении достаточных напряжений, конечно, тоже можно деформировать довольно сильно. В этом случае процесс состоит в скольжении атомов или молекул относительно друг друга, в результате чего они занимают новые положения, однако соотношение между

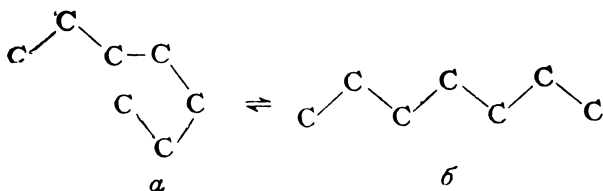


Рис. 1. Две конформации цепи углеродных атомов: переход из конформации *а* в конформацию *б* при приложении силового поля осуществляется путем вращения звеньев цепи относительно углерод-углеродных связей. При снятии силового поля осуществляется обратный переход, так как конформация *а* менее вероятна по сравнению с конформацией *б*.

силами, действующими на частицы, и расстояниями между ними таково, что самопроизвольное протекание обратного процесса становится невозможным, как только деформация превысит приблизительно 0,1%. Таким образом, у неполимерных материалов отсутствует такое свойство, как эластичность.

Если химические связи, соединяющие мономерные звенья в макромолекуле, образуют линейную цепь, как это показано на рис. 1, *а*, на котором изображена цепочка атомов углерода, то растяжение такой молекулы может быть достигнуто просто за счет поворотов участков цепи относительно углерод-углеродных связей. Таким образом, в приведенном примере вытянутую форму цепи, представленную на рис. 1, *б*, можно реализовать путем наложения механического поля, причем вытягивание молекулы происходит без какого-то ни было искажения длин химических связей и валент-

ных углов. Свернутая конформация (рис. 1, *a*) является одной из наиболее вероятных конформаций, чем вытянутая конформация (рис. 1, *б*). Отсюда следует, что сразу после снятия напряжения, растягивающего полимерную цепь, может произойти самопроизвольный переход из состояния *б* в состояние *a*, так как этот процесс сопровождается благоприятным изменением энтропии (энтропия возрастает).

Эти соображения положены в основу теории высокоэластичности каучукоподобных материалов и вполне удовлетворительно объясняют способность таких веществ претерпевать обратимое растяжение вплоть до 1000%. Однако каучуки составляют только одну группу полимерных материалов и во многих случаях их способность сопротивляться различным деформациям (т. е. их модули) слишком мала, по крайней мере на два порядка ниже, чем это необходимо. Наличие кристаллических областей, возникающих в полимере в том случае, когда между макромолекулами осуществляются сильные кооперативные взаимодействия, приводит к возрастанию механического модуля, и в то же время полимер все еще сохраняет способность претерпевать обратимые деформации, достигающие примерно 5%. Этого вполне достаточно, если полимер, например, находит применение в текстильной промышленности, поскольку волокна и ткани из такого полимера практически не мнутся. Эффект придания жесткости полимеру, обусловленный появлением в нем кристаллических областей, выражен очень ярко. Это видно из сравнения слабо сшитого натурального каучука и полиэтилена, который в какой-то степени сходен с первым по химическому строению, но обычно более чем на 50% кристалличесок. Оказывается, что модули этих веществ различаются более чем в тысячу раз (модуль полиэтилена выше).

Таким образом, изучение процессов кристаллизации полимеров приобретает исключительную важность. Процесс кристаллизации может протекать различным образом, и в зависимости от условий кристаллизации получаются различные конечные продукты. Для того чтобы направленно контролировать этот процесс,

нужно достаточно глубоко знать закономерности кристаллизации. Это дает возможность получения материалов с заданными свойствами путем осуществления соответствующего контроля над процессом кристаллизации. Кристаллизационные процессы достаточно подробно исследованы для низкомолекулярных веществ, но, как будет показано ниже, при кристаллизации полимеров возникают особые проблемы. Это связано с тем, что морфологические формы кристаллических структур могут проявляться на различных уровнях, от хорошо видимых образований до субмолекулярных частиц. Кроме того, в кристаллических полимерах часто имеется значительная доля аморфного компонента, обладающего эластическими свойствами, о которых говорилось выше. Субмолекулярные частицы такого аморфного компонента и кристаллического вещества образуют смесь, в результате чего создается сложная структура, присущая только полимерам.

Существует обширная группа полимерных веществ, способных кристаллизоваться. К ней относятся полиолефины, полиэферы, полиамиды, поликарбонаты, полиолефиноксиды, целлюлоза, белки, стекло и каучук (последний кристаллизуется при достаточно низких температурах). Единственную большую группу полимеров, не способных кристаллизоваться, образуют сильно сшитые термореактивные смолы, к числу которых принадлежит, например, фенолформальдегидная смола\*.

---

\* Указанное перечисление классов полимерных веществ по их способности к кристаллизации следует признать не совсем точным. Существует несколько условий, соблюдение которых оказывается обязательным для того, чтобы полимеры были способны кристаллизоваться. Одно из основных условий связано с длинноцепочечной природой макромолекул. Дело в том, что при кристаллизации полимеров в узлы кристаллической решетки входят отдельные звенья или группы идентичных атомов, соединенные друг с другом химическими связями. Поэтому для образования совершенной кристаллической решетки необходимо, чтобы звенья были регулярно связаны в пределах полимерной цепи. Любое нарушение регулярности (разветвления, стереохимическая нерегулярность — атактические структуры, присоединение мономерных звеньев по типу «голова к хвосту», «голова к голове», наличие *цис*- и *транс*-изомеров в диеновых полимерах, отсут-

Однако и среди этой очень большой группы кристаллизующихся веществ их поведение часто в меньшей степени определяется химическим строением, чем упорядоченным расположением молекул. Предметом

стивие регулярности в чередовании звеньев в макромолекулах сополимеров и т. п.) понижает склонность полимеров к кристаллизации, и при определенном содержании нарушений в структуре макромолекул они вообще оказываются неспособными кристаллизоваться. Так, например, типичный полиолефин — атактический полипропилен не кристаллизуется, а изотактический полипропилен — хорошо кристаллизующийся полимер. Аналогично ведут себя и каучуки: регулярные каучуки (например, 1,4-*цис*-полиизопрен) кристаллизуются, в то время как каучуки с нерегулярным строением не способны кристаллизоваться и т. д. Поэтому первым необходимым условием является регулярность строения цепей, т. е. наличие линейной последовательности регулярно связанных звеньев в цепи главной валентности.

Однако это условие является необходимым, но недостаточным. Второе условие связано с необходимостью создания определенной плотности упаковки при кристаллизации. Это условие оказывается обязательным как для низкомолекулярных, так и для полимерных веществ. Процесс кристаллизации представляет собой самопроизвольный процесс, и изменение изобарно-изотермического потенциала может быть записано в виде известного соотношения

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

При этом процесс кристаллизации относится к числу самопроизвольных процессов, идущих с уменьшением энтропии. Следовательно, для того чтобы процесс кристаллизации мог осуществиться ( $\Delta G < 0$ ), необходимо, чтобы  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ . Изменение энтальпии при переходе жидкость — кристалл происходит в результате образования кооперативных межмолекулярных связей. Естественно, что изменение  $\Delta H$  будет тем больше, чем более плотная упаковка возникает в результате кристаллизации. Если молекулы имеют несимметричную форму и объемные заместители, то может оказаться, что условие  $|\Delta H| > |T\Delta S|$  не будет выполняться и процесс кристаллизации будет невозможен. Действительно, в ряду поли- $\alpha$ -олефинов, например, полимеры с числом углеродных атомов в боковой группе более 5 не способны к кристаллизации даже при наличии регулярной структуры.

Наконец, существует еще одно условие, которое может, по видимому, иметь принципиальное значение для жесткоцепных полимеров. Очевидно, что для осуществления кристаллизации макромолекулы должны обладать определенной подвижностью. Поэтому кристаллизация может протекать только в определенном интервале температур, а именно выше температуры стеклования и ниже температур плавления. Однако существует группа жесткоцепных полимеров, у которых температура стеклования нахо-

этой книги является рассмотрение путей и способов осуществления такого упорядочения, а также факторов, влияющих на протекание соответствующих процессов.

дится выше температуры химического разложения. Типичным примером может служить целлюлоза (Каргин В. А., Козлов П. В., Ван Най-чан, ДАН СССР, 130, 356, 1960). По этой причине, как было показано в работах советских авторов, целлюлоза всегда находится в аморфном состоянии (Каргин В. А., Лейпунская Д. И., ЖФХ, 14, 312, 1940; 15, 1011, 1941; Каргин В. А., Михайлов Н. В., ЖФХ, 14, 195, 1940; Каргин В. А., Козлов П. В., Кинофотохимпром, №4, 40, 1940; Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960). Введение в полимеры низкомолекулярных жидкостей снижает, как известно, температуру стеклования, создавая условия для кристаллизации полимера из двухкомпонентных систем при температурах более низких, чем температура стеклования чистого полимера. Но и таким способом до сих пор не удалось осуществить кристаллизацию целлюлозы. Одной из возможных причин может являться то обстоятельство, что растворение целлюлозы носит, по-видимому, скорее химический характер, нежели физический, и при выделении твердой полимерной фазы из раствора скорость кристаллизации оказывается ниже скорости нарастания  $T_{ст}$  (при обогащении фазы полимером). Поэтому в случае целлюлозы автор повторяет распространенную ошибку, принимая высокоупорядоченное полимерное стекло за микрокристаллическое тело. — *Прим. ред.*

## 2. Морфология

Исследование процессов кристаллизации заключается в изучении путей и способов образования кристаллических структур, например из расплава полимера при понижении температуры расплава ниже температуры плавления полимера. Основное внимание при этом уделяют механизму переупаковки молекул в переохлажденной жидкости и образованию в результате этого более упорядоченного твердого кристаллического состояния. Кроме того, поскольку представляет интерес характер изменений, происходящих при переходе из одного состояния в другое, то среди методов исследования кристаллизационных процессов значительное место занимают кинетические исследования. С другой стороны, морфология связана с природой конечного состояния, которое достигается после завершения процесса кристаллизации. И хотя подробное рассмотрение множества различных морфологических типов кристаллических структур, обнаруженных в полимерах, не является главной задачей настоящей книги, все же прежде, чем перейти к рассмотрению механизма кристаллизации, следует иметь некоторые сведения о структуре полимеров в твердом состоянии.

При охлаждении расплавов низкомолекулярных веществ достигается стеклообразное или кристаллическое состояние. При переходе из жидкого состояния в стеклообразное молекулы теряют подвижность и их положения фиксируются. В процессе кристаллизации молекулы также теряют трансляционные степени свободы, однако помимо этого в новом состоянии они расположены гораздо более упорядоченно, чем в исходной жидкости, и, как правило, более плотно упа-

кованы. В результате этого процесс кристаллизации сопровождается изменением объема, при образовании же стеклообразного состояния этого не происходит. Однако в обоих случаях наблюдается уменьшение коэффициента объемного расширения, что обусловлено потерей молекулами ряда степеней свободы. Повышение температуры сопровождается протеканием обратных процессов, это схематически показано на рис. 2.

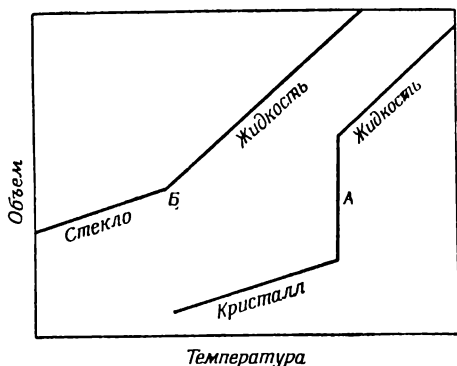


Рис. 2. Зависимость объема от температуры для кристаллов и жидкостей низкомолекулярных веществ.

А — переход первого рода; плавление или кристаллизация; Б — переход второго рода, или температура стеклования.

Некоторые полимеры, такие, как атактический полиметилметакрилат и полистирол, при охлаждении переходят только в стеклообразное состояние. Однако значительное число полимеров, включая полиэтилен, полипропилен, найлон-6,6 и терилен, способны кристаллизоваться, хотя образующиеся кристаллические структуры во многом отличаются от кристаллических структур, свойственных низкомолекулярным веществам. В последнем случае процесс кристаллизации в действительности проходит до конца. Другими словами, несмотря на большое число зародышей кристаллизации в кристаллизующейся массе, образующиеся

кристаллические структуры сами по себе полностью кристалличны и продолжают разрастаться во все стороны вплоть до столкновения с соседними растущими кристаллами. Таким образом, кристаллы отделены друг от друга границами раздела, и хотя эти границы на самом деле являются дефектами кристаллической структуры, в настоящем изложении мы будем считать, что такие вещества в массе полностью кристалличны. Однако в полимерах такая ситуация

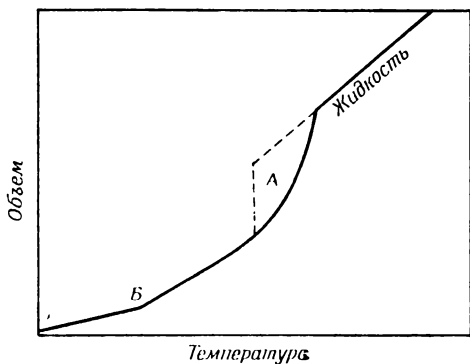


Рис. 3. Зависимость объема от температуры для полукристаллического полимера.

А — переход первого рода; Б — переход второго рода, или температура стеклования. Сплошная линия изображает процесс плавления; пунктирная линия соответствует охлаждению и, следовательно, процессу кристаллизации.

не реализуется, поскольку в растущих кристаллических структурах все еще сохраняется значительная доля неупорядоченных структур, характерных для жидкого состояния. Одно из следствий этого факта можно проиллюстрировать рис. 3. Из этого рисунка видно, что отвержденный полимер способен претерпевать переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое, что само по себе указывает на присутствие в полимере компонента, имеющего структуру, подобную жидкости, или аморфного компонента. Со-

держание аморфного компонента в полукристаллических полимерах существенно зависит от химического строения полимерной цепи, а также от условий кристаллизации; в основном содержание аморфной части колеблется в пределах 20—80% от общей массы полимера. Вторая отличительная особенность кристаллических полимеров связана с наличием широкого температурного интервала плавления, в ряде случаев этот интервал может составлять приблизительно  $100^\circ$  (рис. 3). Плавление кристаллов низкомолекулярных веществ осуществляется исключительно резко (рис. 2). Понижение температуры плавления кристаллов данного типа может быть следствием уменьшения их размеров, что сопровождается возрастанием величины отношения поверхности кристалла к его объему. Полагают, что этим можно объяснить наблюдаемый в полимерах температурный интервал плавления. Из величины этого интервала можно сделать вывод, что некоторые кристаллики должны быть исключительно малы и иметь размеры порядка  $100 \text{ \AA}$ . В-третьих, в случае низкомолекулярных веществ можно фактически избежать переохлаждения расплава, в полимерах же всегда кривые плавления и охлаждения образуют петлю гистерезиса (рис. 3).

Наконец, следует отметить, что в кристаллических полимерах существуют структурные образования различных типов, причем в пределах каждого типа кристаллов имеется распределение их по размерам. Часто невозможно провести четкой границы между различными типами структур, но тем не менее ниже в этой главе предлагается рассмотреть их насколько возможно по отдельности. В связи с этим необходимо кратко остановиться на характеристике методов, позволяющих различать морфологические типы структур, однако детальное описание экспериментальных методов будет дано в следующей главе.

### КРИСТАЛЛИТЫ

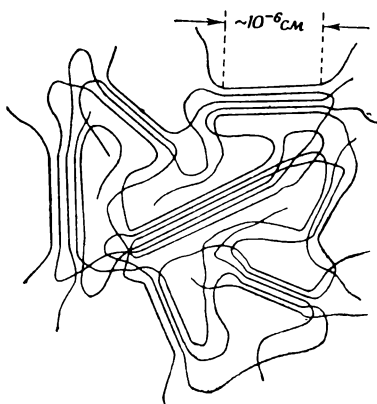
При исследовании в оптическом микроскопе полимера, закристаллизованного из расплава, например полиэтилена, не удается обнаружить хорошо образо-

ванных граней кристаллов, характерных для низкомолекулярных кристаллических веществ, таких, как бензойная кислота. Однако относительно резкие рентгенограммы свидетельствуют о наличии в кристаллических полимерах упорядоченных областей. Такие рентгенограммы напоминают порошковые рентгенограммы, типичные для низкомолекулярных твердых тел, состоящих из микрокристаллов. Поскольку размеры полимерных кристаллов лежат вне пределов разрешающей способности оптического микроскопа, их размеры должны быть менее  $10^{-4}$  см. И, действительно, результаты подробного исследования уширения рентгеновских дифракционных колец указывают на то, что размеры этих кристаллов, вероятно, лежат в пределах  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  см. Ранее исследователи, пытаясь связать исключительно малые размеры кристаллов с известным цепным строением полимерных молекул, предполагали, что несколько сотен молекул, имеющих одни и те же размеры, могут агрегировать и образовывать мицеллы малой длины, что отдельные мицеллы удерживаются вместе при помощи вторичных сил и что таким образом создается макроскопическая твердая структура. Однако после того, как было обнаружено, что в некоторых случаях, например в целлюлозе, длина макромолекулы может быть на два порядка больше длины мицеллы, несостоятельность таких представлений стала очевидной. В самом деле, теперь хорошо известно, что размеры кристаллитов не зависят от молекулярного веса полимера после того, как он превысит сравнительно малую величину.

Для того чтобы привести в соответствие известные факты, в 30-х годах нашего столетия было выдвинуто представление о бахромчатых мицеллах. В соответствии с этой концепцией макромолекула может проходить через несколько кристаллических областей. Теперь известно, что такая картина очень сильно упрощена; тем не менее мы рассмотрим эту концепцию частично из-за ее исторического значения, а также в связи с тем, что с ее помощью можно довольно

просто проиллюстрировать некоторые особенности структуры полимеров (рис. 4).

Первая проблема, о которой кратко упоминалось выше, связана с тем, что области с упорядоченной



Р и с. 4. Структура бахромчатой мицеллы для полукристаллических полимеров. Показаны макромолекулярные цепи, последовательно проходящие через аморфные и кристаллические области.

структурой не являются независимыми отдельными образованиями в противоположность низкомолекулярным кристаллическим веществам. В последнем случае действие механических сил или введение инертной жидкости, проникающей в полукристаллическое образование, стремится разрушить твердое тело на отдельные составляющие его кристаллы. Это обусловлено тем, что отдельные кристаллы удерживаются друг с другом вторичными силами. В полукристаллических полимерах такого разделения не происходит, поскольку кристаллические области соединены друг с другом сегментами цепных молекул, состоящими из атомов, связанных первичными химическими связями. Отсюда видно, что в данном случае не совсем правомочно пользоваться терминами «кристалл» и «мицелла»; поэтому далее в данной монографии эти упорядоченные области, специфичные для структуры полукристаллических полимеров, будут называться *кристаллитами*.

Следующая особенность, связанная с представлениями о структуре бахромчатых мицелл, приведенной на рис. 4, заключается в том, что аморфную фазу считают непрерывной. Эта концепция была развита такими исследователями, как Абиц, Генгрос и Герман, Краткий и Марк, Гесс и Киссиг, а также Германс. Хотя каждый из этих авторов внес свои изменения в детали концепции, все они рассматривали аморфную фазу непрерывной и считали, что она играет роль матрицы, в которую погружены кристаллиты. Однако часто представления о строении кристаллических полимеров базируются на предположении, промежуточном между двумя экстремальными вариантами — один из которых связан с концепцией бахромчатых мицелл, а другой с понятием очень дефектного монокристалла. В настоящее время монокристаллы полимеров, образующиеся при кристаллизации полимера из разбавленного раствора, привлекают большой интерес. Это связано с возрождением представлений о том, что кристаллические полимеры целесообразнее рассматривать состоящими из дефектных монокристаллов. Монокристаллы будут рассмотрены ниже. Имеющиеся факты не достаточно очевидны, чтобы можно было считать такие представления единственно правильными. Следует отметить, что существует много особенностей поведения полимеров, которые проще объяснить в терминах непрерывной аморфной матрицы. К этим особенностям относятся большие и в значительной степени обратимые деформации, которые могут претерпевать такие полимеры, как полиэтилен; заметное, но ограниченное набухание в соответствующих жидкостях; высокая диффузионная способность таких жидкостей в кристаллических полимерах, а также слишком сильное влияние этих жидкостей на механические модули.

Кроме того, существуют химические вещества, которые способны проникать в аморфные области и разрушать первичные связи в сегментах цепей, находящихся в этих областях (при этом кристаллические области не затрагиваются). Эти вещества можно использовать для извлечения кристаллитов из аморф-

ной матрицы и последующего изучения их в электронном микроскопе. Этот метод в течение многих лет успешно применяется для изучения целлюлозы. В этом случае исключительно специфичным действием обладают водные растворы кислот, при помощи которых вымывают аморфный компонент. Позднее в работах Палмера и сотр. было показано, что для определения структуры синтетических полимеров, таких, как полиэтилен, также можно подобрать подходящие реагенты. Выделенные кристаллические фрагменты имеют очень большое сходство с исходными кристаллитами, хотя между ними должно быть небольшое, но существенное различие. Это различие обусловлено тем, что при удалении сегментов цепей из аморфной части снимаются напряжения, которые действовали на кристаллиты в матрице.

Длина отдельных частиц, выделенных указанным выше способом из целлюлозы, изменяется в зависимости от природы образца. Однако самыми типичными данными считают результаты, полученные Рэнби при исследовании древесных волокон, который показал, что длина частиц составляет 460 Å, а ширина 73 Å. Эти размеры очень хорошо соответствуют величинам кристаллитов в исходной ненарушенной структуре; размеры кристаллитов целлюлозы были определены Генгстенбергом и Марком по уширению рефлексов на рентгенограммах. Дополнительные сведения о расположении молекул целлюлозы в таких частицах удалось получить, используя метод микродифракции электронов от отдельных частиц. Оказалось, что макромолекулярные цепи располагаются в направлении большей оси частицы. Отсюда, зная ширину частицы — 73 Å, можно рассчитать, что в отдельном таком пучке, являющемся составной частью кристаллита, содержится приблизительно 100—150 отрезков цепей. Для проверки таких представлений можно растворить кристаллические частицы в соответствующем растворителе и затем сравнить длину молекул в таком растворе, которую оценивают осмометрическим методом или методом рассеяния света, с длиной частиц, рассчитанной по данным электрон-

ной микроскопии. Это было выполнено Рэнби для описанной выше системы. Длина частиц, как уже указывалось, 460 Å, а степень полимеризации отрезков цепей в растворе, определенная вискозиметрически, составляет 94. Поскольку каждое мономерное звено имеет длину 5,15 Å, длина макромолекулы 484 Å, что находится в хорошем соответствии с указанной выше длиной частиц (460 Å).

Такого рода исследования с синтетическими полимерами начали проводить совсем недавно, но, вероятно, они будут интенсивно развиваться. Пока результаты, полученные Палмером и сотр., говорят о том, что фрагменты полиэтилена, выделенные после селективного разрушения образцов, имеют гораздо большие размеры, чем фрагменты целлюлозы; толщина их составляет 200—300 Å, а в продольном и поперечном направлении они достигают приблизительно  $10^4$  Å. Важным отличием полиэтилена от целлюлозы является то, что направление макромолекул полиэтилена совпадает с малой осью частиц. Этот факт, а также появление пластинчатых фрагментов позволяют предположить, что образующиеся частицы подобны пластинкам монокристаллов, растущих из растворов. И, наконец, следует отметить, что в кристаллитах полиэтилена имеются дефекты. Таким образом, всю аморфную часть исходного образца можно разделить на два компонента: один из компонентов обусловлен наличием неупорядоченной и, вероятно, непрерывной матрицы, в которой находятся кристаллиты, а другой — наличием дефектов внутри самих кристаллитов.

### АМОΡФНЫЕ ОБЛАСТИ \*

Считают, что в простой структуре, образованной бахромчатыми мицеллами (рис. 3), имеются два компонента: кристаллиты и аморфные области. Последние не представляют собой морфологических еди-

---

\* Обсуждаемые в настоящей главе и в других разделах книги вопросы, связанные с природой и ролью аморфного компонента в кристаллических полимерах, до сих пор остаются дис-

ниц в общепринятом смысле, но, поскольку аморфные области являются дополнительными к кристаллическим областям, а также в значительной мере определяют поведение полукристаллических полимеров, свойства этих областей будут кратко рассмотрены.

На рис. 3 показано, что аморфные области в полимерах могут претерпевать при охлаждении переход типа жидкость — стекло. Для полностью аморфного полимера, такого, как полиметилметакрилат, это соответствует переходу от вязкого, но еще текучего со-

---

кусионными и экспериментально однозначно невыясненными. Речь идет не об аморфных областях, возникающих в кристаллических полимерах в результате, например, присутствия в материале некристаллизующихся примесей (нерегулярных цепей) или в переохлажденном полимере. Такие аморфные области молекулярно не связаны с кристаллами и могут быть относительно легко механически отделены от кристаллической фазы. Речь идет о неупорядоченных или плохо упорядоченных областях, которые не удается так просто отделить от кристаллической фазы. Автор склонен рассматривать их как непрерывную аморфную матрицу, играющую существенное значение в определении таких важных свойств полимера, как, например, механические свойства. По существу позиция автора совпадает с представлениями, основанными на модели бахромчатых мицелл. Однако в свете последних экспериментальных данных более правдоподобным следует считать модель кристаллического полимера в виде дефектного кристалла. Концепция дефектного кристалла подтверждается возможностью механического разделения отдельных кристаллических структур при применении щадящих агентов (например, дифференциальное растворение с выделением отдельных сферолитов и ламелл). С другой стороны, изучение механических свойств кристаллических полимеров, в том числе их способности к большим деформациям, проведенное как для микрокристаллических образцов, так и для полимерных монокристаллов, указывает на то, что эти особенности целиком обусловлены кристаллическим состоянием материала (Каргин В. А., Андрианова Г. П., Кардаш Г. Г., *Высокомолекулярные соед.*, 2, 267, 1967; Higai N., Kiso H., Yaski T., *J. Polymer Sci.*, 61, 171, 1962). Высокая дефектность кристаллических полимеров по сравнению с кристаллами низкомолекулярных веществ обусловлена, с одной стороны, особенностями строения полимерных кристаллов (т. е. наличием складчатой конформации и вследствие этого появлением дефектов в местах изгибов макромолекул), а с другой стороны, наличием разнообразных нарушений в регулярности строения цепей, которые разупорядочивают кристаллическую решетку, образуя системы типа «насильственных» твердых растворов внедрения. — *Прим. ред.*

стояния к состоянию, все свойства которого типичны для стекол, например высокие модули и низкие разрывные удлинения. Однако если в аморфном компоненте диспергирован кристаллический, как в полукристаллических полимерах, то эффект изменения механических свойств при переходе через температуру стеклования несколько ниже; и независимо от того, находится полимер выше или ниже этой температуры, его поведение сильно напоминает поведение умеренно сшитых каучуков. Эта аналогия вполне разумна, так как цепи, находящиеся в аморфных областях, можно считать сшитыми кристаллитами.

Прежде чем переходить к дальнейшему изложению, рассмотрим типичные величины модулей и разрывных удлинений для различных полимеров, данные о которых приведены в табл. 1. Из этих данных

Таблица 1

**Типичные значения модулей и разрывных удлинений для полимеров, находящихся в различных состояниях**

Материал	Модуль, $г/см^2$		Разрывное удлинение, %	
	выше $T_{ст}$	ниже $T_{ст}$	выше $T_{ст}$	ниже $T_{ст}$
Слабо сшитый аморфный полимер	$10^4$	$10^8$	1000	2
Полукристаллический полимер	$10^6$	$10^7$	$> 10$	$< 5$

видно, что механические свойства полукристаллического полимера являются промежуточными между свойствами полностью аморфного полимера в двух экстремальных состояниях. Цифры, приведенные в таблице, подтверждают также выдвинутое выше утверждение, что при переходе полукристаллических полимеров через температуру стеклования их свойства меняются сравнительно мало. Это же подтверждается и в обыденной практике, например, тем, что терилен

при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии, а температура стеклования полиэтилена, обладающего при комнатной температуре аналогичными свойствами, на  $130^\circ$  ниже комнатной.

Во введении указывалось, что специфической особенностью полимерных материалов является их способность претерпевать большие обратимые деформации. Это свойство наиболее ярко проявляется у каучуков (деформации  $>1000\%$ ), которые при температуре выше температуры стеклования представляют собой слабо сшитые полимеры. Это полезное свойство до некоторой степени сохраняется и у полукристаллических полимеров. В каучуках при температурах выше температуры стеклования меж- и внутримолекулярные взаимодействия слабы; так что их растяжение легко осуществить, и последующее возвращение в исходное состояние происходит без затруднений. В полукристаллических полимерах в кристаллических областях между молекулами осуществляются кооперативные взаимодействия, удерживающие сегменты друг с другом в строгом порядке, и существенную роль при деформации таких полимеров играют межмолекулярные взаимодействия в менее упорядоченных областях. При температурах выше температуры стеклования влияние этих сил настолько заметно ослабляется, что становится возможным вращение относительно связей между мономерными звеньями. Таким образом, выполняются требования, необходимые для проявления высокой эластичности (рис. 1). Межмолекулярные силы вызывают вязкое сопротивление, которое затрудняет протекание обратных процессов. Так, при относительных деформациях более нескольких процентов обратные процессы редко протекают до конца, хотя степень обратимости деформационных процессов можно повысить путем ослабления межмолекулярных взаимодействий, нагревая образец или вводя в него низкомолекулярные вещества, в которых он набухает. При температурах ниже температуры стеклования вращение вокруг ординарных связей затрудняется и образец становится труднее де-

формировать, протекание обратных процессов также затрудняется.

В полностью аморфных полимерах эффект затруднения вращения звеньев цепи при температурах ниже температуры стеклования выражен гораздо более ярко; об этом свидетельствуют данные, приведенные в табл. 1. По-видимому, в процессах деформации основную роль играют взаимодействия *между* цепями, причем их значение настолько велико, что, изменив эти взаимодействия, можно сообщить материалу свойства, характерные для сильно сшитых смол (типа фенолформальдегидной смолы), которые разрушаются при сравнительно малых деформациях. Это легко показать на примере полоски каучука, охлажденного, например, жидким азотом до температуры заведомо ниже температуры стеклования. В этих условиях каучук при ударе легко раскалывается на мелкие куски подобно стеклу.

### СФЕРОЛИТЫ

Сферолиты представляют собой сферически симметричные двулучепреломляющие образования. Зарождение и рост сферолитов некоторых полимеров можно легко проследить, исследуя процесс кристаллизации в оптическом микроскопе. Например, если образец высокомолекулярного полиоксиэтилена нагреть до температуры  $\sim 100^\circ$  между двумя покровными стеклами и затем наблюдать за поведением такого образца в поляризационном микроскопе при малых увеличениях в процессе охлаждения его до комнатной температуры, то можно обнаружить и проследить развитие сферолитов в полимере. (Температура плавления полиоксиэтилена  $\sim 66^\circ$ , а кристаллизация обычно начинается при  $\sim 50^\circ$ .) Типичная микрофотография образца, полученная в процессе его кристаллизации, приведена на рис. 5. В настоящее время признано, что сферолиты — важный морфологический тип кристаллических структур полимеров. Тем более удивительно, что, несмотря на простоту наблюдения и обнаружения таких структур, никаких

детальных исследований сферолитов не приводилось вплоть до середины 40-х годов нашего столетия, т. е. в течение четверти века после открытия кристаллитов при помощи гораздо более сложного рентгенографического метода. В 1937 г. Штаудингер описал сферолитную структуру полиоксиэтилена, но только в 1945 г. было предпринято первое систематическое исследование сферолитных структур, когда Бани и

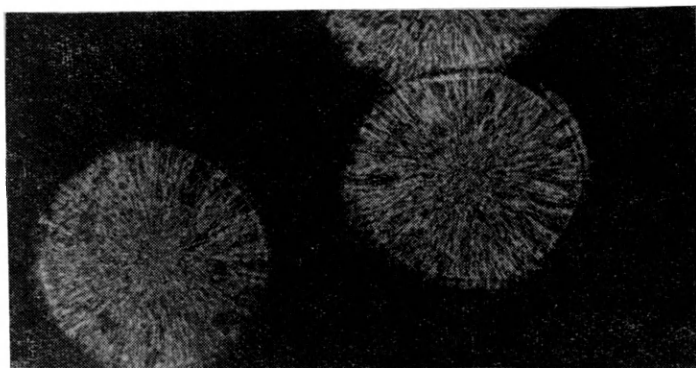


Рис. 5. Сферолиты полиоксиэтилена, выросшие из переохлажденного расплава. Каждый сферолит имеет в диаметре  $\sim 0,2$  мм.

Аллок подробно описали процесс развития сферолитов в полиэтилене. Следует, однако, отметить, что сферолиты в низкомолекулярных веществах были известны давно и эти структуры широко исследовали еще на рубеже двух столетий.

Отсутствие детальных исследований, по-видимому, можно объяснить тем, что, несмотря на широкую распространенность сферолитных структур в полукристаллических полимерах, они только в некоторых случаях достигают достаточно больших размеров, чтобы их можно было наблюдать в оптическом микроскопе. Если рассматривать тонкие срезы закристаллизованных в блоке полиэтилена, полиамидов и полиэфиров в поляризационном микроскопе, то часто не удается разрешить отдельные структуры, хотя в массе такие

образцы двулучепреломляют (рис. 6). Положение еще более осложняется тем, что если тонкие пленки полимера нагреть между двумя покровными стеклами до высокой температуры, то при охлаждении часто возникают хорошо образованные сферолиты, такие, как

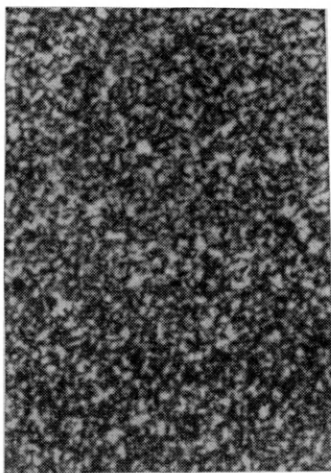


Рис. 6. Полиэтилен высокой плотности, расплавленный при температуре  $200^{\circ}$  и медленно закристаллизованный при  $129^{\circ}$ .  $\times 200$ .

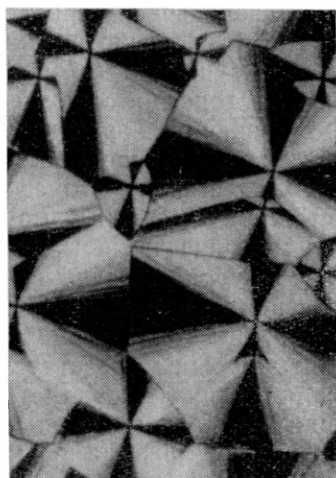


Рис. 7. Образец полиэтилена высокой плотности, использованный для получения предыдущей микрофотографии (рис. 6) и подвергнутый затем кратковременной обработке при температуре  $350^{\circ}$  с последующей быстрой кристаллизацией в тонкой пленке.  $\times 200$ .

показано на рис. 7. Вполне возможно, что возникновение таких сферолитов обусловлено особыми условиями обработки образцов, и, таким образом, их нельзя считать характерными для образцов, закристаллизованных в блоке. Поэтому прежде, чем делать какие-либо выводы на основании наблюдения тонких пленок, лучше сначала исследовать структуру участка большого образца. Многие из опубликованных в

литературе микрофотографий, особенно для сферолитов полиэтилена, относятся к образцам, изготовленным в виде тонких пленок, и поэтому такие структуры не отражают строения блочных образцов. Вполне разумно предположить, однако, что различия между рис. 6 и 7 просто отражают разницу в концентрации зародышей кристаллизации; последнее может быть обусловлено различными условиями препарирования образцов. Сферолиты, приведенные на рис. 7, имеют гораздо большие размеры, так как испытывают значительно меньшее влияние со стороны соседних растущих кристаллических образований.

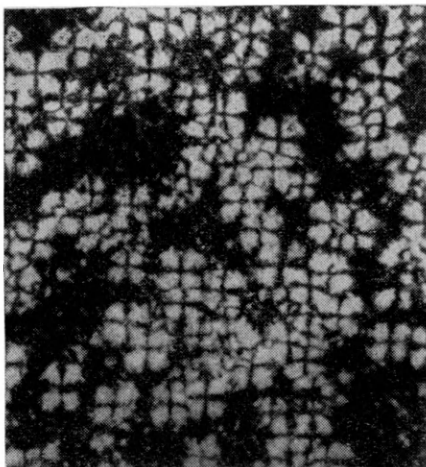
Существенно, что сферолит не является монокристаллом. Идеальный монокристалл можно расщепить на меньшие частицы, кристаллические грани которых закономерно связаны с гранями исходного кристалла. Очевидно, что это невозможно для сферически симметричных образований. Из этого следует, что сферолиты должны представлять собой агрегаты меньших кристалликов, которые в действительности являются рассмотренными выше кристаллитами. Размеры кристаллитов лежат в пределах  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  см, а размеры сферолитов существенно превышают эти величины. Судя по имеющимся в настоящее время данным, верхний предел размеров сферолитов 1 см, но, по-видимому, и эта величина может быть превышена. В принципе, для того чтобы этого добиться, нужно уменьшить концентрацию зародышей кристаллизации. Однако любые практические попытки такого рода неизбежно связаны с эмпирическим подходом, поскольку в настоящее время факторы, определяющие концентрацию зародышей, изучены недостаточно.

Что касается нижней границы размеров сферолитов, то, судя по данным электронной микроскопии, размеры сферолитов (диаметр) на начальной стадии их развития составляют  $10^{-4}$  см. Можно считать, что величина, немного меньшая этой, является нижним пределом размеров сферолитов, ибо трудно представить, чтобы при меньших размерах сохранились характерные особенности сферолитной структуры.

Почти все кристаллические полимеры, возможно за исключением целлюлозы и большинства ее производных, двулучепреломляют в нерастянутом состоянии. В некоторых случаях, например для полиоксипропилена и изотактических полипропилена и полистирола, в поляризованном свете наблюдаются легко различимые отдельные сферолиты, как показано на рис. 5. В других случаях, например для полиэтилена и полидекаметилентерефталата, часто можно видеть двулучепреломляющие гранулы, как изображено на рис. 6, особенно если приняты все предосторожности, чтобы избежать артефактов, связанных с наличием тонкой пленки. В более ранних работах это явилось источником заблуждений, т. е. полимеры первого типа называли сферолитными, а последнего — несферолитными. На самом деле более правильное считать, что полимеры, состоящие из двулучепреломляющих гранул, которые невозможно разрешить при помощи оптического микроскопа, построены из большого количества сферолитов меньших размеров. Практически в оптическом микроскопе можно различить частицы размером  $10^{-4}$  см и больше, но совершенно необоснованно считать, что если элементы кристаллической структуры становятся неразрешимыми для микроскопа, то их не должно быть вообще. Поэтому всякого рода воздействия, при помощи которых «несферолитный» полимер удастся превратить в сферолитный, вероятно, сводятся к понижению концентрации зародышей кристаллизации. В действительности в ряде образцов удается наблюдать постепенный переход от одних структур к другим, например области, состоящие из гранул, постепенно и непрерывно переходят в области, построенные из хорошо образованных сферолитов.

Осложняющим фактором является то, что некоторые структуры, которые ранее называли «сферолитными», в самом деле состоят из сферолитов, погруженных в массу гранул. Такую картину можно наблюдать в некоторых образцах полиэтилена высокого давления, типичная микрофотография такого образца приведена ниже (рис. 8). Результаты исследования процессов роста таких структур позволили

сделать вывод о том, что развитие сферолитов сопровождается более быстрым увеличением интенсивности их свечения в поляризационном микроскопе по сравнению с увеличением их размеров. Если мы имеем дело с ситуацией такого рода, то метод изучения кинетики кристаллизации, который будет рассмотрен далее в



Р и с. 8. Образец полиэтилена; видны сферолиты на фоне гранул. Образец полностью закристаллизован в изотермических условиях.  $\times 200$ .

применении к обычным процессам зародышеобразования и роста кристаллов, очевидно, неприменим.

Тот факт, что большинство полимеров построено из двулучепреломляющих структур, даже если их не всегда можно разрешить, сам по себе дает ценную информацию, ибо он указывает на наличие в полимере ориентированных областей вполне достаточных размеров, чтобы вызвать деполяризацию рассеянного света. Минимальные размеры таких областей немного меньше длины волны видимого света, т. е. порядка  $0,3 \cdot 10^{-4}$  см, а эта величина соответствует нижнему пределу размеров сферолитов.

Характерной особенностью структуры сферолитов является наличие фибриллярных субъединиц. В настоящее время определенно установлено, что развитие фибрилл является основным этапом роста сферолита,

причем фибриллы растут в радиальных направлениях от центрального зародыша. В структурах, образованных в процессе быстрого роста, таких, как показано на рис. 7, фибриллы обычно имеют субмикроскопические размеры и поэтому неразличимы в оптическом микроскопе. Однако в процессе медленного роста

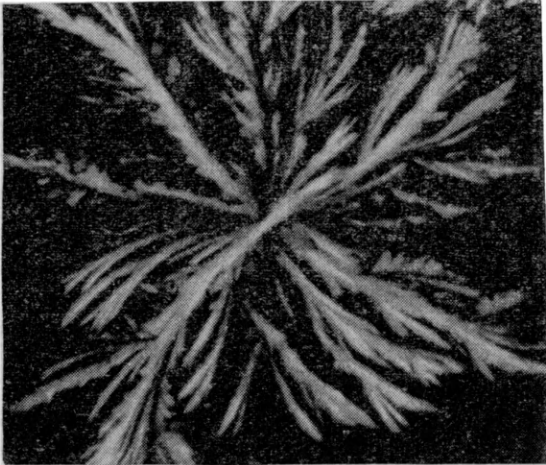


Рис. 9. Фибриллярная структура сферолита полипропилена.

структура сферолитов часто становится грубой, и при этом легко удается наблюдать фибриллярные элементы, подобные приведенным на рис. 9. Вполне возможно, что фибриллы, достигшие таких размеров, представляют собой агрегаты меньших по размерам фундаментальных микрофибрилл, причем именно внутри этих структурных элементов содержатся кристаллы. В высококристаллических образцах фибриллы, в сущности, сами могут являться кристаллитами, имеющими ожидаемую толщину и ширину, причем вдоль такой фибриллы распределены дефекты. В этом случае речь идет не о бусоподобных фибриллах, состоящих из кристаллитов малых размеров, чередующихся с аморфными областями подобных же размеров,

а о непрерывном, хотя и дефектном, монокристалле, который растет предпочтительно в одном направлении. Дефекты дают свой вклад в аморфную часть полимера, но наряду с ними в промежутках между фибриллами, а также на границах сферолитов находятся истинно аморфные области.

Важной особенностью роста фибрилл являются разветвления (рис. 9); такой рост фибрилл представляет собой способ заполнения пространства при развитии сферолитов. Угол между разветвлениями мал

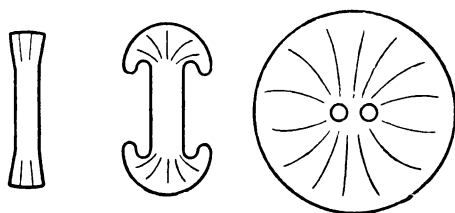


Рис. 10. Стадии развития сферолита в соответствии со схемой, предложенной Бренауэром.

и не имеет отношения к наличию кристаллографических осей. Поэтому, чтобы различить разветвления такого типа и разветвления, встречающиеся при росте дендритов, например льда, первые называют малоугловыми некристаллографическими разветвлениями. Разветвленные фибриллы в процессе роста часто закручиваются, а при быстром росте кристаллических структур это закручивание может осуществляться кооперативно, что приводит к периодическому изменению показателя преломления вдоль фибриллы и в конечном счете к появлению сложных кольцевых структур. В таких хорошо образованных кристаллических структурах угол между разветвлениями должен быть обязательно очень малым.

На ранних стадиях роста сферолиты, вероятно, развиваются из монокристалла и становятся поликристаллическими структурами вследствие образования разветвлений. Схематическое представление этого процесса дано Бренауэром, а соответствующие стадии роста сферолита приведены на рис. 10. Существенно, что развитие сферолита начинается из палочкообразного или пластинчатого элемента в зависимости от

формы зародыша монокристалла; отсюда вытекает, что геометрическая форма сферолита изменяется во времени в процессе его роста. Такие изменения, вероятно, должны отражаться на кинетике кристаллизации. Итак, для образцов полимера, различающихся только концентрацией зародышей (и, следовательно, конечными размерами образовавшихся кристаллических структур), ход процесса кристаллизации также может различаться, если при этом происходит превращение палочкообразных или пластинчатых кристалликов в сферолиты.

Если концентрация зародышей очень высока, рост сферолитов хотя в принципе и возможен, но практически никогда не происходит. Такой процесс, вероятно, протекает при кристаллизации целлюлозы и ее производных, когда, как будет показано ниже, развитие любых структур на уровне более высоком, чем кристаллиты, осуществляется через рост палочкообразных кристаллов. Отсутствие заметного двулучепреломления в нерастянутых образцах свидетельствует о том, что в таких веществах кристаллики имеют необычайно малые размеры.

И, наконец, следует указать еще на одну особенность строения сферолитов, значение которой станет более понятным в следующем разделе. Речь идет о том, что при использовании оптических методов определения ориентации цепных молекул в сферолите обнаруживается удивительный на первый взгляд факт — большие оси цепей ориентированы перпендикулярно радиусу сферолита, другими словами, поперек радиально расположенных фибрилл. Обычно показатель преломления вдоль полимерной цепи отличается от среднего показателя преломления в направлении, перпендикулярном цепи. Если первый больше, то сферолит называют отрицательным, как, например, сферолиты полиэтилена. Положительными сферолитами называют сферолиты, у которых показатель преломления больше в направлении, перпендикулярном цепи; последнее в соответствии с описанным выше строением сферолита означает, что больший показатель преломления соответствует радиальному

направлению. Тангенциальная ориентация цепей вызывает также поглощение света в квадрантах, расположенных друг против друга, когда сферолит рассматривают в скрещенных поляроидах; это приводит к появлению характерного мальтийского креста в любых сферолитах \*, имеющих тонкую структуру (рис. 7).

### МОНОКРИСТАЛЛЫ

Полимеры, закристаллизованные охлаждением расплава, обычно поликристалличны в том смысле, что состоят из большого числа кристалликов, каждый из которых образовался из своего зародыша. Кроме того, выше было показано, что кристаллические структуры сами по себе, даже если это совершенные сферолиты, еще не являются монокристаллами. Однако в особых условиях полимеры могут образовывать и монокристаллы. Кристаллы полимеров имеют своеобразную форму, и их довольно легко охарактеризовать. Интенсивное исследование кристаллов полимеров началось менее 10 лет назад, и с тех пор этому вопросу посвящено большое число научных работ. На рис. 11 приведена типичная электронная микрофотография монокристалла полиэтилена. На рисунке видно, что кристалл имеет форму ромбовидной пластинки. Размер кристалла в поперечнике со-

---

\* Известно много полимеров (полиамиды, полиэфир, полипропилен), которые в зависимости от условий кристаллизации образуют положительные или отрицательные сферолиты. Как правило, в обоих случаях молекулы оказываются расположенными тангенциально относительно радиуса сферолита, но другие кристаллографические оси элементарной ячейки ориентированы отличным образом. В ряде случаев, как, например, при кристаллизации полиэтилентерефталата (Kelleher A., J. Polymer Sci., 17, 351, 1955), изменение знака сферолита на положительный связано с отклонением оси цепей от тангенциального приблизительно на  $25^\circ$ .

Появление мальтийского креста в сферолитах при рассмотрении их в скрещенных поляроидах является однозначным следствием того, что сферолит представляет собой агрегат индивидуальных кристаллитов, радиально ориентированных относительно общего центра. — *Прим. ред.*

ставляет несколько микрон. Основное условие, необходимое для образования монокристалла, — медленная кристаллизация полимера из разбавленного раствора. В случае полиэтилена хороших результатов можно достигнуть, кристаллизуя его из 0,01%-ного

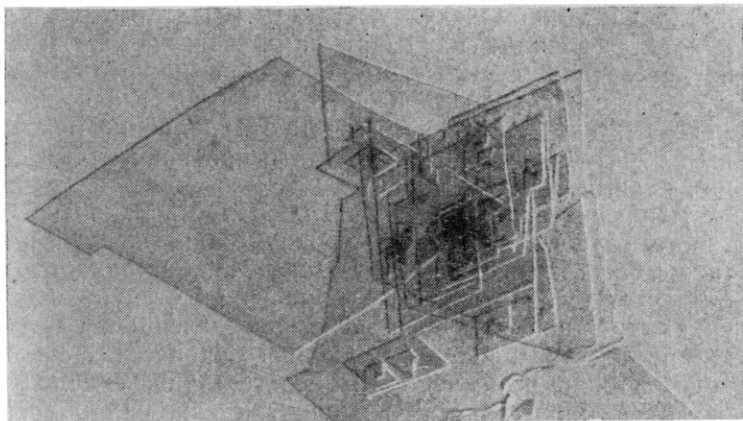


Рис. 11. Монокристалл полиэтилена, выращенный из разбавленного раствора. Макромолекулы сложены на себя и цепи расположены перпендикулярно плоскости фотографии.  $\times 10\,000$  (Price F. P).

раствора при температуре 70—80°. Большинство первоначальных работ посвящено исследованию кристаллов полиэтилена. Однако затем было показано, что такой тип кристаллов характерен для широкого круга полимеров\*, включая полиоксиметилен, полиоксиэтилен, поли-4-метилпентен-1, найлон-6 и триацетат целлюлозы.

\* Кроме перечисленных полимеров, подобные монокристаллы были получены для полипропилена, изотактического полистирола, амилозы, полиакрилонитрила, полихлоропрена, полихлортрифторэтилена и других полимеров. Таким образом, можно считать, что образование монокристаллов при кристаллизации полимеров — явление универсальное и в каждом случае необходимо только подобрать соответствующие условия кристаллизации. — *Прим. ред.*

Толщина этих кристаллов зависит от температуры кристаллизации, но находится в области 100 Å. Наиболее удивительная особенность кристаллов заключается в том, что макромолекулярные цепи ориентированы перпендикулярно большой плоскости ромба, а не лежат в этой плоскости. Таким образом, поскольку длина макромолекул достигает 10 000 Å, цепи в кристалле должны складываться на себя. Именно эти представления существенно повлияли на развитие современных концепций в области морфологии полимеров. В настоящее время считают вполне возможным образование таких кристаллов при кристаллизации полимеров из расплава.

Исключительно важно выяснить механизм, по которому осуществляется складывание макромолекул, а также установить, почему длина складки задается с очень высокой точностью и не изменяется в ходе кристаллизации при сохранении определенных условий протекания кристаллизационного процесса. Необходимо также выяснить связь между длиной складки и температурой кристаллизации, так как, например, в кристалле полиэтилена длина складки возрастает от 90 до 355 Å при повышении температуры кристаллизации от 50 до 130°, если полимер кристаллизовать из 0,1%-ного раствора в ксилоле. Для объяснения этих фактов были предложены две теории. Одна из них, развитая Петерлином и Фишером, основана на термодинамическом рассмотрении процесса. Эта теория предполагает, что наблюдаемая длина складки соответствует минимуму свободной энергии системы, который в свою очередь определяется двумя факторами: взаимодействием цепей в кристалле, приводящим к возрастанию свободной энергии, приходящейся на единицу массы цепи, при увеличении длины цепи, и свободной поверхностной энергией. Другая теория, предложенная Франком и Този, Прайсом и Лауриценом и Гоффманом, базируется на рассмотрении кинетики процесса. В этом случае считается, что длина складки определяется первоначальной длиной первичного устройства зародыша. В дальнейшем в эту теорию были внесены изменения, причем особое вни-

вание уделяли возникновению вторичных зародышей на поверхности растущего кристалла, поскольку оказалось, что толщина кристалла, растущего на затравочном зародыше, зависит от температуры кристаллизации, а не от размеров исходного зародыша. До сих пор не существует однозначного теста, который позволил бы предпочесть одну теорию другой, и ни одна из этих теорий не развита настолько, чтобы сделать количественные предсказания о протекании кристаллизационного процесса.

Кроме того, существенно, что в полимерном кристалле при температурах ниже температуры плавления может осуществляться перегруппировка макромолекулярных цепей. Это свидетельствует о высокой подвижности макромолекул в кристалле. Так, например, кристалл полиэтилена, образовавшийся из раствора при низкой температуре и имеющий малую толщину, утолщается при повышении температуры, причем толщина такого кристалла достигает величины, характерной для кристаллов, образованных из раствора при этой новой температуре кристаллизации. Этот факт представляет интерес в связи с процессами отжига кристаллов, рассмотренными ниже.

Был предпринят ряд попыток установить соответствие между описанными хорошо развитыми монокристаллами и более сложными, но, безусловно, практически более важными структурами, обнаруженными в полимерах, закристаллизованных из расплава. Наиболее удовлетворительный подход к решению этой проблемы предложен Бассетом, Келлером и Митзухаши, которые изучали последовательное изменение морфологии структур, образующихся из растворов различной концентрации. При повышении концентрации растворов образуются многослойные монокристаллы, имеющие пирамидальную форму и связанные друг с другом только в вершинах пирамид. При еще более высоких концентрациях важную роль начинают играть макромолекулы, проходящие через несколько слоев. Образующиеся при этом структуры напоминают сферолиты в начальной стадии их роста. Другие исследователи полагают, что в расплаве

полимера происходит преимущественное развитие одной из граней монокристалла и при этом образуются ленты или фибриллы, которые более подробно будут рассмотрены в следующем разделе. Если такие фибриллы и монокристаллы действительно родственные структуры, то макромолекулы, из которых они построены, должны быть сложены на себя и ориентированы перпендикулярно к большой оси фибриллы. Это в свою очередь могло бы вполне удовлетворительно объяснить развитие сферолита, возникающего, например, при кристаллизации полимера из расплава, путем радиального роста фибрилл и то, что в таком сферолите макромолекулы ориентированы перпендикулярно радиусу сферолита.

Таким образом, хотя до сих пор еще окончательно не установлено однозначное соответствие между монокристаллами и структурами, образующимися при кристаллизации полимера из расплава, несомненно, что некоторые особенности роста монокристаллов, которые могут быть изучены весьма подробно, по видимому, имеют место и при кристаллизации полимера из расплава.

### ФИБРИЛЛЫ

При рассмотрении роста сферолитов в предыдущих разделах было показано, что их развитие осуществляется путем радиального роста фибрилл из центрального зародыша (рис. 9). Во многих случаях такие фибриллы можно увидеть в оптическом микроскопе, в других случаях, например для полиэтилена, когда размеры самих сферолитов лежат за пределами разрешающей способности оптического микроскопа, для изучения структуры необходимо применять электронный микроскоп. При этом часто удается наблюдать фибриллы, ширина которых колеблется в пределах нескольких сотен ангстрем. В обоих этих случаях можно сделать вывод о том, что фибриллы являются фундаментальными структурными элементами, поскольку их связь с более сложной структурой сферолита вполне очевидна.

Однако многие полимеры не обнаруживают никаких особенностей при исследовании их в оптическом микроскопе. И если в этом случае по каким-либо причинам трудно получить тонкие срезы для исследования таких образцов в электронном микроскопе, часто прибегают к методам механической дезинтеграции полимера, например облучают образец ультразвуком. Это дает возможность выделить структурные элементы, которые затем можно изучать микроскопически. При этом возникает ряд возражений. В частности, если образец сильно ориентирован, например сильно вытянутые или натуральные волокна, то будет происходить предпочтительно продольное расщепление образца, сопровождающееся образованием фибриллярных субструктур. Такой процесс возможен просто в силу того, что вторичные межмолекулярные силы слабее первичных химических связей, осуществляющихся вдоль полимерной цепи. Следовательно, к экспериментам по дезинтеграции полимеров следует подходить критически. И прежде чем делать вывод о том, что образующиеся при этом фибриллы действительно фундаментальные структурные элементы, характеризующие процесс кристаллизации, следует убедиться в том, что их возникновение не является простым следствием применения дезинтегрирующего воздействия.

Фортизан, высокоориентированное целлюлозное волокно, представляет собой пример вещества, легко фибриллизующегося в воде под влиянием механических воздействий. Однако образующиеся при этом фибриллярные элементы не имеют никакого отношения к структурным элементам в исходном образце. С другой стороны, фибриллы, образующиеся из нейлона-6,10, следует рассматривать как фундаментальные элементы структуры, поскольку, как показал Келлер, оси молекул перпендикулярны большой оси фибрилл и сами макромолекулы, по-видимому, сложены на себя (рис. 12).

Последующие исследования показали, что если речь идет о фибриллах, обнаруживаемых в сферолитах, то их можно рассматривать как фундаментальные структурные элементы или как пучки более

мелких фундаментальных элементов. В этом случае они представляют собой плоские лентоподобные образования, толщина которых порядка нескольких сотен ангстрем, а ширина порядка микрона. Часто такие ленты закручиваются, и этим можно объяснить многие особенности оптических свойств сферолитов. Тот

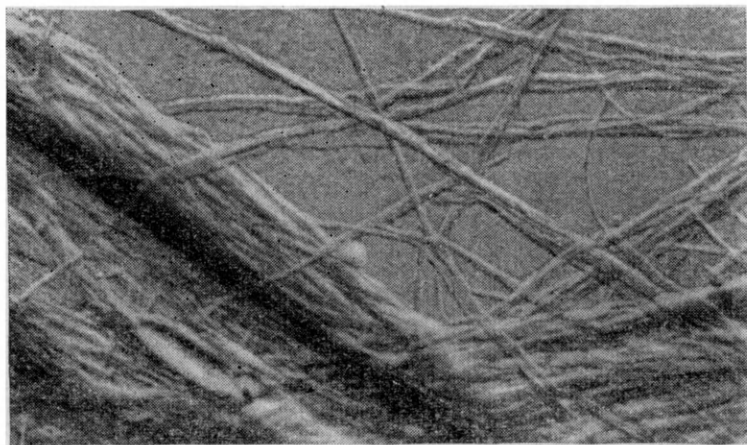


Рис. 12. Фундаментальные фибриллярные элементы структуры нейлона-6,10. Цепные молекулы перпендикулярны большим осям фибрилл.  $\times 20\,000$  (Keller A., J. Polymer Sci., 36, 361, 1959).

факт, что полимерные цепи расположены перпендикулярно большой оси фибриллы, является прямым следствием складывания цепей, рассмотренным выше в связи с ростом монокристаллов. Тангенциальное расположение макромолекул в сферолитных структурах и радиальный рост фибрилл из центрального зародыша также обусловлены складыванием цепей на себя. Все это прекрасный пример того, как на основании данных исследований монокристаллов (которые сами по себе не представляют практического интереса) можно объяснить структурные особенности более сложных кристаллических образований, возникающих при кристаллизации полимеров из расплава.

То, что фибриллы представляют собой основные структурные элементы сферолита, совсем не означает, что поведение сферолитов следует объяснять только в терминах свойств составляющих его фибрилл. Следует помнить, что в полимере, закристаллизованном из расплава, имеются также аморфные области, которые в некоторых случаях могут составлять более 50% всего вещества. Эти области располагаются в промежутках между растущими фибриллами или являются дефектами, расположенными вдоль фибриллы. В любом случае наличие таких областей в полимере должно, по-видимому, оказывать важное влияние на поведение полимера.

Если фибриллы появляются в качестве структурных элементов в образце, который сам как макроскопическое образование фибриллярно, следует учитывать рассмотренные выше возможные варианты (например, что эти фибриллы могут не быть основными структурными элементами). Как упоминалось выше, фортизан представляет собой сильно растянутые волокна целлюлозы, причем макромолекулярные цепи расположены приблизительно параллельно большей оси волокна. Действие механического дробления сводится к разрушению преимущественно вторичных межмолекулярных взаимодействий, что приводит к образованию также фибриллярных фрагментов, но последние совсем необязательно являются фундаментальными структурами. Фибриллы можно обнаружить в регенерированной целлюлозе, даже если образец не ориентирован, как это видно на рис. 13. Размеры таких фибрилл промежуточные между размерами сферолита и кристалла, длина этих образований  $\sim 1000 \text{ \AA}$ , а ширина колеблется в пределах 50—100  $\text{ \AA}$ . Можно легко показать, что они не являются кристаллитами. Для этого их можно подвергнуть такому воздействию, в результате которого будет удалена аморфная фракция. Оставшиеся кристаллиты, хотя и имеют ту же или близкую ширину, характеризуются меньшей длиной — примерно 300  $\text{ \AA}$ . Таким образом, вполне возможно, что в регенерированных целлюлозах концентрация зародышей при кристаллизации настолько высока,

что образующиеся кристаллические структуры могут развиваться только в форме коротких фибрилл, показанных на рис. 13.

В природной целлюлозе фибриллы гораздо более совершенны, и в этом случае не наблюдается никакой тенденции к развитию сферолитов, что можно видеть

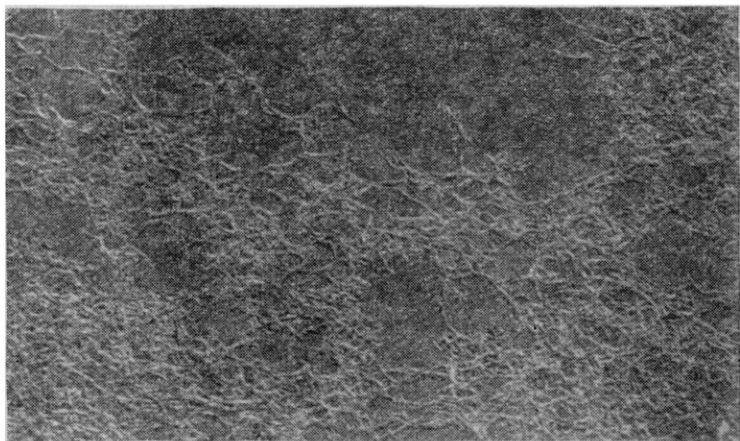
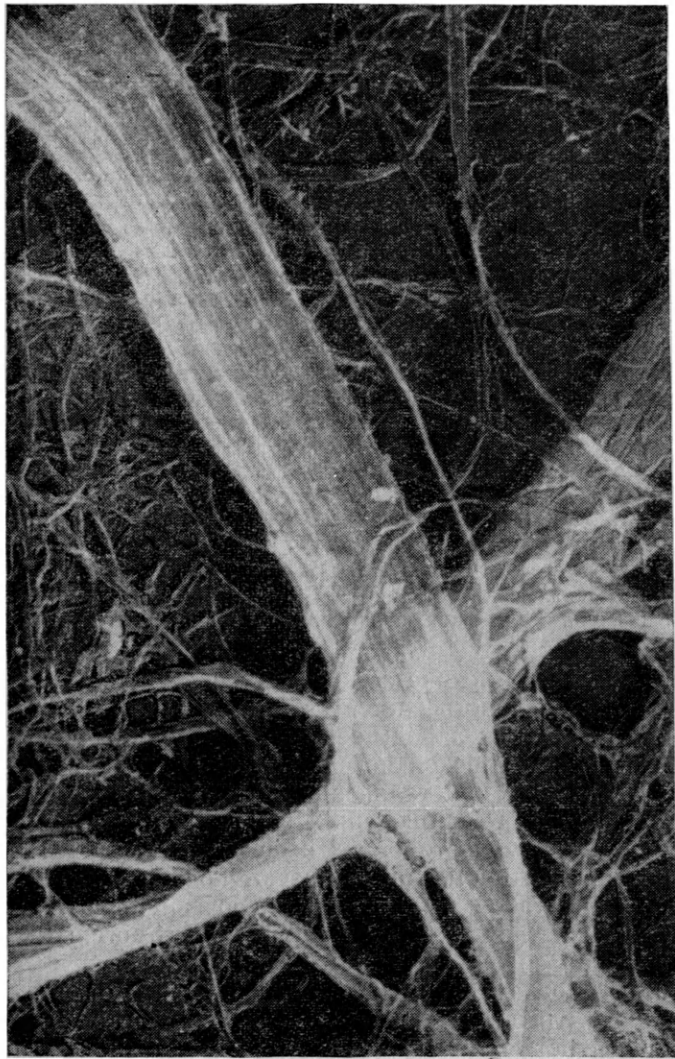


Рис. 13. Неориентированный образец целлюлозы. На снимке видны истинные микрофибриллы, полученные после набухания и диспергирования образца в HCl.  $\times 20\,000$  (Dlugosz J., Michie R. I. C., *Polymer*, 1. 41, 1960).

на рис. 14. Ширина фибрилл также находится в области  $100 \text{ \AA}$ , а длина фибрилл целлюлоз растительного, бактериального и животного происхождения часто более  $1 \text{ мк}$ . Данные электронографии свидетельствуют о том, что в этих фибриллах цепи расположены параллельно оси фибриллы в противоположность строению фибрилл нейлона, показанных на рис. 12. Однако следует иметь в виду, что условия кристаллизации целлюлозы в природе очень сильно отличаются от условий, в которых осуществляется кристаллизация синтетических полимеров из расплава. Например, в первом случае синтез и кристаллизация полимера могут происходить одновременно. Некоторые особенности



Р и с. 14. Фибриллы и частично дезагрегированные пучки фибрилл бактериальной целлюлозы. Цепи молекул параллельны осям фибрилл.  $\times 20\,000$  (D u g o s z J.).

кристаллизации природной целлюлозы объясняют также, почему фибриллы типа показанных на рис. 14 не могут быть получены, если кристаллизовать целлюлозу в лабораторных условиях.

Условия, способствующие развитию фибрилл без последующей организации их в сферолиты, иногда встречаются и при кристаллизации синтетических полимеров из расплава. Схематически это изображено

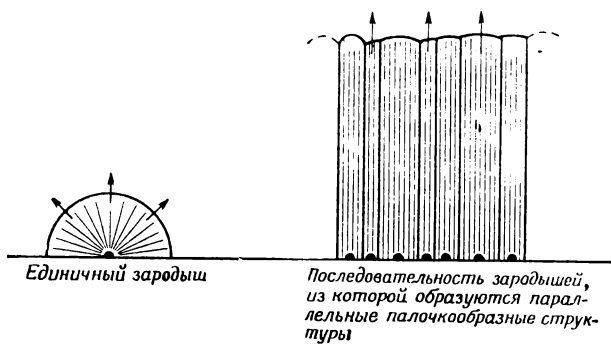


Рис. 15. Параллельные фибриллы, образовавшиеся при транс-кристаллизации. Рост фибрилл инициируется зародышами, расположенными на плоской поверхности.

на рис. 15. Этот тип кристаллизации называется транс-кристаллизацией; встречается он, когда имеется протяженный источник зародышей кристаллизации, расположенных на плоской поверхности близко друг к другу. Такой тип кристаллизации может быть обусловлен наличием напряжений в вязком расплаве или присутствием посторонних веществ на поверхности сосуда, в котором кристаллизуют полимер. Валовая кинетика такой кристаллизации, очевидно, отличается от кинетики кристаллизации при гомогенном зародышеобразовании.

Таким образом, возникновение фибрилл, которые могут разветвляться и закручиваться, является основной особенностью большинства кристаллизационных процессов в полимерах. Если концентрация зародышей кристаллизации достаточно мала, так что возможно развитие кристаллических структур, имеющих

размеры около 1 мк и более, наблюдается тенденция радиального роста фибрилл из центрального зародыша и, следовательно, организации фибрилл в сферолиты. В общем случае полимерные цепи ориентированы перпендикулярно большим осям фибрилл. Это свидетельствует о том, что рост кристаллических структур осуществляется путем складывания макромолекул на себя. Механизм такого складывания подобен обнаруженному при росте монокристаллов из растворов. Исключение составляют природные полимеры, такие, как целлюлоза; в этом случае полимерные цепи расположены параллельно большой оси фибриллы.

### **ДРУГИЕ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРОВ**

Основные структурные образования, обнаруживаемые в образцах полимеров, закристаллизованных в обычных условиях, были рассмотрены в предыдущих разделах. Но наряду с этим время от времени появляются сообщения о других кристаллических структурах, обнаруживаемых в полимерах. Структуры этого типа имеют отношение к общей морфологии полимеров.

#### ***Гедриты***

Гедриты представляют собой полиэдрические структуры. Такие образования характеризуются наличием определенных граней, поэтому полагают, что им свойственны по крайней мере некоторые особенности монокристаллов. Подробное рассмотрение их структуры не является предметом данной книги; достаточно отметить, что они состоят из нескольких наложенных друг на друга кристаллических пластин и толщина таких образований может превышать 1 мк. Существенно то, что они могут образовываться не только при кристаллизации полимера из раствора, но также и при кристаллизации из расплава. Это было показано Гейлом и сотр. на примере полиоксиэтилена

и полиоксиметилена. Другие исследователи обнаружили подобные структуры в закристаллизованных из расплава изотактическом полистироле и поли-4-метилпентене-1. Все это свидетельствует о том, что рост пластинчатых кристаллических структур, обнаруживаемый в истинных монокристаллах, образующихся из раствора, может осуществляться и в процессах кристаллизации полимеров из расплава.

### ***Кристаллические пластины, образованные выпрямленными цепями***

Вязкости полимерных расплавов исключительно высоки, поэтому в процессе кристаллизации нельзя было бы ожидать значительного перемещения полимерных молекул, необходимого для соответствующей упаковки их в твердом состоянии. Тем более удивительно, что в условиях медленной кристаллизации макромолекулы полиэтилена молекулярного веса более 10 000 способны перестраиваться с последующим образованием структур, в которых полимерные цепи не только полностью выпрямлены, но, кроме того, их концы располагаются в одной плоскости. При этом образуются кристаллические пластины, подобные тем, которые обнаруживаются в низкомолекулярных парафинах. Пример кристаллов такого типа приведен на рис. 16, где показаны структуры, обнаруживаемые на сколах полимера при низкой температуре. Андерсон показал, что в условиях более быстрой кристаллизации образуются пластины меньших размеров, и в этих пластинах цепи сложены на себя. Однако существенно, что при некоторых условиях в пластинах может происходить значительная переупаковка макромолекул, которая должна предполагать заметное перемещение цепей. Имеются также некоторые данные, свидетельствующие о том, что в процессе кристаллизации осуществляется фракционирование полимера по молекулярным весам. В результате этого образуются кристаллические структуры различных типов. В теории Кейта и Паддена, описывающей рост

сферолитов, также предполагается, что в процессе кристаллизации происходит фракционирование полимера. Из этой теории следует, что в процессе образования сферолита из фибрилл в образцах, закристаллизованных из расплава, макромолекулы относительно низкого молекулярного веса, а также нестереорегулярные фракции не включаются в кристаллическую

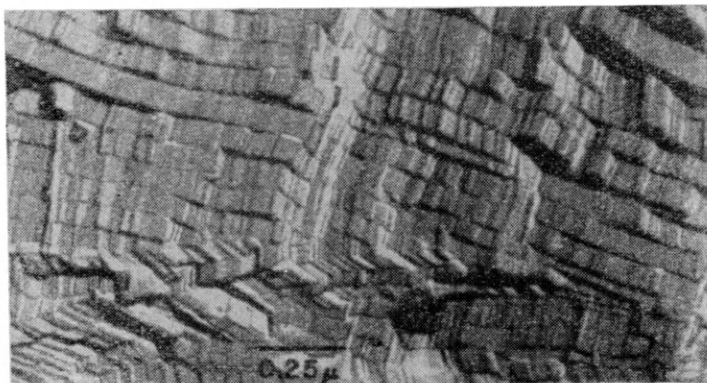


Рис. 16. Кристаллы, состоящие из вытянутых цепей, в образце полиэтилена с молекулярным весом 10 000. На поверхности скола полимера, закристаллизованного в блоке, обнаруживаются ступеньки, ширина которых соответствует длине полимерных цепей. Электронная микрофотография (Anderson F. R., J. Appl. Phys., 35, 64, 1964).

фазу, а скапливаются в конце концов в промежутках между фибриллами и дают определенный вклад в аморфную фазу полимера.

## ОБЩЕЕ РАССМОТРЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ

Из приведенного выше материала можно сделать вывод, что в полимерах имеется не только широкое разнообразие кристаллических структур, но также что некоторые из них могут сосуществовать одновременно в пределах одного и того же образца полимера. Так, например, во многих сферолитах полимеров

можно наблюдать фибриллы и в то же время в том же веществе можно обнаружить кристаллиты, размеры которых, вероятно, на два порядка меньше. В табл. 2 приведены приблизительные размеры, которые могут иметь различные структурные образования.

Таблица 2

**Приблизительные размеры различных структурных образований в полимерах**

Размеры, см			
сферолит	фибрилла (поперечное сечение)	кристаллит	моно-кристалл
$> 10^{-4}$	$10^{-6} \times 10^{-4}$	$(5 \cdot 10^{-7}) \times (20 \cdot 10^{-7})$	$10^{-6} \times 10^{-4}$

Некоторые методы исследования при определении размеров структур не всегда приводят к достоверным результатам. Этот вопрос будет рассмотрен более подробно в следующей главе. Здесь же в качестве примера рассмотрим обычный рентгенографический метод (рассеяние рентгеновских лучей под большими углами). Уширение дифракционных колец может дать сведения о размерах кристаллических образований. Вполне возможно, что при исследовании целлюлозы этим методом можно получить размеры истинных кристаллических областей, которые отделены друг от друга аморфными прослойками. Это подтверждается при сравнении размеров кристаллитов, выделенных при помощи кислотного гидролиза и исследованных затем в электронном микроскопе, с данными рентгенографического анализа. Однако при изучении таким методом монокристаллов эти гораздо более крупные структуры могут давать рентгенограммы того же типа. Но уширение дифракционных колец в этом случае обусловлено присутствием дефектов в кристаллической матрице.

Одни и те же структурные элементы могут появляться в различных структурных образованиях. Так, например, фибриллы, из которых строятся сфероли-

ты, в усеченной форме (рис. 10) могут сами являться законченными кристаллическими структурами. Такие структуры образуются при высокой концентрации в кристаллизующейся системе зародышей. При более

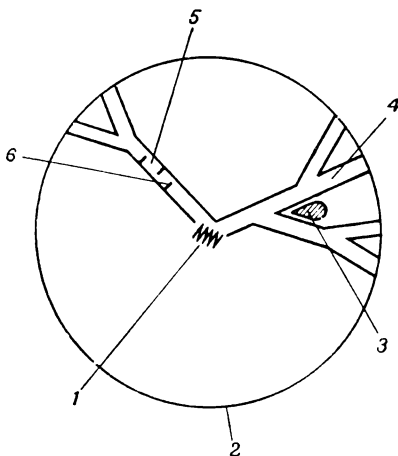


Рис. 17. Обобщенное изображение структуры образца полимера, закристаллизованного из расплава. Показано взаимное расположение различных морфологических типов структур в пределах растущего сферолита. Аморфные области образуются также на внешней границе сферолита.

1 — зародыш монокристалла. В образцах с высокой концентрацией зародышей они могут являться основными кристаллическими структурами; 2 — сферолит; 3 — вещество, находящееся в промежутках между фибриллами. Это основной компонент аморфной фазы, не вовлекающейся в кристаллизацию при образовании фибрилл; 4 — фибриллы, из которых построен сферолит. Фибриллы разветвляются под малыми углами. Макромолекулярные цепи сложены на себя, и направление цепей перпендикулярно большой оси фибрилл; 5 — области, расположенные между дефектами, могут рассматриваться как кристаллиты. Их можно выделить, если размеры дефектов соответствуют поперечному сечению фибриллы; 6 — дефектные участки фибрилл; наличием таких дефектов обусловлено уширение рефлексов на рентгенограммах. Эти дефекты составляют определенную часть аморфной фазы полимера.

низкой концентрации зародышей могут расти хорошо сформированные сферолиты. В этом случае фибриллы выступают просто в роли компонентов более крупных кристаллических структур. В кинетических измерениях, которые (в противоположность морфологическим данным) лежат в основе исследования кристал-

лизационных процессов, необходимо знать характер развития структур, и если образуется несколько типов структур, то важно знать природу доминирующего компонента. Так, если в процессе кристаллизации полимера наряду со сферолитами в то же время растут кристаллиты и если последние развиваются быстрее (и в той же области пространства), чем первые, то наиболее важным является процесс зарождения и роста сферолитов, поскольку именно эта стадия определяет скорость процесса.

Наименее изучена в настоящее время проблема связи между идеальными монокристаллами, растущими из разбавленных растворов и достаточно полно охарактеризованными, и более сложными структурами, обнаруживаемыми в образцах, закристаллизованных из расплава. Однако именно последние представляют наибольший практический интерес и именно этим структурам в настоящее время посвящено большинство исследований по кристаллизации полимера. На рис. 17 приведена схема, цель которой объединить большую часть из описанных выше кристаллических структур. Эта схема будет служить рабочей моделью в последующем изложении. Последняя работа Палмера и сотр., в которой использованы методы химического воздействия на полимеры для выделения структурных элементов из блоков полимеров, в значительной степени подтверждает предложенную схему. Но ввиду недостаточности наших знаний о морфологии полимеров эту схему следует рассматривать только как приблизительную. Существенно, что основной упор делается на сферолит или на его предшественников как на доминирующие структурные образования. Хотя сферолит может состоять из таких структурных элементов, как фибриллы или кристаллит, в любых кинетических исследованиях кристаллизации полимеров именно зарождение и рост сферолитов являются стадией, определяющей скорость процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Geil P. H., *Polymer Single Crystals* (Polymer Reviews, No. 5) New York & London, John Wiley, 1963.

- 
- Keith H. D., *In Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, ed. by Fox D., Labes M. M. and Weissberger A., New York & London, John Wiley, 1963.
- Keller A., *In Fibre Structure*, ed. by Hearle J. W. S. and Peters R. H., London, Butterworth, 1963.
- Palmer R. P., Cobbold A. J., *Die Makromolekulare Chem.*, **74**, 174, 1964.
- Ranby B. G., *Disc. Faraday Soc.*, **11**, 158, 1951.
- Трелоар Л., *Физика упругости каучука*, Издательство М., 1953.

### 3. Методы исследования структуры

Описание методов исследования структуры с целью подробного изучения морфологии полимеров не является главной задачей настоящей главы. Основное внимание будет уделено методам, позволяющим проследить *развитие* кристаллических структур, что необходимо для исследования кинетики кристаллизации. Кроме этого, коротко будут рассмотрены другие методы исследования, скорее с точки зрения их применимости к изучению самого процесса кристаллизации, чем к подробному исследованию образующихся кристаллических структур.

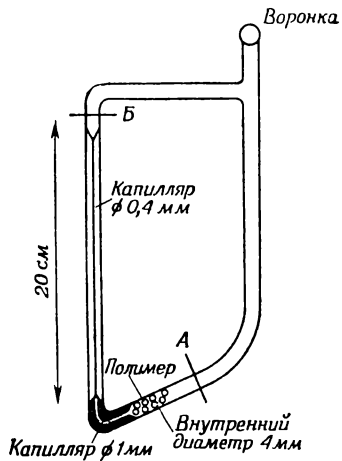
Процесс кристаллизации включает в себя зародышеобразование и рост кристаллов. Наиболее удовлетворительный подход к исследованию закономерностей развития кристаллических структур достигается путем раздельного изучения этих двух стадий. Однако на практике число полимеров, для которых возможно раздельное исследование стадий зародышеобразования и роста кристаллов при помощи оптического микроскопа, ограничено. Поэтому часто используют следующую методику: наблюдают изменение некоторого свойства, являющегося функцией общего количества превращенного вещества. Затем проводят математический анализ зависимости такого свойства от продолжительности процесса на основе уравнения Аврами, которое будет рассмотрено ниже. В настоящей главе мы обсудим экспериментальные аспекты этого кинетического подхода.

#### ДИЛАТОМЕТРИЯ

Наиболее детально изученное в этом отношении свойство — плотность, что объясняется относительной простотой и высокой точностью измерения этого пара-

метра. Плотность кристаллических областей полимера может на 10% превышать плотность аморфных областей. Например, степень кристалличности образца — 50%. Тогда для того, чтобы измерить изменение степени кристалличности на 1% по отношению к полностью кристаллическому состоянию, необходимо зарегистрировать изменение объема образца, составляющее  $1/2000$  первоначального объема. Очевидно, что для

Рис. 18. Дилатометр, используемый для изучения кинетики кристаллизации.



этого требуется высокая точность измерений, которая может быть достигнута при наличии соответствующего дилатометра. Так, если в дилатометр с измерительным капилляром радиусом 0,2 мм помещен образец полимера, объем которого 0,1 мл, то в рассматриваемом случае мениск жидкости, заполняющей дилатометр, сместится на несколько десятых миллиметра.

Типичный дилатометр изображен на рис. 18. В прибор помещают приблизительно 0,1 мл полимера, и вся система вакуумируется (если необходимо, то при нагревании). Для удаления захваченного растворителя из образцов полимеров, приготовленных из растворов, может потребоваться продолжительное вакуумирование. После этого стеклянная трубка запаивается в точке А, причем на этой стадии следует принять меры,

чтобы предотвратить термическое разложение полимера. Затем в дилатометр вводят ртуть, поворачивая прибор вокруг конического шлифа. Наконец, дилатометр запаивается в точке *Б*, и если производят лишь относительные измерения, то в дальнейшем калибровании прибора нет никакой необходимости. На любой стадии процесса кристаллизации весовая доля непревращенного жидкого полимера  $W_L/W_0$  может быть найдена из уравнения

$$\frac{W_L}{W_0} = \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty},$$

где  $h_t$  — высота мениска жидкости в момент времени  $t$ , а  $h_0$  и  $h_\infty$  — высоты менисков, соответствующие началу и концу процесса. Следует отметить, что сам превращенный материал может быть лишь частично кристаллическим, но это не влияет на анализ экспериментальных данных, так как приведенное выше уравнение (которое будет рассмотрено более подробно в следующей главе) описывает только степень превращения вещества в новое состояние, не учитывая истинной степени кристалличности закристаллизованного образца.

Если необходимы абсолютные измерения плотности для определения кристалличности образца (в предположении, что математическое соотношение между плотностью и кристалличностью заранее установлено), то следует учесть объем и коэффициенты расширения дилатометра и заключенной в нем ртути. Чувствительность прибора снижается с увеличением объема соответствующей инертной жидкости по отношению к объему исследуемого образца.

Существует ряд факторов, вносящих ошибки в этот относительно простой метод. Разумеется, очень важен контроль температуры. Температурные колебания используемого в дилатометрических исследованиях термостата обычно не должны превышать  $0.01^\circ$ . Это может быть проверено постоянством уровня мениска, когда полимер находится в жидком состоянии, или еще лучше в холостом опыте с дилатометром, целиком заполненным ртутью. Не менее существенна про-

должительность достижения температурного равновесия, что также можно проверить, изменяя температуру дилатометра в фиксированном интервале температур выше температуры плавления полимера.

Графическая зависимость равновесного уровня мениска от температуры для расплавленного полимера

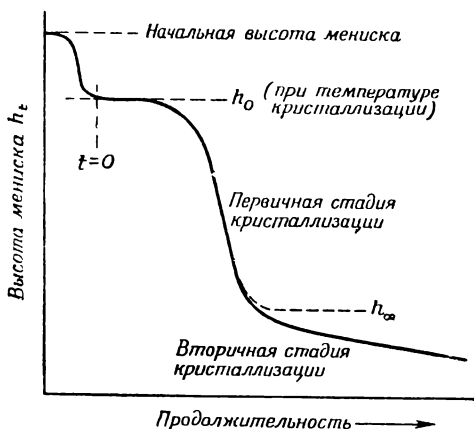


Рис. 19. Типичная дилатометрическая кривая (зависимость высоты мениска ( $h_t$ ) от продолжительности). Образец охлажден от температуры  $T_1$  (при которой проводилось плавление) до температуры  $T_2$  (температура кристаллизации).

должна быть экстраполирована на область температур, где происходит кристаллизация, что гарантирует точную регистрацию нулевой высоты мениска ( $h_0$ ) в данном опыте.

При выполнении эксперимента дилатометр переносят из кюветы, температура которой заведомо выше температуры плавления полимера, в другую, находящуюся при температуре кристаллизации. На рис. 19 приведена характерная дилатометрическая кривая, откуда видно, что после установления температурного равновесия началу кристаллизации предшествует заметный период индукции. Образующийся на графике истинно горизонтальный отрезок характеризует величину  $h_0$ , хотя ее значение может быть проверено

и предложенным выше методом. Что касается начального момента отсчета, то его приходится выбирать до некоторой степени произвольно, причем ошибка возрастает с уменьшением периода индукции. Время достижения термического равновесия можно оценить ранее описанным методом, изменяя температуру дилатометра выше температуры плавления полимера. Для прибора с размерами, приведенными на рис. 18, это время должно быть порядка 2 мин. Его необходимо вычесть из общей продолжительности эксперимента. Если же кристаллизация протекает с существенной скоростью при температурах более высоких, чем температура измерения, экспериментально определенные периоды индукции, меньшие нескольких минут, невозможно оценить с достаточной точностью.

Устойчивое значение  $h_{\infty}$  никогда не может быть достигнуто, если имеет место вторичная кристаллизация, как показано на рис. 19. В таком случае нужно использовать специальные методы, чтобы получить кривую, поддающуюся математической обработке. Эти методы рассматриваются в гл. 5. Однако следует отметить, что выбор разумного значения  $h_{\infty}$  в тех случаях, когда вторичная кристаллизация играет значительную роль, в некоторой степени произволен. Это, по-видимому, приводит к снижению точности анализа данных эксперимента, особенно на конечных стадиях первичной кристаллизации.

Источником ошибок может служить также присутствие пузырьков воздуха в результате несовершенного обезгаживания полимера. Их можно обнаружить и визуально, но следует указать, что даже очень маленькие пузырьки могут привести к ощутимым ошибкам. Во-вторых, если отверждающийся полимер закупоривает дилатометр, это может препятствовать нормальному перемещению мениска; последнее приводит к появлению разрывов на кривой зависимости высоты мениска от продолжительности либо в течение процесса кристаллизации, либо при последующем плавлении. Поэтому целесообразно также наблюдать за поведением полимера при его плавлении. Наконец, в самом полимере могут развиваться раковины и пустоты. Если они

достаточно малы, то окружающая жидкая фаза не может в них проникнуть. Вследствие малого размера их визуальный просмотр или даже микроскопические наблюдения могут оказаться неэффективными. Именно поэтому возможно помутнение образцов полимеров при их отверждении.

## ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

В тех случаях, когда зародышеобразование и рост кристаллов могут быть исследованы оптически, как, например, для полиоксиэтилена, изотактического полистирола и полипропилена, наиболее удовлетворительный подход к пониманию процесса кристаллизации заключается в раздельном изучении этих двух стадий под поляризационным микроскопом и в наблюдении влияния на них внешних условий, таких, как температура кристаллизации. Имеющиеся руководства по микроскопии в совершенстве освещают этот метод, поэтому здесь мы остановимся лишь на моментах, которые имеют отношение к специфике кристаллизации полимеров.

Расплав полимера, если только к нему не приложено сдвиговое усилие, не обнаруживает двулучепреломления; напротив, сферолиты заметно двулучепреломляют, поэтому процесс кристаллизации, как правило, наблюдают в скрещенных поляроидах. Тем не менее целесообразно делать выборочные испытания, используя и неполяризованный свет. Элементы двулучепреломляющей структуры сами по себе важны с точки зрения изучения морфологии полимеров. Основные сведения по этому вопросу изложены в работе Келлера (литература к гл. 2). Однако проблема кристаллизации полимеров в большей мере связана с количественным исследованием роста кристаллов, нежели с качественным описанием кристаллизующихся тел. Для этой цели часто вполне пригоден относительно простой микроскоп, так как в этом случае не требуется высокого разрешения. Важно, однако, наличие микрометрического окуляра и легкость фотографической регистрации. Качество линз объектива часто

ограничивает возможность получения хороших микрофотографий.

Поскольку зародышеобразование и рост в значительной степени зависят от температуры, необходим термостатированный нагревательный предметный столик. Если в обычном предметном столике датчик-термопара помещен вблизи образца, то можно добиться термостатирования с точностью до  $\pm 0,03^\circ$ ; как правило, этого вполне достаточно. Применение серийного термоизолирующего цельнометаллического футляра для всего столика значительно улучшает температурную стабильность; стеклянное окошко в футляре позволяет наблюдать за поведением образца. Рекомендуется всегда проверять температуру исследуемого образца по эталонному веществу с известной точкой плавления (например, бензойная кислота).

Для исследования кристаллизации образца его, конечно, необходимо расплавить. Установление теплового равновесия может привести к ошибкам в оценке начального момента кристаллизации в заданных изотермических условиях, если кристаллизация протекает слишком быстро. Наблюдения производятся главным образом над образцами в виде тонких пленок, помещенных между двумя стеклянными поверхностями. Если необходимо свести к минимуму время установления термического равновесия, следует применять тонкие покровные стекла и как можно быстрее переносить препарат от нагревательного элемента с высокой температурой на предметный столик с заданной температурой кристаллизации. Время установления равновесия можно оценить, проводя опыт при такой температуре, когда скорость кристаллизации очень высока, и фиксируя момент появления двулучепреломления, после того как образец помещен на нагревательный столик.

Если оказывается, что температура расплава заметно не влияет на дальнейшее поведение полимера, то очень удобным оказывается метод быстрого плавления образца теплом, излученным небольшой спиралью, временно помещенной над образцом. Схема устройства стандартного нагревательного столика приведена на

рис. 20. Типичные микрофотографии кристаллизующихся полимеров даны в предыдущей главе.

Одно из возражений против изучения кристаллизации в тонких пленках заключается в неоднозначности результатов, к которым может привести термическое разложение образца. Число полимеров, которое можно изучать этим методом, фактически ограничено. Например, для полипропилена, кристаллизующегося в

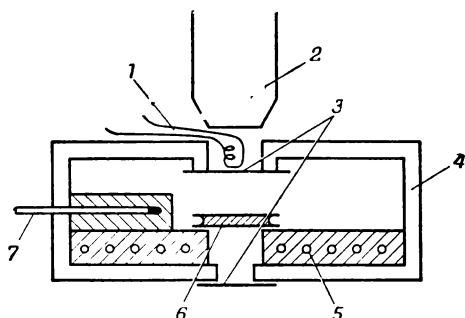


Рис. 20. Термостатированный предметный столик, применяющийся в сочетании с поляризационным микроскопом.

1 — нагревательный элемент; 2 — объектив микроскопа; 3 — стекло; 4 — асбестовая обкладка; 5 — металлический блок с нагревательным элементом мощностью 40 вт; 6 — образец; 7 — контрольная термопара.

сравнительно низком температурном интервале (120—145°), тем не менее можно получить неоднозначные результаты при измерении скорости роста кристаллов в результате эффектов, обусловленных разложением образца, если не принять специальных мер. Одной из таких мер является ограничение диффузии кислорода в образец, для чего полимер помещают в высоковязкое силиконовое масло. Но даже при этом необходимо убедиться, что разложения не происходит. Чувствительным тестом может служить постоянство скорости роста в серии опытов (при одной и той же температуре кристаллизации), так как скорость роста обычно сильно зависит от степени разложения полимера.

Следующее возражение против изучения кристаллизации в тонких пленках вызвано тем, что для

некоторых полимеров (например, полиэтилен и найлон-6,6) полученные результаты (особенно если плавление образцов производится при высокой температуре) не соответствуют поведению блочных образцов.

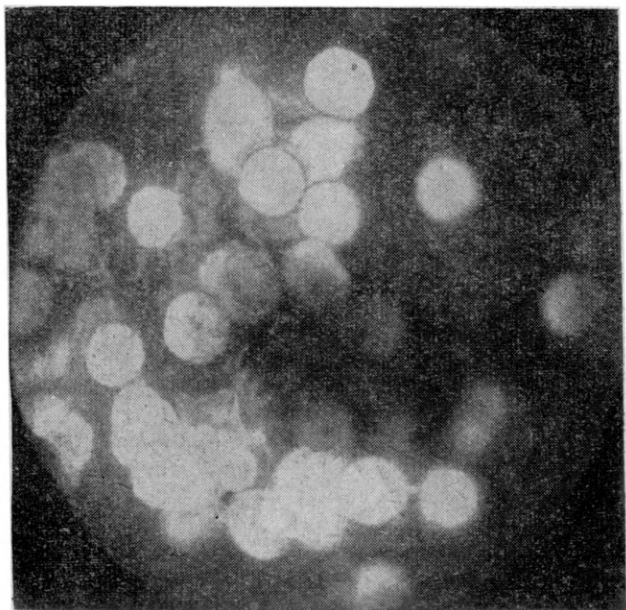


Рис. 21. Сферолиты полиоксиэтилена, образующиеся при кристаллизации образца в блоке (диаметр образца 3,5 мм и толщина 6 мм). Сферолиты расположены на разных уровнях и поэтому только некоторые из них оказываются в фокусе (Banks, W., Sharples A., *Die Makromolekulare Chem.*, 59, 233, 1963).

Причина такого несоответствия не вполне ясна, но не исключена возможность, что напряжения, возникающие при охлаждении, могут приводить к изменению концентраций зародышей. Следовательно, желательно провести сравнительные эксперименты. Для этого можно использовать срезы с образца, закристаллизо-

ванного в блоке. Срезы отнюдь не столь прозрачны, как закристаллизованные тонкие пленки. Поэтому если поведение блочных образцов и тонких пленок аналогично, то изучению последних следует отдать предпочтение\*.

Наблюдения за развитием сферолитов при кристаллизации в блоке можно осуществить, фокусируя микроскоп на центр относительно большого участка кристаллизующегося полимера. На рис. 21 приведена микрофотография структуры полиоксиэтилена, иллюстрирующая применение этого метода.

### ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Для электронно-микроскопических исследований в проходящем пучке электронов используют очень тонкие образцы толщиной приблизительно  $10^{-6}$  см, причем измерения производят в вакууме. Это, конечно, несколько ограничивает применение метода для изучения процесса кристаллизации. Однако Холланд и Линденмейер провели некоторые измерения скорости роста монокристаллов полимеров, «замораживая» кристаллизующиеся растворы на различных стадиях роста.

Тонкие образцы (например, монокристаллы) можно легко исследовать в электронном микроскопе, нанося их на угольные подложки и оттеняя, например, платиной. В таких случаях узкий пучок электронов можно сфокусировать на заданный участок образца и получить электронограмму, которую затем можно

---

\* Несовпадение кинетических параметров при изучении кристаллизации в блоках и тонких пленках может быть следствием еще ряда причин, кроме указанных автором. К числу их можно отнести: различие в скорости зародышеобразования на поверхности и в объеме образца, разная скорость теплоотвода в массивных образцах и тонких пленках, наконец, изменение характера роста кристаллов (от трехмерных к двумерным сферолитам) при кристаллизации в тонких пленках. При увеличении толщины исследуемых пленок эти эффекты нивелируются. Поэтому при микроскопическом изучении кинетики кристаллизации необходимо использовать образцы в виде пленок такой толщины, когда кинетические параметры не зависят от толщины образцов (см., например, Mc L a g e n J. F., Polymer, 4, 175, 1963). — Прим. ред.

сопоставить с внешним видом кристалла. В такого рода экспериментах следует внимательно следить, чтобы в течение опыта пучок электронов не нарушал кристаллическую структуру. Именно метод дифракции электронов позволяет определить ориентацию цепных молекул в пластинчатых монокристаллах.

Исследование объектов большей толщины сопряжено со значительными затруднениями, поэтому структура образцов полимеров, закристаллизованных в блоке, не выяснена окончательно. В этом случае сведения о структуре образца могут быть получены при изучении реплик с его поверхности. Например, Фишером была предпринята попытка объяснить данные, полученные при исследовании сферолитов методами электронной и оптической микроскопии. Однако структура на поверхности, по-видимому, всегда отличается от структуры в блоке. Поэтому можно выдвинуть возражение против попыток представить внутреннее строение массивного образца, исследуя реплики с его поверхности. Однако Пальмер и сотр. предложили остроумный метод, позволяющий все же использовать этот способ. Для этого кристаллизацию образцов проводили в контакте с частично совместимым полимером, обладающим близкой по величине вязкостью расплава, в предположении, что кристаллизация на границе раздела двух полимеров протекает так же, как в блоке. Следовательно, изучение поверхности после разделения двух компонентов должно дать результаты, характерные для блока.

Другой подход к исследованию структуры толстых образцов состоит в приготовлении сколов. В этом случае предполагают, что раскалывание происходит вдоль границ кристаллических образований. На рис. 16 приведена электронная микрофотография реплики с поверхности скола полиэтилена, полученного при температуре жидкого азота. Использование ультразвука также позволяет раздробить полимер на фрагменты, достаточно тонкие для прямого электронно-микроскопического наблюдения, и рис. 14 иллюстрирует возможности этого метода. В этом случае структурными элементами являются фибриллы целлюлозы, которые

удерживаются вместе вторичными силами, вероятно водородными связями, образуя твердое тело. Применение ультразвука в присутствии воды как мягкого агента набухания достаточно, чтобы раздробить твердый образец до составляющих его структурных единиц. Возражение против такого метода, упомянутое ранее, сводится к тому, что если образец высокоориентирован, например при вытягивании, то для него всегда предпочтительно расщепление вдоль плоскостей, параллельных направлению цепей, где минимальна концентрация первичных связей. Это приводит к возникновению фибрилл, что, как было показано ранее, является артефактом. Один из способов проверки соответствия выделенных таким образом структурных элементов истинной структуре исходного образца заключается в изменении условий разрушения образца (например, продолжительности обработки, природы агента набухания или интенсивности облучения) и в наблюдении воспроизводимости опытов.

Наконец, часто упускается из виду, что результаты электронно-микроскопического исследования относятся лишь к небольшой части всего изучаемого образца. Кроме того, как правило, основное внимание уделяют структурным образованиям с ярко выраженными особенностями. Это может привести к выявлению только тех структур, которые на самом деле присутствуют в образце в малых количествах и поэтому не являются характерными.

## ДИФРАКЦИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

### *Рассеяние под большими углами*

Метод дифракции рентгеновских лучей позволяет исследовать пространственное расположение атомов макромолекул в кристаллической решетке. При рассеянии рентгеновских лучей изотропными образцами возникают дифракционные кольца (рис. 22); для ориентированных образцов полимеров характерны так называемые рентгенограммы волокна (рис. 23). Рентгенограммы волокна позволяют определить размеры

элементарной ячейки, что в свою очередь дает возможность рассчитать плотность идеального кристалла, а в благоприятных случаях точно установить упаковку сегментов молекул в кристалле. Например, углеродный скелет цепи полиэтилена образует плоский зигзаг, который проходит в направлении наименьшей

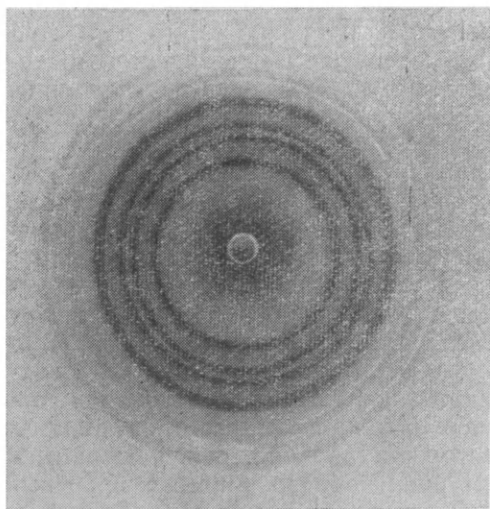


Рис. 22. Рентгенограмма образца неориентированного кристаллического полипропилена (Мапп J.).

оси  $c$  орторомбической ячейки. В кристаллитах изотактического полипропилена полимерные цепи имеют спиральную конформацию, параметры которой определяются требованием наименьшего взаимного перекрывания относительно громоздких метильных боковых групп. Может показаться, что природа таких молекулярных упаковок не имеет прямого отношения к изучению скорости кристаллизации, но на самом деле она имеет существенное значение, ибо определяет, насколько легко могут сформироваться кристаллиты из неориентированных цепей, находящихся в жидком состоянии.

Степень ориентации цепей в изотропном образце может быть также определена из рентгенограмм волокна (рис. 23) количественными измерениями рас-

пределения интенсивности рассеяния вдоль дифракционных дуг. С точки зрения изучения морфологических особенностей кристаллических структур существенно, что узкий пучок рентгеновских лучей может

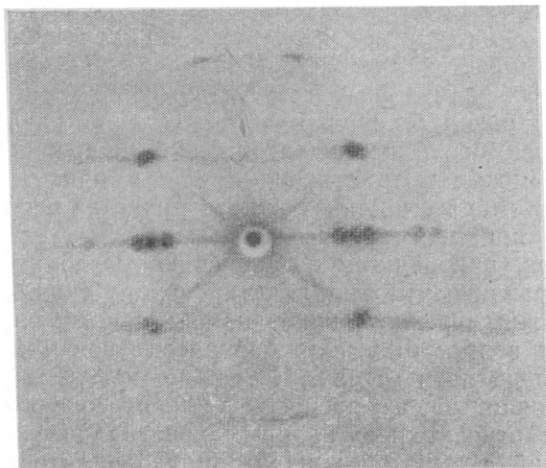


Рис. 23. Рентгенограмма образца ориентированного кристаллического полипропилена. Рентгенограмма волокна (M a n n J.).

быть направлен в избранные участки данного структурного образования, например сферолита. Это позволяет определить локальную ориентацию цепей в любой заданной точке такого образования. Такой способ напоминает метод, описанный в предыдущем разделе, в котором узкий пучок электронов направляется на известную точку монокристалла, помещенного в электронный микроскоп.

Бесконечная последовательность однотипно расположенных центров рассеяния в идеальном кристалле порождает при дифракции рефлексы нулевой толщины. Дифракционные кольца, полученные от беспорядочно ориентированных кристаллитов реального изотропного полимерного образца, по ряду причин размыты. Наиболее очевидная из этих причин связана

с конечным размером любого реального кристалла. Поэтому измерения степени размытости колец могут быть использованы как метод оценки размеров кристаллитов. Эксперимент приводит к значениям размеров в пределах 50—500 Å в зависимости от величины кристаллитов и от природы изучаемого полимера. Фактором, непосредственно усложняющим анализ, является возможность наличия кристаллитов различных размеров; в этом случае необходимо знать характер распределения кристаллитов по размерам.

Другая более реальная причина уширения рефлексов может быть связана также с присутствием дефектов в более крупных кристаллических образованиях. В принципе количественные вклады этих двух факторов, приводящих к уширению дифракционных колец, различны, но на практике часто оказывается невозможным решить, какой из факторов преобладает. Этот вопрос был подробно рассмотрен Фишером на примере полиэтилена. Изучая полиэтилен, закристаллизованный из расплава, Фишер предполагал наличие относительно крупных кристаллических образований с высокой концентрацией дефектов, а не более мелких кристаллитов, вкрапленных в аморфную матрицу. Однако эта картина не является абсолютно правильной для всех образцов, и, в частности, она, по-видимому, не соответствует действительности, когда речь идет о материалах, содержащих большое количество аморфной фазы. Во всяком случае, как будет показано ниже, это не исключает возможности присутствия аморфного материала в промежутках между кристаллитами.

Наиболее важное свойство рентгенограмм с точки зрения изучения процесса кристаллизации состоит в том, что дифракционные кольца часто наложены на существенно более диффузный фон. В некоторых случаях интенсивность последнего может быть мала, и тогда фон трудно отличить от размытых дифракционных колец, уширение которых обусловлено рассмотренными выше факторами. В других случаях, однако, не вызывает сомнений присутствие независимого компонента, рассеивающего рентгеновские лучи и имею-

шего аморфную структуру. Тот факт, что при рассеянии рентгеновских лучей аморфным веществом возникают широкие дифракционные кольца, свидетельствует о существовании некоторой степени порядка в жидких телах, обусловленного плотной упаковкой ближайших соседних частиц. Если положение максимума интенсивности этого рассеяния легко отличить от положения дифракционных пиков, обусловленных присутствием кристаллитов, то соотношение соответствующих интенсивностей рассеяния может служить мерой содержания кристаллической и аморфной фаз в образце. Это один из наиболее широко используемых способов определения соотношения кристаллической и аморфной фаз; полученные этим методом значения соответствуют содержанию в полимере 20—80% аморфного компонента в зависимости от природы полимера и условий кристаллизации.

Обычно рентгенографический метод применяют для исследования закристаллизованных веществ, но его можно использовать и для изучения процесса кристаллизации полимера. Осуществляется это следующим образом: серию образцов, процесс кристаллизации в которых прерван в разные моменты времени, быстро охлаждают, а затем исследуют при комнатной температуре. При этом подразумевается, конечно, не только способность вещества к замораживанию без дальнейшей кристаллизации, но и невозможность протекания кристаллизационных процессов во время наблюдений при комнатной температуре.

Рентгенографический метод можно применять, используя технику узкого пучка, и при изучении процессов кристаллизации в превращенных и непревращенных областях частично закристаллизованного вещества. Применив этот метод, Келлер показал, что сами сферолиты в кристаллизующемся полимере полностью кристаллически, тогда как непревращенный материал остается аморфным. Выдвинутое предположение о том, что развитие малых кристаллитов предшествует образованию сферолитов, вероятно, ошибочно, поскольку быстрое охлаждение расплавленного

или частично затвердевшего полимера часто приводит к некоторой кристаллизации жидкой фазы, причем образующиеся кристаллические структуры слишком малы и не обладают заметным двулучепреломлением. Этот недвулучепреломляющий фон неотличим от исходной непревращенной фазы (взятой до замораживания), но неправильно будет предположить, что во время процесса замораживания не произошло никаких изменений.

Наконец, многие из указанных выше методик могут быть применены с заменой пучка рентгеновских лучей пучком электронов. Выше были рассмотрены результаты, полученные методом дифракции электронов. Этот метод особенно эффективен в сочетании с методом электронной микроскопии. Сначала пучок электронов служит для выбора объекта наблюдения в пределах исследуемого образца и для изучения внешнего вида кристаллических образований, после чего он может быть использован для определения ориентации цепей и установления других свойств кристаллической структуры, например типа ячейки.

### ***Рассеяние рентгеновских лучей и электронов под малыми углами***

При исследовании рассеяния рентгеновских лучей полимерами под малыми углами ( $<5^\circ$ ) по отношению к падающему пучку лучей часто удается наблюдать дифракционные максимумы, указывающие на наличие рассеивающих элементов, центры которых должны быть расположены относительно друг друга на расстоянии 50—1000Å. Это явление (наличие больших периодов) в полимерах известно достаточно давно для натуральных волокон, а также для ориентированных искусственных волокон, хотя точный смысл его до сих пор окончательно не ясен. В большинстве случаев это объясняют чередованием кристаллических и аморфных областей той или иной формы вдоль оси волокна. Это предположение подтверждают результаты электронно-микроскопических исследований

волокон, прокрашенных красителями, имеющими высокую электронную плотность.

При исследовании пленок, состоящих из кристаллов полиэтилена, также обнаруживаются большие периоды. При этом величина большого периода соответствует длине складки цепи в кристалле, определенной методом электронной микроскопии. Поэтому в данном случае несомненно, что возникновение такой периодичности обусловлено наложением друг на друга кристаллических пластин (поверхности, по которым осуществляется контакт, содержат петли складок). Существенно, что и в менее изученных структурах, полученных кристаллизацией из расплава, когда затруднено применение метода электронной микроскопии, большие периоды вновь удается наблюдать методом дифракции электронов. Наличие больших периодов, а также совпадение их величин со значениями длины складки цепи в монокристаллах само по себе еще не свидетельствует о том, что закристаллизованный из расплава полимер содержит структурные элементы, построенные из складчатых цепей. Однако аналогия в изменении больших периодов в этих двух случаях, например при отжиге образцов, свидетельствует об аналогичной природе возникновения этого явления.

### СВЕТОРАССЕЯНИЕ

Рентгеновские лучи имеют длину волны порядка  $1 \text{ \AA}$ , и их широкоугловое рассеяние и дифракция легко обнаруживаются для частиц, разделенных теми же расстояниями. Атомы и ионы, конечно, удовлетворяют этому требованию, так что рентгеновские измерения позволяют изучать расположение атомов. Свет с длиной волны порядка  $5000 \text{ \AA}$  рассеивается частицами соответственно больших размеров. Именно с подобного рода частицами мы имеем дело в полукристаллических полимерах. Условие, необходимое для получения достаточно интенсивного рассеяния света от образца полимера, можно сформулировать, например, так: вдоль любого заданного направления показатель преломления должен меняться с

периодичностью порядка длины волны света. Практически этот метод позволяет обнаружить частицы размером в несколько сотен ангстрем. Однако изменение показателя преломления может быть обусловлено, к сожалению, несколькими причинами, что, очевидно, приводит к неопределенностям в интерпретации результатов. Например, пузырьки воздуха, имеющиеся в полимере, могут вызвать интенсивное рассеяние света, но они явно не имеют решающего значения для структуры самого полимера. Интенсивное рассеяние может быть обусловлено также дефектами поверхности образца, но и в этом случае нельзя получить никаких сведений о структуре полимера.

Даже при отсутствии таких явных осложнений часто достаточно трудно выяснить природу рассеивающих элементов. Так, например, простое изменение ориентации полимерных цепей может вызвать изменения показателя преломления. Хотя такие эффекты обычно вызваны той или иной перестройкой структуры при кристаллизации, их трудно интерпретировать в терминах определенных структурных образований. Следовательно, хотя метод светорассеяния часто оказывается очень удобным, интерпретация полученных результатов вызывает большие затруднения.

Для получения дополнительной информации можно использовать два других эффекта, связанных с явлением светорассеяния. Во-первых, свет, рассеянный различными центрами, может интерферировать; это приводит к изменению интенсивности рассеянного света в зависимости от угла рассеяния. Этот эффект, как и при дифракции рентгеновских лучей, можно использовать для определения расстояний между частицами. Во-вторых, если рассеивающие центры асимметричны и имеют различные показатели преломления в двух или трех взаимно перпендикулярных направлениях, то может происходить деполяризация рассеянного света. Это обуславливает возникновение двулучепреломления, наблюдаемого в скрещенных поляроидах для пленок большинства полимеров. Штейн и сотр. развили и применили этот метод главным образом для изучения структуры за-

кристаллизованных образцов, но наряду с этим были выполнены и некоторые исследования по кинетике кристаллизации. Одно из существенных преимуществ этого метода заключается в возможности применения его для исследования быстрых процессов. Например, открывается возможность изучения процессов кристаллизации, протекающих со столь высокими скоростями, что их невозможно исследовать, скажем, методом дилатометрии. Так, Мэгилл изучал кристаллизацию в тонких пленках полимеров путем регистрации рассеянного света, проходящего через микроскоп, сфокусированный на малый участок образца.

В общем, хотя детальный анализ данных светорассеяния обычно невозможен вследствие различных осложнений, этим методом можно легко получить результаты сравнительного характера, исследуя влияние таких факторов, как, например, температура кристаллизации. При кристаллизации из разбавленных растворов, где растущие элементы разделены большими расстояниями и поэтому вероятность интерференции лучей, рассеянных различными частицами, уменьшается, можно проводить более точные измерения.

### **ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Дифференциальный термический анализ является чрезвычайно удобным гибким методом для быстрого получения информации при исследовании плавления и кристаллизации полимеров. В последних работах и обзорах Ки указаны широкие возможности приложения этого метода и перспективы его применения в будущем. При кристаллизации полимера выделяется заметное количество теплоты; значительные тепловые эффекты можно обнаружить при исследовании очень малых образцов (приблизительно 0,1 г). Принцип метода дифференциального термического анализа состоит в подводе (или отборе) тепла к образцу (или от образца) с заданной скоростью и в определении скорости протекания процесса путем сравнения температуры образца с температурой эталона. В уста-

новившемся режиме скорость изменения температуры образца зависит от теплопроводности и теплоемкости. Поскольку последняя меняется при фазовом переходе второго рода (или при температуре стеклования), метод позволяет исследовать такие переходы\*. При плавлении или кристаллизации образца выделяется

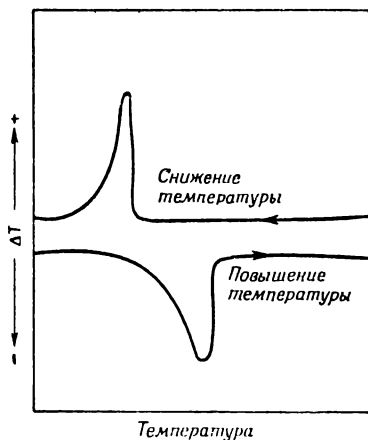


Рис. 24. Дифференциальный термический анализ. Типичная термограмма, на которой изображены эндотермический и экзотермический пики плавления и кристаллизации.

или поглощается дополнительное тепло, и эти эффекты проявляются в виде эндотермических и экзотермических пиков на термограммах. На рис. 24 приведены типичные термограммы. Кривая, полученная в режиме нагревания образца, свидетельствует о том, что плавление полимера осуществляется в конечном интервале температур (это типично для полимеров, ср. с рис. 3). Кривая, соответствующая охлаждению, указывает на необходимость существенного переохлаждения, прежде чем начнется кристаллизация.

\* Отождествляя процесс стеклования с фазовым переходом второго рода, автор допускает ошибку, поскольку в данном релаксационном процессе никакого термодинамического превращения фаз не происходит (см. Кобеко П. П., Аморфные вещества, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952). — *Прим. ред.*

Как правило, измерения производят в условиях непрерывного повышения или снижения температуры окружающей среды, при фазовых переходах первого рода происходит поглощение или выделение тепла. Вследствие этого изменяется температура, при которой происходит кристаллизация, так что количественные измерения скорости кристаллизации невозможны. Однако полуколичественные сравнения трудности не представляют. Так, изменяя скорость охлаждения образца, можно легко и удобно оценить скорость кристаллизации полимера в условиях, сходных с возникающими на практике, например при литье под давлением.

Метод позволяет также количественно сравнивать степени кристалличности образцов путем измерения площадей, очерчиваемых кривыми плавления. Измеренные площади пропорциональны степени кристалличности, и если произвести соответствующую калибровку, можно определить истинную теплоту плавления исследуемого вещества.

Кроме того, при изучении закаленных образцов, например полиэфиров, во всей области изменения температуры от комнатной до точки плавления удастся обнаружить и другие переходы. Вначале при низких температурах (но выше температуры стеклования) может происходить так называемая «холодная кристаллизация», причем можно считать, что образец существует в жидкоподобном состоянии, даже если он находится при температуре значительно ниже температуры плавления. Затем становятся заметными плавление и отжиг; при этом менее совершенные кристаллические образования плавятся и перестраиваются, переходя в более стабильное состояние. Наконец, при температурах ниже истинной температуры плавления может также наблюдаться переход, соответствующий дезориентации цепей в вытянутом образце.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что метод дифференциального термического анализа исключительно многосторонен и, хотя он не находит эффективного применения для исследования

изотермической кристаллизации, с его помощью можно просто, быстро и на относительно малых образцах получить важные сведения о поведении полимера в условиях, приближающихся к практическим.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Выше описаны методы, наиболее широко применявшиеся в прошлом, причем были выделены те из них, которые имеют прямое или косвенное отношение к изучению процесса кристаллизации в противоположность методам исследования морфологии. Этим список не исчерпывается, так как любое свойство, проявляющееся по-разному для жидкого и закристаллизованного состояния, можно в принципе использовать при изучении процесса кристаллизации, хотя кинетический подход выдвигает дополнительный важный критерий — возможность измерения заданного свойства в короткие промежутки времени.

Для исследования кинетики кристаллизации могут быть применены методы измерения показателя преломления, диэлектрической проницаемости и метод инфракрасной спектроскопии (последний метод успешно использовали в прошлом). Все эти методы с рассмотренными выше можно разделить на две группы — методы, основанные на каком-либо свойстве, являющемся функцией общей степени превращения вещества в кристаллическое состояние и отражающем в совокупности процесс зародышеобразования и роста (типичный пример — дилатометрия), и методы, которые, подобно оптической микроскопии, позволяют исследовать отдельные структурные образования в процессе развития. Методы первой группы применяются более часто, но, как будет показано ниже, механизм кристаллизации слишком сложен, так что данные, получаемые этими методами, не могут быть вполне однозначными. Поэтому в будущем наиболее широкое развитие, по-видимому, получают методы, позволяющие раздельно исследовать процессы зародышеобразования и роста, или системы, в которых можно надежно прерывать процесс кристалли-

зации «замораживанием», чтобы сделать возможным проведение последующих измерений при обычной температуре.

## ЛИТЕРАТУРА

- Berl W. G., ed., *Physical Methods in Chemical Analysis*, vol. I, New York & London, Academic Press, 1960.
- Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», М., 1966.
- Lawson D. F., *The Technique of Photomicrography*, London, George Newnes, 1960.
- Maggi J. H., Light-scattering. *Polymer*, 2, 221, 1961.

## ***4. Валовая кинетика кристаллизации***

Большинство исследований кинетики кристаллизации полимеров было выполнено dilatометрическим методом. Таким образом, в этих исследованиях измерялась суммарная скорость зародышеобразования и роста кристаллов. Плотность кристаллического полимера неизменно больше плотности переохлажденного расплава при той же температуре, и, поскольку обусловленные этим изменения объема превышают в некоторых случаях 5%, dilatометрия представляет собой удобный метод определения степени кристалличности в блочных образцах в зависимости от продолжительности кристаллизации.

### **ОСНОВЫ КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Общая теория кинетики фазовых превращений была развита в 1940 г. Аврами. Несколько позже (в 1945 г.) Эванс опубликовал аналогичные уравнения для описания роста кругов и сфер с целью применения их для интерпретации распространения центров коррозии на металлических поверхностях и образования зерен внутри металлических блоков. Приложения этих принципов к кристаллизующимся полимерным системам были развиты в начале 50-х годов Морганом и сотр. в Англии и Флори и Манделькерном в США. В основе кинетического анализа кристаллизации полимеров лежит допущение о том, что процесс кристаллизации состоит из нескольких стадий. Законность допущения о существовании каждой из этих стадий должна быть подробно рассмотрена.

### ***Хаотическое зародышеобразование***

Полагают, что при быстром охлаждении расплава полимера до некоторой температуры ниже темпера-

туры плавления возникновение зародышей кристаллизации происходит в точках, беспорядочно распределенных по всему объему образца.

### ***Кинетика зародышеобразования***

Зародыши могут появиться либо мгновенно в начальный момент кристаллизации, как только достигнута заданная температура, либо возникновение зародышей может происходить на протяжении всего процесса кристаллизации в жидкой фазе. В первом случае число зародышей не зависит от времени, во втором принято считать, что существует зависимость

$$n = Nt, \quad (1)$$

где  $n$  — число зародышей в момент времени  $t$  в единице объема, а  $N$  — скорость зародышеобразования.

### ***Природа процессов роста***

Принято считать, что рост зародышей может быть одномерным, двумерным или трехмерным. При этом образуются соответственно стержни, диски и сферы. В конечном счете растущие элементы сталкиваются, в местах соприкосновения рост прекращается и вся масса превращается в новую фазу.

### ***Кинетика роста кристаллов***

Линейные размеры растущих кристаллических образований увеличиваются во времени, и обычно полагают, что

$$r = Gt, \quad (2)$$

где  $r$  — соответствующий линейный размер (например, радиус для сферической частицы) и  $G$  — скорость роста.

### ***Плотность растущих кристаллов***

Не следует ожидать, что закристаллизованный полимер должен быть полностью кристаллическим, хотя

ранее считали, что степень кристалличности, а следовательно, и плотность кристаллического полимера постоянны. В последующем обсуждении плотность жидкой фазы обозначается  $\rho_L$ , а плотность кристаллических образований  $\rho_s$ , следовательно, полностью отверженный материал имеет также плотность  $\rho_s$ .

Математическая обработка экспериментальных результатов, согласно Моргану и Флори и Манделькерну, позволяет установить соотношение между плотностью кристаллизующейся системы и продолжительностью кристаллизации. Параметры, полученные с помощью такой обработки, дают информацию о природе роста кристаллов. Важнейший параметр, так называемый показатель Аврами, определяется механизмом роста кристаллов и природой процесса зародышеобразования и поэтому выражается суммой числа измерений, в которых происходит рост, и порядка временной зависимости процессов зародышеобразования. Так, для часто встречающегося роста трехмерных сферолитов из зародышей, число которых увеличивается со временем линейно (спорадическое зародышеобразование), показатель Аврами имеет значение  $3+1=4$ . Кроме того, можно вычислить константу скорости, определяющуюся константами скорости зародышеобразования и роста. Этот параметр в принципе может быть найден независимыми измерениями составляющих констант микроскопическим методом.

Для начальной стадии кристаллизации требуемое уравнение может быть выведено с помощью простых алгебраических преобразований. Трудности возникают, когда приходится учитывать столкновения растущих частиц, и именно на этой стадии подходы Морган и Флори и Манделькерн различаются, поскольку они основаны на приближениях Эванса и Аврами соответственно. Так как конечные уравнения тоже несколько различны, имеет смысл привести здесь приближенное соотношение для ранних стадий кристаллизации. Расчеты показывают, что оно согласуется с экспериментальными данными для большинства процессов кристаллизации до степеней превращения  $\sim 30\%$ , так что это соотношение можно ис-

пользовать для проверки более сложных выражений, сравнивая их с точностью до двух первых членов разложения в степенной ряд.

Ниже рассматривается пример спорадического зародышеобразования и трехмерного роста сферолитов. Уравнения для других систем, описывающие, например, рост стержневидных частиц, могут быть выведены аналогичным образом.

### ПРОСТОЙ АНАЛИЗ РАННИХ СТАДИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Если предположить, что сферолиты зарождаются и растут в течение времени  $x$ , то число зародышей, образованных в следующий малый интервал времени  $dx$ , равно

$$\frac{NW_0 dx}{\rho_L},$$

где  $W_0$  — вес кристаллизующейся массы в нулевой момент времени, а  $N$  — скорость зародышеобразования [см. уравнение (1)]. Если нас интересует степень кристалличности в момент времени  $t$ , то массу кристаллов, образовавшихся за время  $(t-x)$ , можно выразить формулой

$$dW_s = W_0 \frac{N}{\rho_L} dx \cdot \frac{4}{3} \pi G^3 (t-x)^3 \rho_s,$$

где  $G$  — линейная скорость роста [уравнение (2)] в интервале времени  $(t-x)$ .

Отсюда  $W_s$  — количество вещества, превратившегося в сферолиты к моменту времени  $t$ , равно

$$W_s = \int_0^t \frac{4\pi N G^3 W_0 \rho_s (t-x)^3 dx}{3\rho_L},$$

или

$$\frac{W_s}{W_0} = \frac{\pi N G^3 \rho_s t^4}{3\rho_L}. \quad (3)$$

Так как весовая доля жидкой фракции ( $W_L/W_0$ ) в момент времени  $t$  задается выражением  $1 - \frac{W_s}{W_0}$ , уравне-

ние (3) может быть представлено в виде

$$\frac{W_L}{W_0} = 1 - \frac{\pi N G^3 \rho_s t^4}{3 \rho_L} \quad (4)$$

На основании уравнения (3) можно сделать вывод, что в рассматриваемом случае, т. е. для роста сферолитов из спорадически возникших зародышей, весовая доля кристаллического материала должна возрастать пропорционально  $t^4$ . Показатель степени 4 и есть показатель Авраами, и, как отмечено выше, он складывается из числа измерений, в которых происходит рост, равного 3, и порядка временной зависимости процесса зародышеобразования, равного 1. На практике, конечно, исходят из экспериментальных данных, и, если найденное значение оказывается равным 4, механизм зародышеобразования и роста считают известным.

#### **ПОДРОБНОЕ РАССМОТРЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, УЧИТЫВАЮЩЕЕ ВЗАИМНЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯ РАСТУЩИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ**

Распространение уравнений (3) и (4) на более поздние стадии кристаллизации, когда становятся важными столкновения растущих элементов кристаллической структуры, возможно осуществить в принципе двумя способами. Первый из них, согласно теории Эванса, опирается на допущение, которое приводит к несколько ошибочным результатам. Происхождение ошибки связано с предположением о том, что центры расширяющихся дисков или шаров неподвижны относительно друг друга. Это, очевидно, не справедливо для кристаллизующегося полимера, объем которого постоянно уменьшается. Ниже излагается другой подход, развитый Манделькерном и Флори на базе теории Авраами. Разница между результатами, к которым приводят оба подхода, однако, незначительна, и поэтому полезно сравнить данные, полученные согласно теории Манделькерна и Флори, с результатами, полученными исходя из приближения Моргана — Эванса (см. литературу в конце главы).

После некоторого момента времени  $x$  соотношение количества материала  $dW_s$ , закристаллизованного в последующий малый интервал времени  $dx$ , и того количества полимера, которое закристаллизовалось бы при отсутствии взаимных столкновений  $dW'_s$ , полагают равным

$$\frac{dW_s}{dW'_s} = 1 - \frac{W_s}{W_0},$$

где  $1 - \frac{W_s}{W_0}$  — весовая доля жидкой фазы. Это простое выражение говорит о том, что при небольших степенях превращения влияние взаимных столкновений мало и что  $dW_s/dW'_s$  уменьшается до нуля, когда кристаллизация близка к завершению.

Общий гипотетический вес закристаллизованного материала  $W'_s$  в момент  $x$  (столкновения растущих кристаллических образований не учитываются) можно найти исходя из уравнений (3). Дифференцируя уравнения (3), получаем

$$dW'_s = \frac{4\pi W_0 N G^3 \rho_s x^3 dx}{3\rho_L}$$

и

$$\frac{dW_s}{W_0 \left(1 - \frac{W_s}{W_0}\right)} = \frac{4\pi N G^3 \rho_s x^3 dx}{3\rho_L}.$$

Интегрирование от 0 до  $t$  по  $x$  дает

$$\ln \left( \frac{W_0 - W_s}{W_0} \right) = - \frac{\pi N G^3 \rho_s t^4}{3\rho_L} \quad (5)$$

или

$$\frac{W_s}{W_0} = \exp(-zt^4), \quad (6)$$

где  $z$  — константа скорости, равная  $(\pi N G^3 \rho_s / 3\rho_L)$ .

Уравнения (5) и (6) представляют собой разновидности уравнения Авраами, и легко видеть, что первые два члена разложения формулы (6) в ряд приводят к уравнению (4), что и следовало ожидать для малых значений  $t$ , когда взаимным столкновением можно пренебречь.

## АНАЛИЗ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Для применения уравнений (5) и (6) необходимо связать степень кристалличности  $\frac{W_0 - W_L}{W_0}$  с объемом полимера, измеряемым дилатометрически.

Полный объем  $V_t$  частично закристаллизованного полимера в момент  $t$  равен

$$V_t = \frac{W_L}{\rho_L} + \frac{W_0 - W_L}{\rho_s} = \frac{W_0}{\rho_s} + \frac{W_L}{\rho_L} - \frac{W_L}{\rho_s}.$$

$W_0$  — вес системы, который в течение всего процесса безусловно остается постоянным, так что конечный объем  $V_\infty$  задается выражением  $W_0/\rho_s$ , где  $\rho_s$  — плотность каждого растущего сферолита, а также плотность образца полимера, целиком состоящего из сферолитов. Аналогично  $\rho_L$  равно  $W_0/V_0$ , так что

$$V_t = V_\infty + W_L \left( \frac{V_0}{W_0} - \frac{V_\infty}{W_0} \right)$$

и

$$\frac{W_L}{W_0} = \frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty}. \quad (7)$$

Замена объемов на соответствующие высоты уровней мениска в дилатометре приводит к выражению

$$\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = \frac{W_L}{W_0} = \exp(-zt^4). \quad (8)$$

Если рассматривают другие типы зародышеобразования и роста кристаллов, можно вывести уравнения, аналогичные уравнению (8). Обобщенное уравнение Аврами имеет вид

$$\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = \exp(-zt^n), \quad (9)$$

где  $n$  — показатель Аврами. Возможные значения, принимаемые  $n$ , приведены в табл. 3.

Строя зависимость  $\log \left[ -\log \left( \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \right) \right]$  от  $\log t$ , по наклону прямой определяют  $n$ , а отрезок, отсекае-

Таблица 3

**Величины показателя Аврами для различных типов зародышеобразования и роста кристаллов**

$n$	
$3 + 1 = 4$	Рост сферолитов из спорадических зародышей ( $n \propto t^{1,0}$ )
$3 + 0 = 3$	Рост сферолитов из мгновенно образующихся зародышей
$2 + 1 = 3$	Рост дисковидных образований из спорадических зародышей
$2 + 0 = 2$	Рост дисковидных образований из мгновенно образующихся зародышей
$1 + 1 = 2$	Рост стержневидных образований из спорадических зародышей
$1 + 0 = 1$	Рост стержневидных образований из мгновенно образующихся зародышей

мый на оси ординат, дает значение константы скорости  $z$ . Значения  $z$  и  $n$  — основные параметры, которые могут быть получены при исследованиях кинетики кристаллизации полимеров в блоке. Показатель Аврами дает качественную информацию о природе процессов зародышеобразования и роста, в то время как константа скорости  $z$ , будучи известной функцией скоростей зародышеобразования и роста, в принципе может служить для количественной проверки процесса кристаллизации, если удастся определить параметры  $G$  и  $N$  с помощью микроскопических исследований.

Разными исследователями были предложены два других параметра, характеризующие валовую скорость кристаллизации, но они также могут быть получены из основного уравнения Аврами (9). Первый параметр — период индукции. Как можно видеть из рис 19, в начале процесса кристаллизации имеется период, когда изменение объема системы практически невозможно обнаружить. Это лишь простое следствие

формы уравнения Авраами, и при заданной «средней» скорости кристаллизации этот период тем длительнее, чем выше значение  $n$ . [Для  $n=1$  период индукции отсутствует и процесс имеет конечную скорость в нулевой момент времени, что можно легко показать, дифференцируя уравнение (9) и подставляя  $t=0$ .] Период индукции кончается в тот момент, когда отличие  $W_L/W_0$  от единицы становится экспериментально определенным, и если этой величине приписать некоторое фиксированное значение (например, 0,99), то ясно, что период индукции может служить мерой скорости кристаллизации при условии, что  $n$  остается постоянным.

Другой иногда используемой мерой скорости кристаллизации является полупериод кристаллизации. По своим функциональным свойствам этот параметр напоминает индукционный период, и можно легко показать, что

$$t_{1/2} = \left( \frac{\ln 2}{z} \right)^{1/n}. \quad (10)$$

Таким образом,  $t_{1/2}$  также является функцией как  $z$ , так и  $n$ , следовательно, трудно произвести непосредственное сравнение скоростей двух процессов с разными величинами  $n$  с помощью этого параметра.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

В 1954 г. в работах Моргана и сотр., а также Флори и Манделькерна было показано, что кристаллизация полимеров протекает в соответствии с уравнением Авраами (9). На рис. 25 изображена зависимость между долей закристаллизованного полимерного материала  $\frac{W^s}{W_0} = \left( 1 - \frac{W^L}{W_0} \right)$  и продолжительностью кристаллизации для образца полиэтилентерефталата, кристаллизовавшегося при трех разных температурах. Сплошные линии соответствуют теоретическим кривым, рассчитанным по уравнению Авраами с  $n=2$  для  $110^\circ$  и с  $n=4$  для более высоких температур. Значение параметра  $z$  было выбрано мето-

дом подбора. Как видно, предсказываемое теоретически увеличение скорости фазового превращения и последующее ее снижение на стадии, когда растущие кристаллические образования соприкасаются, находит экспериментальное подтверждение. Также очевидно,

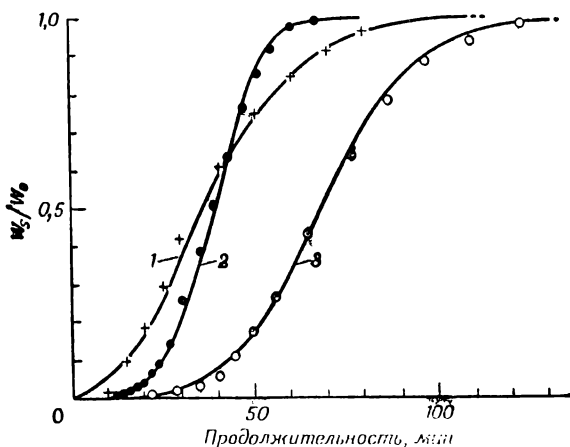
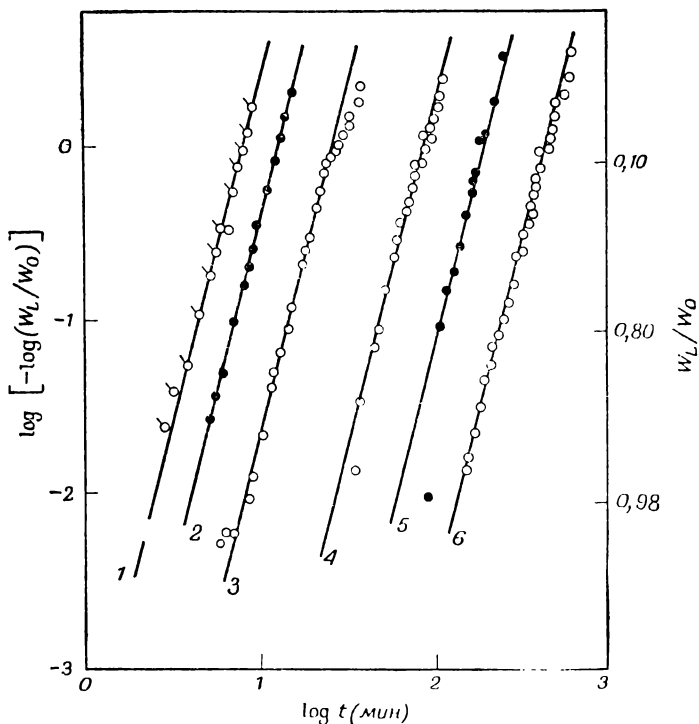


Рис. 25. Изотермы кристаллизации полиэтилентерефталата (Keller A., Lester C. R., Morgan L. B., Phil. Trans., A247, 1, 1954).

Температура, °C: 1 — 110; 2 — 236; 3 — 240.

что при разных условиях кристаллизации (в этом случае при разных температурах кристаллизации) изменяется механизм процесса, что отражается в изменении вида кривых и изменении показателя Аврами от 2 до 4. Другие исследователи, например Такаянаги, представили полученные ими результаты в форме графиков, отражающих зависимость  $\left(\log \left[-\log \frac{W}{W_0}\right]\right)$  от  $\log t$ , из которых можно найти значение  $n$  по наклону кривых. Примером может служить рис. 26, на котором приведены данные для полиэтиленадипата. Из данных, представленных на рисунке, видно,

что экспериментальные результаты приблизительно описываются уравнением (9) в некоторой области температур кристаллизации.



Р и с. 26. Графики в координатах уравнения Аврами для процессов кристаллизации фракционированного образца полиэтиленадипата при разных температурах (Takayanagi M., Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., 16, 112, 1957).

Температура, °C: 1—14,5; 2—29,8; 3—35,2; 4—40,5; 5—44,0; 6—47,0.

#### ОТКЛОНЕНИЯ ОТ УРАВНЕНИЯ АВРАМИ

Графический анализ, согласно уравнению Аврами, при значениях  $n$ , представленных в табл. 3, в прошлом неоднократно применяли для определения механизма процессов кристаллизации. Однако необхо-

дима строгая проверка для того, чтобы установить, что получаемые экспериментальные данные точно удовлетворяют уравнению Аврами. Ранее очень распространенным приемом было сравнение опытных данных с теоретически вычисленными кривыми Аврами, для которых величину  $n$  выбирали заранее.

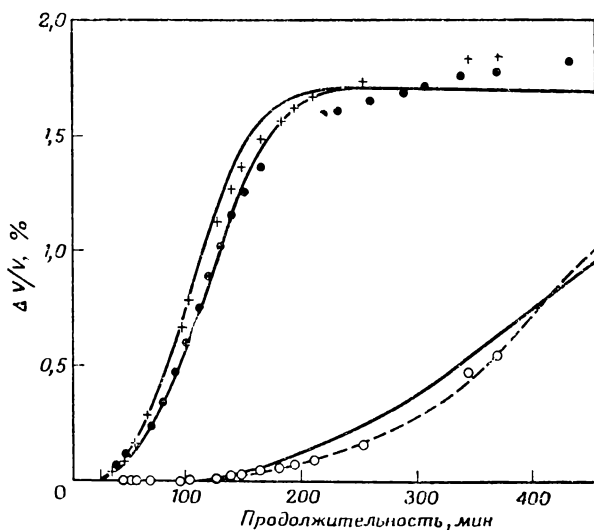


Рис. 27. Кристаллизация различных образцов каучука при температуре  $-26^\circ$ . Сплошные линии соответствуют  $n=4$  (при соответствующем значении  $z$ ); пунктирная линия получена для  $n=3$  (Gent A. N., Trans. Inst. Rubber Ind., 30, 139, 1954).

Гент показал, что различие между двумя кривыми с  $n=3$  и  $n=4$  не очень велико (рис. 27). Поэтому, если определение величины  $n$  имеет существенное значение, утверждение о том, что эта величина для данного процесса строго равна, например, 4, может быть сделано только с очень большой осторожностью.

Неоднозначность выбора величин  $h_0$  и  $h_\infty$ , возникающая при их экспериментальном определении, как уже было указано в гл. 3, может приводить к ошибкам. Однако еще более важно то, что экспериментальные результаты представляют в виде графиков

зависимости  $\left(\log \left[-\log \frac{W_L}{W_0}\right]\right)$  от  $\log t$ . Такая трансформация координатных шкал может привести к

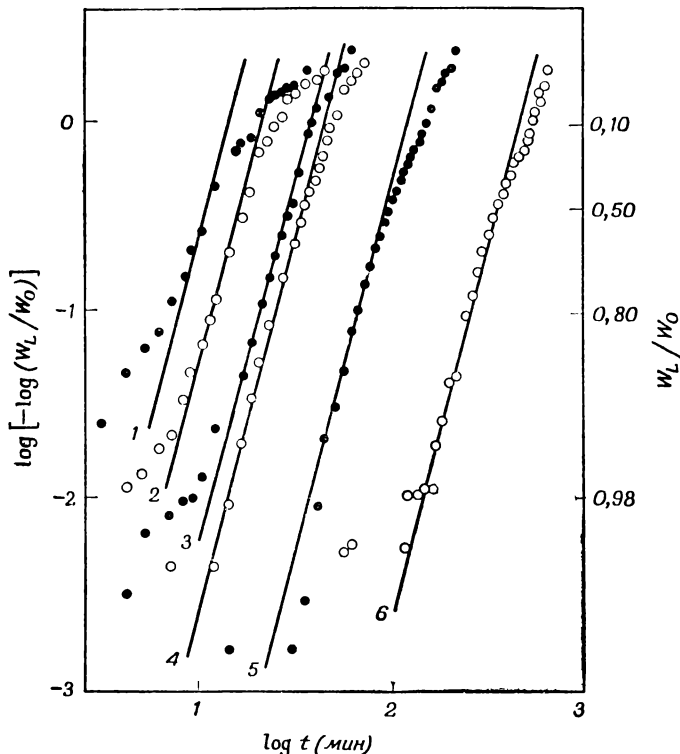


Рис. 28. Графики в координатах уравнения Аврами для кристаллизации нефракционированного образца полиэтиленадипата при различных температурах. В этом случае наблюдается только частичное соответствие экспериментальных данных уравнению Аврами, причем в более узком интервале степеней кристалличности, чем на рис. 26 (Такауаги М., Мет. Fac. Eng. Kyushu Univ., 16, 112, 1957).

Температура, °С: 1—16; 2—20; 3—25; 4—30; 5—35; 6—40.

появлению лишь внешнего сходства между экспериментальными данными и результатами, предсказываемыми уравнением Аврами, хотя на самом деле

уравнение Авраами может описывать лишь одну из стадий всего процесса кристаллизации. Такой вывод хорошо подтверждается данными Такаянаги, полученными для нефракционированного образца полиэтиленадипата (рис. 28). Из данных, приведенных на этом рисунке, видно, что лишь некоторая часть всего процесса кристаллизации, а именно его первая половина (см. правую ось абсцисс) описывается уравнением Авраами.

Отклонения от уравнения Авраами, обнаруженные для некоторых процессов кристаллизации, еще не означают, что сведения, которые можно извлечь из анализа экспериментальных данных по Авраами, ошибочны по существу. Есть ряд причин, объясняющих появление таких отклонений. К таким причинам в первую очередь относится возможность одновременного или последовательного протекания процессов кристаллизации, обладающих разными механизмами. Так, например, может происходить одновременный рост сферолитов разных типов (такой эффект был экспериментально обнаружен для найлона-6,6 и полипропилена). Кроме того, сходные кристаллические образования могут одновременно развиваться из зародышей, которые возникают как спорадически, так и мгновенно. Примером последовательно протекающих процессов является образование сферолитов из стержневидных и пластинчатых зародышей (рис. 10). Во всех этих случаях значение параметра  $n$  уравнения Авраами может постепенно изменяться в течение процесса кристаллизации. Вполне вероятно, что некоторые экспериментально обнаруживаемые отклонения от уравнения Авраами могут быть обусловлены именно этой причиной.

Однако более поздние работы свидетельствуют о том, что даже в явно простых случаях значение  $n$ , полученное из анализа экспериментальных данных по уравнению Авраами, может привести к неверным выводам. Так, например, дилатометрическое изучение кристаллизации полиоксиэтилена в блоке приводит к значению  $n=2,0$ . Это, согласно табл. 3, должно означать, что кристаллические образования могут

быть дискообразными (при мгновенном зародышеобразовании) или стержневидными, если зародышеобразование протекает спорадически. В данном частном

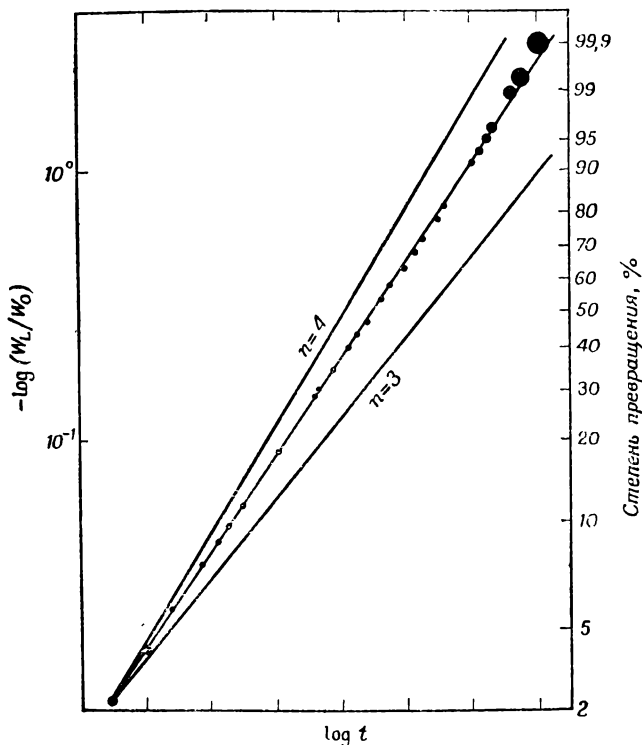


Рис. 29. Кристаллизация полидекамтилентерефталата при температуре  $122,95^\circ$ . Данные эксперимента соответствуют уравнению Аврами, если показатель  $n$  дробное число ( $n = 3,587 \pm 0,008$ ) (Banks W., Hay J. N., Sharples A., J. Polymer Sci., A2, 4059, 1964).

случае рост кристаллов очень удобно наблюдать под микроскопом, так что блочные образцы могут быть непосредственно изучены в течение процесса кристаллизации. Результаты вполне однозначно указывают (рис. 21), что в действительности образуются хорошо развитые сферолиты, причем образование зародышей

происходит мгновенно, что соответствует  $n=3$ . Тот факт, что анализ по Авраами приводит к неправильным представлениям о процессе кристаллизации в этом случае, заставляет сомневаться в выводах, сделанных согласно методу Авраами, в тех случаях, когда растущие кристаллические образования так малы, что непосредственная проверка невозможна.

О присутствии осложняющих факторов свидетельствуют также некоторые современные исследования, в которых найденное значение  $n$  представляет собой дробное число. Из данных, приведенных на рис. 29, видно, что экспериментальные результаты, полученные для полидекаметилентерефталата, строго удовлетворяют уравнению Авраами почти для всего процесса кристаллизации. Значение  $n$ , определяемое по углу наклона прямой, составляет 3,59, что значительно отличается от ближайших целых значений, приведенных в табл. 3. Было также показано, что эти дробные значения, выходящие за рамки теории, не могут быть объяснены одновременным протеканием процессов, характеризующихся разными значениями  $n$ .

### ОГРАНИЧЕНИЯ АНАЛИЗА ПО МЕТОДУ АВРААМИ

Анализ кинетики фазового превращения по методу Авраами может быть строгим, если действительно имеет место образование зародышей, которые затем растут до тех пор, пока соприкосновение соседних кристаллических структур не ограничивает их дальнейший рост. Однако процесс кристаллизации полимеров представляет собой особый случай, рассмотрение которого требует дополнительных предположений, высказанных в начале этой главы. Как было показано выше, анализ по Авраами приводит к результатам, которые в ряде случаев могут оказаться неверными. Поэтому следует разобрать эти дополнительные предположения, чтобы оценить их законность.

### Хаотическое зародышеобразование

Хаотическое зародышеобразование — важнейшее требование для возможности применения уравнения

(9). Для иллюстрации этого требования рассмотрим процесс, при котором полимер заключен в трубчатом сосуде, сконструированном из материала, способного инициировать кристаллизацию полимера. В этом случае зародышеобразование явно нехаотическое и происходит оно на поверхности цилиндрической массы, затем кристаллизация распространяется внутрь сосуда до тех пор, пока процесс скачкообразно не прекратится на оси цилиндра. Таким образом, здесь не осуществляется асимптотическое приближение к окончанию кристаллизации, которое отвечало бы уравнению (9).

В некоторых полимерах, таких, как найлон-6,6, зародыши очень легко образуются на линиях и поверхностях напряжений (рис. 15). В таких случаях можно ожидать аномалий и в кинетике кристаллизации. Кроме этого редкого исключения, зародышеобразование обычно происходит беспорядочно, так что предположение о хаотическом зародышеобразовании может быть принято как верное.

### ***Кинетика зародышеобразования***

Обычно считают, что процесс образования зародышей либо не зависит, либо зависит линейно от продолжительности, и хотя наблюдали исключения из этого общего правила, они достаточно редки, что подтверждает законность выдвинутого предположения.

### ***Природа процесса роста кристаллов***

На первый взгляд может показаться, что рост кристаллов возможен только в одном, двух или трех измерениях; при этом должны образовываться стержни, диски или сферы, а вклад процесса роста в показатель Авраами должен составлять 1, 2 или 3 соответственно. Однако при радиальном росте стержневидных фибрилл из одного зародыша, который приводит к развитию сферолитов (см. гл. 2), могут возникать

определенные осложнения. При этом происходит сферическое раздвижение границ, заключающих такое радиально-симметричное образование, причем концентрация кристаллического материала в каждой последующей оболочке различна. Это эквивалентно изменению плотности сферических тел в радиальном направлении, что будет рассмотрено ниже.

### ***Кинетика роста кристаллов***

Предположение о постоянстве скорости роста, подразумеваемое в уравнении (2), находит экспериментальное подтверждение. Более подробно это рассмотрено в гл. 7; здесь же достаточно отметить, что, несмотря на некоторые изменения скорости роста, они не настолько часты, чтобы служить причиной более общих отклонений от уравнения Авраами, наблюдаемых на практике.

### ***Плотность растущих частиц***

Как указано выше, вполне возможно, что при развитии сферолитов, осуществляющемся путем радиального роста ветвящихся фибрилл из центрального зародыша (рис. 9), плотность упаковки будет изменяться по мере удаления от центра сферолита. Естественно ожидать, что плотность будет уменьшаться вдоль радиуса и, следовательно, со временем. Это должно оказать влияние на вид уравнения Авраами, так как при выводе, например, уравнения (5), предполагалось, что плотность твердой фазы  $\rho_s$  — постоянна. Если ввести соответствующую функцию плотности, то можно получить модифицированное уравнение Авраами

$$\frac{W_L}{W_0} = \exp(-z' t^n A t^{-m}), \quad (11)$$

где  $A t^{-m}$  выражает зависимость плотности материала от продолжительности процесса кристаллизации. При  $m=0$  получаем обычное уравнение Авраами [уравнение (6)]. Если же  $m>0$ , то нельзя рассчитывать, что

показатель  $n$ , найденный путем формального анализа, даст однозначную информацию о процессах зародышеобразования и роста.

В подавляющем большинстве исследований, выполненных к настоящему времени, найденные значения  $n$  не превосходят 4. В случае когда  $n=4$ , принято считать, что углы разветвления фибрилл при развитии сферолитов настолько малы, что образовавшаяся плотно упакованная масса на протяжении всего процесса кристаллизации характеризуется постоянной плотностью. При этих условиях значение  $n=4$ , по-видимому, однозначно указывает на рост сферолитов из спорадических зародышей. Когда же  $n < 4$  и при этом даже целое число, никаких однозначных выводов сделать нельзя.

Все это могло бы привести к выводу о том, что исследование процесса кристаллизации в соответствии с уравнением Авраами нецелесообразно. Это, однако, не совсем правильно по крайней мере по двум причинам.

Прежде всего изучение кристаллизации в блоке часто оказывается единственным путем, который позволяет получить сведения о процессе кристаллизации полимера, если размеры кристаллических образований слишком малы, чтобы их можно было исследовать микроскопически. Часто практически важными оказываются данные о влиянии таких параметров, как температура кристаллизации, температура расплава, молекулярный вес полимера и концентрация пластификатора. Для оценки влияния этих факторов на процесс кристаллизации достаточно выполнить грубые измерения, например из данных дилатометрии оценить обратную величину полупериода кристаллизации [уравнение (10)].

Во-вторых, уравнение Авраами в некоторых случаях соблюдается очень строго, хотя  $n$  может быть и дробным числом. Это заставляет предложить механизм роста, который мог бы объяснить указанную особенность, основываясь на известной морфологии сферолитов. Ряд исследователей пытались дать такое обобщенное толкование уравнения Авраами.

## ЛИТЕРАТУРА

- Doremus R. H., Roberts B. W., Turnbull D., eds, Growth and Perfection of Crystals, New York & London, John Wiley, 1958.
- М а н д е л ь к е р н Л., Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», М.—Л., 1966.
- Morgan L. B., *In Progress in High Polymers*, vol. I, ed. by Robb J. C. and Peaker F. W., London, Heywood, 1961,

## 5. Вторичная кристаллизация

Процесс кристаллизации полимера в блоке не всегда завершается в соответствии с предсказаниями уравнения Аврами. В общем случае, если рост сферолитов или предшествующих им кристаллических образований заканчивается при столкновении их друг с другом — а именно это предположение положено в основу вывода уравнения Аврами, — легко вычислить, что если за время  $t$  закристаллизовывается 90% полимера, то за время  $10t$  полимер должен закристаллизоваться более чем на 99%. Однако для многих полимеров этого не наблюдается и, как показано на рис. 30, первая стадия кристаллизации или стадия, описываемая уравнением Аврами, сопровождается вторичным процессом. На этой стадии происходит непрерывное увеличение кристалличности вещества, и этот вторичный процесс часто настолько растянут во времени, что экспериментально не удается наблюдать его завершения. Две стадии кристаллизации часто недостаточно четко разграничены, но если первая стадия подчиняется уравнению Аврами, как показано на рис. 31, то излом на кривых выражен более ясно.

Ряд исследователей показали, что изменение кристалличности во времени в процессе вторичной кристаллизации подчиняется совершенно другому закону, который можно выразить следующим уравнением:

$$X = C + D \log(t - t_0), \quad (12)$$

где  $X$  — весовая доля кристаллической фазы в момент времени  $t$ , а  $t_0$  — начало вторичного процесса. Наличие двух стадий, очевидно, усложняет анализ кинетики кристаллизации, и одно из затруднений (о нем уже упоминалось ранее) заключается в выборе подходя-

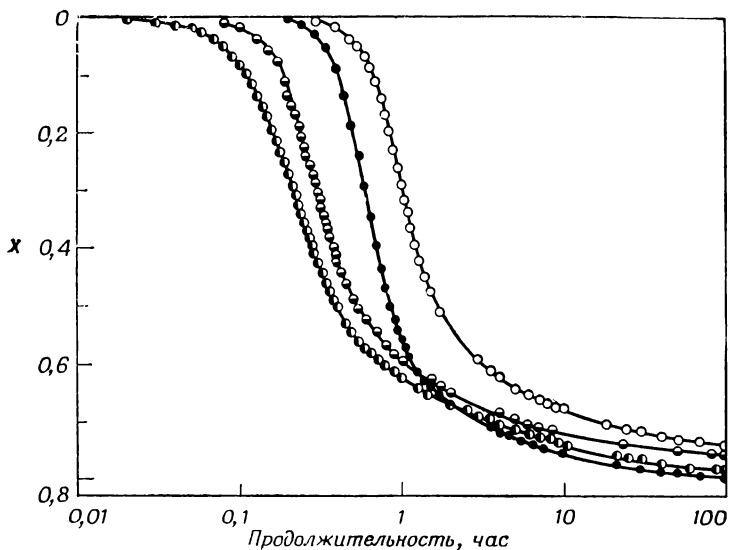


Рис. 30. Изотермы кристаллизации для различных образцов полиэтилена ( $126^{\circ}$ ). Переход от первичной стадии ко вторичной медленной стадии не сопровождается появлением на кривых изломов (Rabesiaka J., Kovacs A. J., J. Appl. Phys., 32, 2314, 1961).

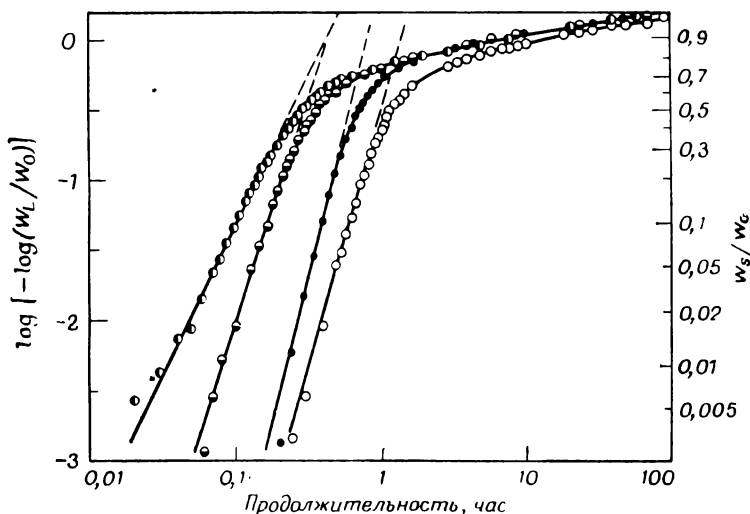


Рис. 31. Изотермы кристаллизации. Графики построены в соответствии с уравнением Аврамы и данными рис. 30; видно, что только первая стадия процесса описывается этим уравнением (Rabesiaka J., Kovacs A. J., J. Appl. Phys., 32, 2314, 1961).

шего значения для величины  $h_{\infty}$ , которая входит в уравнение (9). Эта величина соответствует гипотетическому объему, который занимал бы образец по окончании первой стадии, если бы на этой стадии не протекали никакие вторичные кристаллизационные процессы. В самом деле, если величину  $h_{\infty}$  подобрать так,

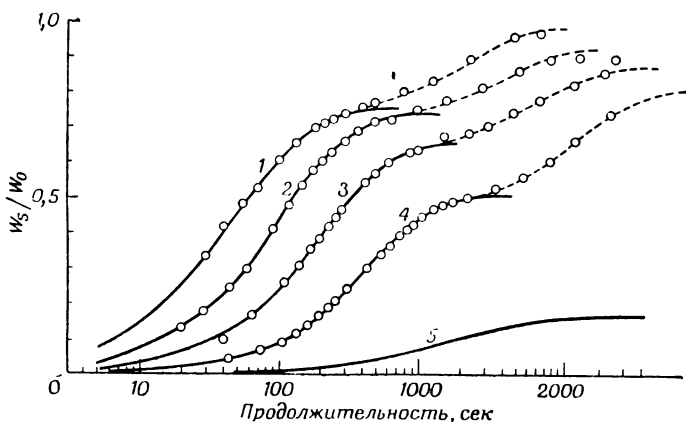


Рис. 32. Изотермы кристаллизации полиэтилена. Кристаллизацию проводили под высоким давлением ( $1225 \text{ кг/см}^2$ ). Первая и вторая стадии разделены достаточно четко (Matsuoka S., Polymer Sci., 42, 511, 1960).

Температура, °C: 1 — 138,9; 2 — 146,1; 3 — 148,9; 4 — 151,7; 5 — 154,4.

чтобы при возможно больших степенях кристаллизации соблюдалось максимальное соответствие кинетики с уравнением Аврами, то последующее уменьшение объема кристаллизующейся массы наилучшим образом согласуется с уравнением (12). Это подтверждает предположение о достаточно малом наложении двух стадий кристаллизации.

В процессах кристаллизации некоторых полимеров первичная и вторичная стадии разделены гораздо заметнее по сравнению с другими процессами. Например, при кристаллизации полиэтилена в обычных условиях на простых графиках зависимости степени кристалличности от продолжительности процесса не

обнаруживается никакого излома. Две стадии выявляются только в том случае, если анализ данных кинетики кристаллизации проводят так, как показано на рис. 31. С другой стороны, в полиамидах двухстадийность кристаллизации становится очевидной при построении стандартных изотерм. Аналогичный излом на изотермах можно обнаружить даже и для полиэтилена, если проводить кристаллизацию под высоким давлением (рис. 32).

Анализ первой стадии кристаллизации основан на предпосылках, подробно рассмотренных в предыдущих главах. В основном процесс сводится к образованию зародышей кристаллизации и росту этих зародышей, причем развитие кристаллических структур прекращается вследствие столкновения их друг с другом. Такое рассмотрение лежит в основе математического вывода уравнения Аврами. Анализ кинетических данных состоит в том, чтобы установить, в какой степени наблюдаемые результаты соответствуют выбранной модели. При изучении второй стадии используется противоположный подход. Соответствие между экспериментом и уравнением (12) было получено эмпирическим путем, и в настоящее время важно установить значение этого соответствия и, таким образом, выяснить природу структурных изменений, приводящих к возникновению вторичной кристаллизации. Необходимо исходить из того, что уравнение (12) не может быть ни чем иным, как приближением, поскольку из уравнения следует, что  $X$  во времени растет неограниченно. В то же время совершенно очевидно, что эта величина не может превысить 100%. Действительно, если проводить измерения достаточно длительное время, можно обнаружить, что наклон графика зависимости  $X$  от  $\log t$  уменьшается с течением времени (рис. 33).

Для некоторых полимеров, таких, как полиэтиленадипат и полиэтилентерефталат, не наблюдается вторичной кристаллизации. Для других, например для полиэтилена, она составляет почти половину всего процесса и ее нельзя не учитывать. Со времени обнаружения вторичной кристаллизации сделано много попыток

обосновать механизм, объясняющий это явление. Но все эти теории предполагают одну из двух возможностей: либо возрастает количество закристаллизованного вещества благодаря кристаллизации труднокристаллизующегося компонента, либо уже имеющиеся кристаллиты становятся более совершенными.

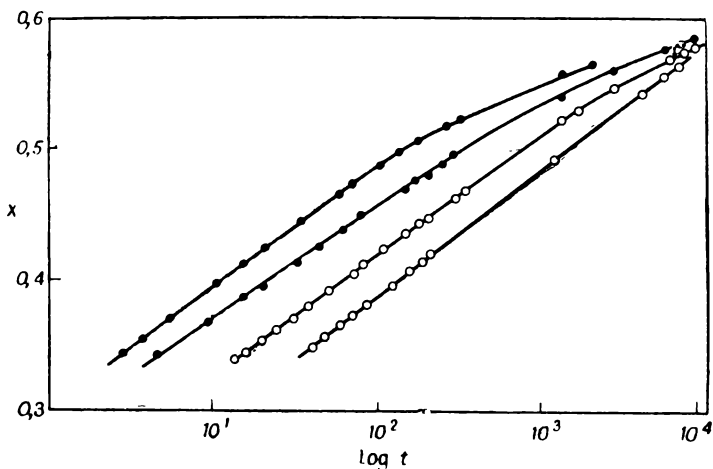


Рис. 33. Изотермы вторичной кристаллизации фракций полиэтилена при различных температурах. В конечной стадии процесса наблюдается отклонение от уравнения (12) (Banks W., Gordon M., Roe R.-J., Sharples A., *Polymer*, 4, 61, 1963).

Эти варианты будут подробно рассмотрены в гл. 8 в связи с процессами отжига, к которым описываемые явления имеют непосредственное отношение. В данной главе можно только отметить, что наиболее убедительна следующая версия первой возможности: вторичная стадия связана с кристаллизацией вещества, не принимающего участия в росте фибрилл при развитии сферолитов (сюда относятся всякого рода загрязнения). Однако существует два возражения против этой (в остальном вполне разумной) концепции. Во-первых, выделение такого загрязненного по тем или иным причинам вещества происходит, как считают, всегда в процессе развития сферолитов, хотя в то же время для

некоторых полимеров не удается наблюдать вторичной кристаллизации. И, кроме того, для различных образцов полиэтилена протекание вторичной кристаллизации, по-видимому, не связано с содержанием в них загрязнений. Во-вторых, можно было бы ожидать, что загрязненное вещество имеет более низкую температуру плавления, а в действительности температура плавления образца возрастает в процессе вторичной кристаллизации.

Таким образом, предположение о совершенствовании кристаллов в процессе вторичной кристаллизации более вероятно. Действительно, на основании имеющихся экспериментальных данных можно указать, каким способом осуществляется совершенствование имеющихся кристаллов, так как известно, что в процессе вторичной кристаллизации возрастает большой период и, следовательно, длина складки цепи, последнее же приводит к образованию более крупных и более совершенных кристаллов.

## 6. Образование зародышей

Принято рассматривать два типа зародышей: гомогенные и гетерогенные.

Образование гомогенных зародышей заключается в самопроизвольной агрегации полимерных цепей при температурах ниже температуры плавления, причем эта агрегация обратима до тех пор, пока не будет достигнут некоторый критический размер агрегатов. По достижении этого критического размера агрегация становится необратимой, и начинается рост кристалла. В данном случае зародыши распределены по объему хаотически, число зародышей растет пропорционально времени [уравнение (1)].

В противоположность этому образование гетерогенных зародышей происходит благодаря присутствию случайных примесей, хаотически распределенных по объему или находящихся на поверхности. Примером последнего случая является образование зародышей на поверхности сосуда, в котором хранится полимер. При гетерогенном зародышеобразовании определенное число центров роста становится эффективным, как только будет достигнута температура кристаллизации, и число зародышей во времени не изменяется.

### КОНЕЧНЫЕ РАЗМЕРЫ КРИСТАЛЛОВ

Число зародышей, возникающих в процессе кристаллизации, определяет конечные размеры кристаллов. При гетерогенном зародышеобразовании средний конечный объем кристалла ( $\varphi$ ) равен объему полимера после кристаллизации ( $V_\infty$ ), деленному на число зародышей:

$$\varphi = \frac{V_\infty}{N'V_0} \approx \frac{1}{N'}, \quad (13)$$

где  $N'$  — число зародышей в единице объема,  $V_0$  — объем расплава.

При гомогенном зародышеобразовании описание процесса более сложно, так как зародыши образуются в течение всего процесса кристаллизации. Фактором, определяющим число зародышей, возникших во время кристаллизации, оказывается соотношение скоростей роста и зародышеобразования. В этом случае средний конечный объем кристалла можно выразить уравнением

$$\varphi \approx \left(\frac{G}{N}\right)^{3/4}, \quad (14)$$

где  $N$  — скорость зародышеобразования, приведенная к единице объема [уравнение (1)], а  $G$  — скорость роста. Отметим также, что при гомогенном зародышеобразовании распределение кристаллов по размерам оказывается более широким, чем при гетерогенном зародышеобразовании. Часто полагают, что для получения крупных кристаллов нужно использовать высокие температуры кристаллизации, при которых скорость роста мала. Из уравнения (13) следует, что при гетерогенном зародышеобразовании этот вывод оказывается правильным только тогда, когда  $N'$  снижается с повышением температуры. Действительно, часто можно экспериментально обнаружить, что с понижением температуры все большее и большее число потенциальных зародышей начинает участвовать в процессе кристаллизации (табл. 4).

Таблица 4

**Зависимость концентрации зародышей ( $N'$ ) в произвольных единицах в полихлортрифторэтилене от степени переохлаждения  $\Delta T$ .  
Температура плавления  $210^\circ$**

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$N'$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$N'$
0	0	30	302
20	69	35	321
25	213	40	> 500

Очевидно, что увеличение числа активных зародышей может происходить лишь до определенного предела, когда все неоднородности, являющиеся потенциальными зародышами кристаллизации, будут полностью исчерпаны.

При гомогенном зародышеобразовании параметры  $G$  и  $N$  уравнения (14) зависят от температуры кристаллизации, причем очень часто оказывается, что эти зависимости аналогичны. Таким образом, отношение  $G/N$  и, следовательно, размеры кристаллов не зависят от температуры кристаллизации.

Температура кристаллизации — не единственный параметр, с помощью которого можно изменять размеры кристаллов. При гетерогенном зародышеобразовании, например, введение очень малых количеств веществ — агентов зародышеобразования — часто приводит к существенному изменению  $N'$ . Такой способ регулирования величины образующихся кристаллов оказывается весьма важным. Хорошо известно, что размеры кристаллов полимера связаны с его механическими и оптическими свойствами. Поэтому изучение процессов зародышеобразования имеет существенное практическое значение. К сожалению, этой проблеме в прошлом не уделялось достаточного внимания. Даже в настоящее время нельзя ответить на вопрос: почему при кристаллизации полиэтилена концентрация зародышей превышает  $10^{12}$  в 1 мл, а при кристаллизации полноксиэтилена эта величина оказывается на 9 порядков ниже?

### ГОМОГЕННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ

Теория гомогенного спорадического зародышеобразования была развита Торнбаллом и Фишером. Согласно этой теории, зависимость между скоростью образования зародышей ( $N$ ) и температурой кристаллизации может быть выражена следующим образом:

$$N = N_0 \exp(-E_D/kT - \Delta G^*/kT), \quad (15)$$

где  $E_D$  — свободная энергия активации переноса через поверхность жидкость — зародыш, а  $\Delta G^*$  — свобод-

ная энергия образования зародыша критического размера. Для трехмерного зародыша  $\Delta G^*$  пропорционально величине  $T_{пл}^2/(\Delta T)^2$ , где  $T_{пл}$  — температура плавления, а  $\Delta T$  — степень переохлаждения. На основании этого можно предсказать, что при малых степенях переохлаждения скорость зародышеобразования должна очень быстро возрастать с понижением температуры кристаллизации (начиная с некоторой

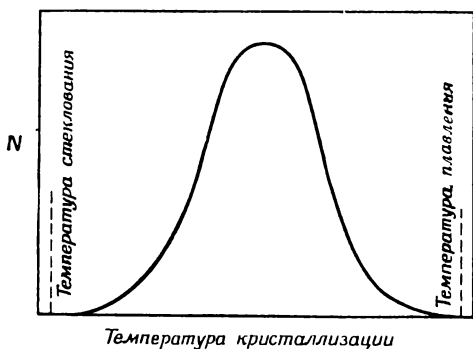


Рис. 34. Схематическое изображение зависимости скорости зародышеобразования от температуры кристаллизации.

определенной температуры, близкой к температуре плавления). Практически оказывается необходимым использовать степени переохлаждения в пределах  $5\text{--}20^\circ$  для того, чтобы можно было экспериментально обнаружить процесс зародышеобразования. При существенно более низких температурах кристаллизации величина  $E_D/kT$  становится определяющей, так что  $N$  при понижении температуры проходит через максимум и постепенно снижается вплоть до достижения температуры стеклования. Описанная выше зависимость  $N$  от температуры кристаллизации схематически изображена на рис. 34. Экспериментальные данные подтверждают, что такая картина в действительности имеет место. Однако достаточно полной экспериментальной картины зависимости скорости зародышеобразования от температуры кристаллизации не существует.

Был выполнен ряд экспериментов, которые подтверждают, что скорость зародышеобразования очень быстро увеличивается, начиная с некоторой степени переохлаждения. Но эти экспериментальные данные получены для небольшого числа объектов и для температур, близких к температуре плавления полимеров.

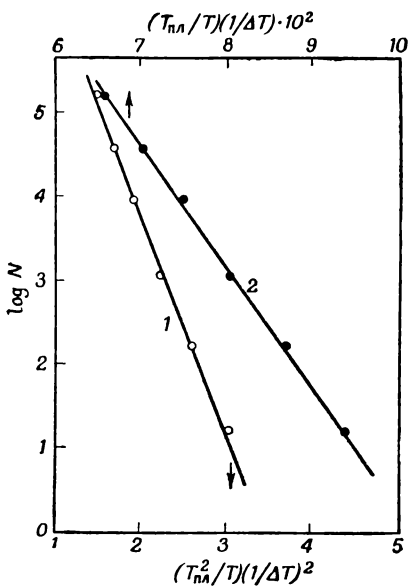


Рис. 35. Зависимость скорости зародышеобразования в полидекаметилсебацате от степени переохлаждения [уравнение (15)] (Манделькерн Л., Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», М.—Л., 1966).

1 — трехмерное зародышеобразование [ $\log N$  как функция  $(T_{\text{пл}}^2/T)(1/\Delta T)^2$ ]; 2 — двумерное зародышеобразование [ $\log N$  как функция  $(T_{\text{пл}}/T)(1/\Delta T)$ ].

На рис. 35 представлены результаты, полученные Флори и Мак-Интайром для полидекаметилсебацата. Линейная зависимость  $\log N$  от величины  $(T_{\text{пл}}^2/T)(1/\Delta T)^2$  (рис. 35, нижняя ось абсцисс) согласуется с уравнением (15) и предположением об образовании трехмерных зародышей. К сожалению, эти экспериментальные данные не охватывают достаточно широкой области температур, что не позволяет сделать однозначный выбор между возможностями образования трехмерных и двумерных зародышей. В последнем случае  $\Delta G$  и, следовательно, величины  $\log N$  должны быть пропорциональны  $T_{\text{пл}}/\Delta T$ , что также не противоречит эксперименту (рис. 35, верхняя ось абсцисс).

### Гетерогенное зародышеобразование

Были описаны системы, в которых процесс зародышеобразования происходит мгновенно, что указывает на то, что этот процесс определяется присутствием определенного числа гетерогенных центров зародышеобразования. Одним из первых исследователей, наблюдавших это явление, был Прайс (1952), изучавший кристаллизацию полихлортрифторэтилена. Как видно из данных табл. 5, концентрация зародышей в этом случае возрастает при увеличении степени переохлаждения. Впоследствии другими исследователями было показано, что мгновенное образование зародышей характерно для ряда полимеров, например для полиоксизтилена, полипропилена и найлона-6,6.

Выше было указано, что мгновенное образование некоторого конечного числа зародышей, очевидно, связано с наличием гетерогенных центров определенного типа и что, с другой стороны, спорадическое возникновение зародышей обусловлено гомогенным зародышеобразованием. Такая тенденция широко распространена в современной литературе. Однако спорадичность процесса не определяет однозначно характер зародышеобразования. Другими словами, гетерогенные центры могут последовательно принимать участие в процессе кристаллизации. При этом процесс зародышеобразования протекает во времени и носит спорадический характер. Действительно, имеются существенные доказательства того, что как мгновенное, так и спорадическое зародышеобразование обусловлено гетерогенными центрами.

Этот вывод подтверждается, например, при изучении кристаллизации полидекаметилентерефталата. В этом случае при некоторой фиксированной температуре кристаллизации концентрация зародышей вначале линейно зависит от продолжительности процесса, но, достигнув определенного предела, перестает изменяться (рис. 36). Таким образом, процесс зародышеобразования может протекать либо мгновенно, либо быть спорадическим в зависимости от соотношения двух величин: времени, требующегося для достижения

предельного значения концентрации зародышей, и времени, необходимого для завершения процесса кристаллизации. Важно отметить, что гетерогенность зародышей подтверждается тем, что при любой температуре кристаллизации достигается предельная концентрация

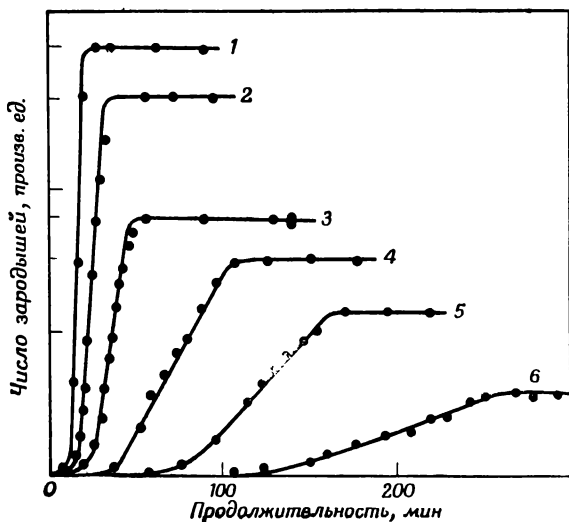


Рис. 36. Изменение числа зародышей в процессе кристаллизации полидекаметиленсебацната при различных температурах (Sharple A., Polymer, 3, 250, 1962).

Температура, °C: 1 — 120,0; 2 — 121,0; 3 — 121,9; 4 — 123,0; 5 — 123,9; 6 — 125,0.

зародышей. Кроме того, для данного полимера при последующих плавлениях и рекристаллизациях зародыши возникают приблизительно в одних и тех же точках объема расплава.

Можно сделать вывод, что и во многих других случаях явно выраженный спорадический процесс зародышеобразования может быть также обусловлен наличием гетерогенных центров.

Другие экспериментальные доказательства важной роли гетерогенных процессов зародышеобразования были найдены Корми, Прайсом и Торнбаллом, применившими очень остроумный метод исследования. Эти

исследователи изучили кристаллизацию полиэтилена, диспергированного до очень мелких капель, в среде инертной жидкости. Если дисперсия очень тонка, а процесс зародышеобразования гетерогенен, то можно предположить, что некоторые из капелек не содержат

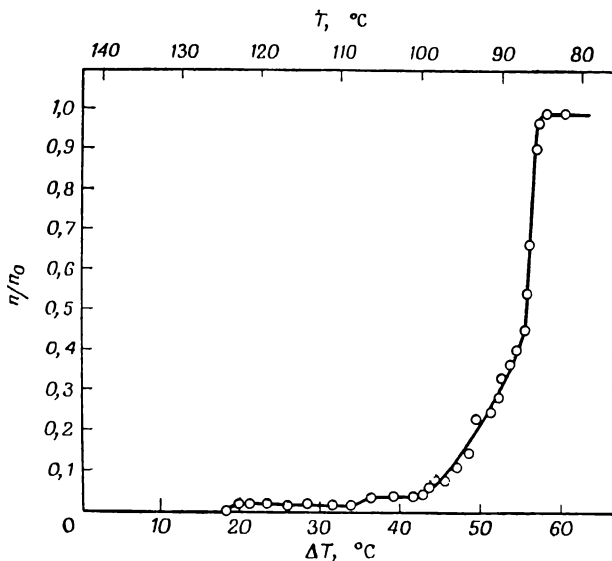


Рис. 37. Зависимость числовой доли кристаллизующихся капель, полиэтилена, диспергированного в инертной среде, от температуры (Cormia R. L., Price F. P., Turnbull D., J. Chem. Phys., 37, 1333, 1962).

центров зародышеобразования. Полиэтилен, использованный в эксперименте, очень быстро кристаллизовался в блоке при температурах ниже 125°, что соответствовало степени переохлаждения около 13°. Микроскопическое исследование показало, что лишь очень незначительная часть капель полиэтилена кристаллизуется при температурах 120—125°. Основное число капель не кристаллизуется до тех пор, пока температура кристаллизации не будет снижена до 90° (рис. 37). Таким образом, для кристаллизации диспергированного

полимера необходима степень переохлаждения  $50^\circ$ , что примерно на  $35^\circ$  больше, чем в обычном случае кристаллизации в блоке. Очевидно, этот эксперимент можно интерпретировать следующим образом: капельки, содержащие гетерогенные центры, кристаллизуются при обычной температуре; капельки, не имеющие гетерогенных центров, кристаллизуются лишь при температурах около  $90^\circ$  благодаря процессу гомогенного зародышеобразования. Совершенно очевидно, что на практике при кристаллизации полиэтилена в блоке гомогенное зародышеобразование не может иметь существенного значения.

### ПРИРОДА ГЕТЕРОГЕННЫХ ЦЕНТРОВ

Поскольку гетерогенные центры играют, по-видимому, преобладающую роль в процессе зародышеобразования, определение их природы необходимо для того, чтобы иметь возможность контролировать конечные размеры кристаллов и, следовательно, свойства кристаллических полимерных материалов. Отметим, что наличие химически отличающихся центров не является необходимым условием, поскольку даже в расплаве полимера могут существовать области физической упорядоченности, разрушения которых происходят во времени. Имеются доказательства того, что предварительная ориентация в расплаве полимера может влиять на скорость процесса кристаллизации. Кажется очень вероятным, что именно этим можно объяснить многочисленные данные, указывающие на связь предыстории расплава и скорости кристаллизации. Время, необходимое для того, чтобы расплавить полимер (т. е. разрушить кристаллические области), является измеримой величиной, превышающей продолжительность установления термического равновесия. Следовательно, при быстром циклическом изменении температуры можно достичь некоторой фиксированной упорядоченности. Вообще говоря, число зародышей, возникающих при каждой данной температуре кристаллизации, должно быть постоянным, если только температура расплава была выше температуры плавления.

Однако были установлены некоторые отклонения от этого правила, например для полиэтилентерефталата и полиоксиэтилена. В последнем случае была изучена количественно зависимость концентраций зародышей от температуры, при которой проводилось плавление полимера. Эта зависимость изображена на

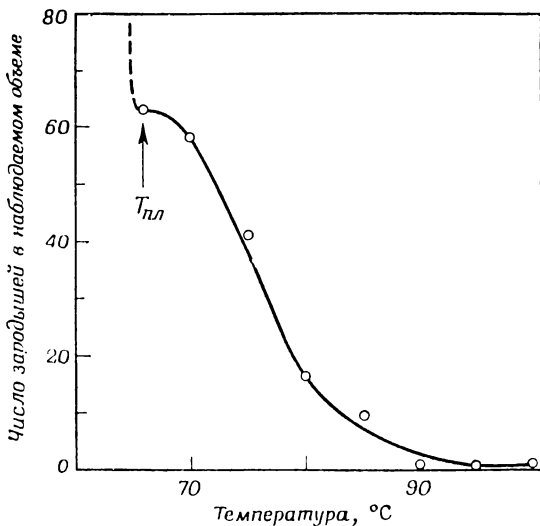


Рис. 38. Зависимость числа гетерогенных зародышей в образце полиоксиэтилена от температуры расплава. Кристаллизацию во всех случаях проводили при 52,7° (Banks W., Sharples A., Die Makromolekulare Chem., 67, 42, 1963).

рис. 38. Очень важен тот факт, что результаты воспроизводимы, т. е. если полученный расплав полимера охладить и дать ему возможность полностью закристаллизоваться, то число зародышей, возникающих при последующих циклах плавления и кристаллизации, остается одним и тем же. Следовательно, в некоторых случаях могут существовать стабильные гетерогенные зародыши, устойчивость которых уменьшается при возрастании температуры расплава. Результаты, представленные на рис. 38, практически не зависят от продолжительности плавления. Поэтому нет оснований

считать, что напряжения или неполностью расплавленные кристаллические образования могут быть причиной обнаруженного эффекта.

Прайс и Торнбалл высказали предположение, что гетерогенные центры представляют собой частички, имеющие микропустоты, способные смачиваться расплавленным полимером. При охлаждении полимер начинает кристаллизоваться в трещинах, причем температура плавления полимера в этих областях повышается вследствие адгезионных явлений. Эти весьма вероятные допущения хорошо объясняют многие факты, связанные с гетерогенным зародышеобразованием\*.

### СОБСТВЕННОЕ ГЕТЕРОГЕННОЕ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ

Плавление кристаллического полимера в отличие от низкомолекулярного поликристаллического вещества происходит в широком интервале температур (ср. рис. 2 и 3). В этой температурной области (величина которой может достигать до  $50^\circ$ ) кристалличность полимера при повышении температуры постепенно уменьшается до тех пор, пока при температуре лишь незначительно меньшей, чем температура плавления, не остается предельно малое количество кристаллических образований, занимающих тем не менее измеримый объем. Такие кристаллические образования часто не обнаруживают двулучепреломления, но оказываются способными выступать в качестве зародышей кристаллизации при последующем охлаждении образца. На рис. 39 можно видеть три сферолита, образовавшихся в тонкой пленке полиэтилена. При повышении температуры вплоть до температуры плавления двулучепреломление полностью исчезает, но при последующем

---

\* Гетерогенное зародышеобразование, отчетливо проявляемое при кристаллизации полимеров из расплавов и растворов, может быть следствием упорядоченности полимеров в аморфном состоянии (Бакеев Н. Ф., Ж. Всесоюзн. хим. об-ва, **6**, 630, 1964; Каргин В. А., Бакеев Н. Ф., Факиров С., Никанорова Н. И., ДАН СССР, **165**, № 3, 653, 1965). — *Прим. ред.*

Рис. 39. Сферолиты, развивающиеся в образце полиэтилена при кристаллизации в тонкой пленке. Представлены три первичных зародыша (Banks W., Gordon M., Sharples A., *Polymer*, 4, 289, 1963).

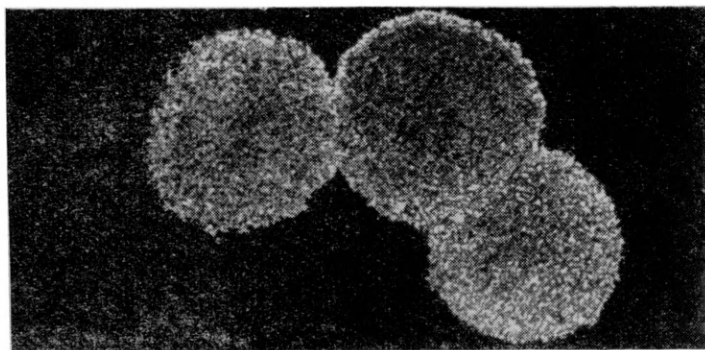
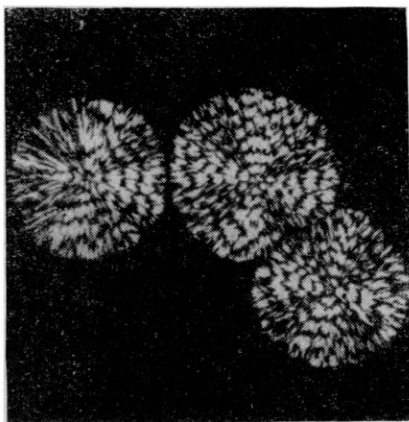


Рис. 40. Образец полиэтилена, использованный для получения предыдущей микрофотографии (рис. 39), но частично расплавленный при температуре на  $5^\circ$  ниже температуры плавления и затем закристаллизованный. Сохранившиеся зародыши обуславливают появление большего числа кристалликов в пределах границ исходных сферолитов (Banks W., Gordon M., Sharples A., *Polymer*, 4, 289, 1963).

охлаждении малые остаточные количества кристаллического материала становятся зародышами кристаллизации, причем их число очень велико, что приводит к возникновению множества кристаллитов в местах

бывших сферолитов (рис. 40). По мере приближения к температуре плавления число зародышей постепенно уменьшается, а возникающие при последующем охлаждении кристаллические образования увеличиваются в размерах и хорошо разрешаются. В этом случае рост сферолитов происходит таким же образом, как и рост исходных сферолитов. В частности, скорости роста в обоих случаях совпадают.

Описанный метод увеличения концентрации зародышей в полимерных образцах носит, очевидно, универсальный характер.

### АГЕНТЫ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Регулирование концентрации зародышей при кристаллизации полимера имеет важное практическое значение, поскольку этот фактор определяет величину кристаллов [уравнения (13) и (14)], которая в свою очередь влияет на свойства полимерного вещества. Как было сказано выше, процесс зародышеобразования в полимерах обычно определяется гетерогенными центрами. Поэтому можно предполагать, что регулирование процесса зародышеобразования в принципе возможно, если только известна природа неоднородностей. Однако о химической природе таких неоднородностей нет достаточных данных, и только лишь в ограниченном числе случаев эмпирически были найдены добавки, которые могут увеличивать число центров кристаллизации в полимерах.

В таких полимерах, как *найлон-6,6*, процесс зародышеобразования вызвать очень легко, поэтому линии напряжения и различные добавки часто инициируют кристаллизацию этого полимера. Для многих других полимеров вопрос об агентах зародышеобразования гораздо более сложен, и поэтому к имеющимся экспериментальным данным следует отнестись критически с учетом тех осложнений, которые возникают при рассмотрении этого вопроса. Во-первых, для многих полимеров, в том числе и для полиэтилена, концентрация зародышей так высока (более  $10^{12}$  в 1 мл), что отдельные кристаллы не могут наблюдаться непосредственно. Поэтому необходимо найти некоторую

характеристику материала, которая должна быть связана с размерами кристаллов (например, пропускание света), и исследовать влияние агентов зародышеобразования на данную характеристику. Именно так обычно и поступают на практике. Естественно, что такой подход верен только лишь до тех пор, пока сохраняется принятая связь между исследуемым свойством образца и размерами кристаллов. Во-вторых, оказывающийся эффективным агент может в действительности не создавать непосредственно новых центров кристаллизации, а лишь увеличивать эффективность уже имеющихся центров, например в результате понижения поверхностного натяжения на границе раздела. Наконец, как уже было отмечено, при кристаллизации в тонких пленках, если, например, температура плавления очень высока, могут быть получены ошибочные результаты. Для полиэтилена в этом случае наблюдается снижение концентрации зародышей. Этот эффект хорошо иллюстрируется приведенными выше микрофотографиями (рис. 6 и 7). Аналогичное уменьшение концентрации зародышей наблюдается при помещении капли горячего раствора полимера на подогреваемое предметное стекло микроскопа. Можно легко показать, что эти эффекты не связаны с необратимым разрушением зародышей. Для этого нужно просто удалить образец с предметного стекла, расплавить его и закристаллизовать при более низкой температуре или в отсутствие растворителя. В результате вновь возникает обычная структура образца, изображенная на рис. 6. Физические причины этих явлений могут заключаться в том, что при охлаждении от высокой температуры плавления до температуры кристаллизации в образце возникают напряжения, что, возможно, приводит впоследствии к изменению концентрации зародышей. Эндрюсу удалось показать непосредственно, что концентрация зародышей при кристаллизации натурального каучука существенно зависит от напряжения. В данном случае появление напряжения приводило к увеличению числа зародышей.

Несмотря на все описанные здесь осложнения, создается впечатление, что в отдельных случаях

Таблица 5

## Влияние агентов зародышеобразования на размеры сферолитов нейлона-6

(Inoue M., J. Polymer Sci., A1, 2013, 1963)

Агент зародышеобразования	Количество агента зародышеобразования, %	Диаметр сферолитов при различной температуре кристаллизации, мк	
		150°	5°
Отсутствует	—	50—60	15—20
Найлон-6,6	0,2	10—15	5—10
	1	4—5	4—5
Полиэтилентерефталат	0,2	10—15	5—10
	1	4—5	4—5
Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,05	10—15	8—10
	0,1	4—5	4—5
	0,5	4—5	4—5
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,05	5—10	3—7
	0,1	3—7	3—5
	0,5	5—7	3—5
Na <sub>7</sub> P <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	0,05	5—6	4—6
	0,1	4—5	3—5
	0,5	6—9	5—8
TiO <sub>2</sub>	0,05	20—25	5—10

добавление агентов все-таки приводит к увеличению концентрации зародышей. В 1954 г. Гент показал, что добавление стеариновой кислоты к натуральному каучуку увеличивает общую скорость кристаллизации, что с современной точки зрения почти определенно указывает на увеличение числа зародышей. При кристаллизации полиолефинов (в том числе и полиэтилена) эффективными агентами зародышеобразования являются частички коллоидных размеров, образованных двуокисью кремния или какой-либо солью (например, сульфатом алюминия). Полагают также, что обработанный определенным образом полипропилен может также служить агентом зародышеобразования для

полиэтилена. Иноэ исследовал ряд агентов зародышеобразования для найлона-6, причем в этом случае измерялась как общая скорость кристаллизации (дилатометрическим методом), так и непосредственно концентрация зародышей (вычислявшаяся по измерению размеров сферолитов). Данные, полученные в этой работе, приведены в табл. 5.

Число работ, посвященных данному важному аспекту кристаллизации полимеров, до сих пор совсем невелико. Однако представляется очевидным, что зародышеобразование в полимерах протекает, как правило, гетерогенным образом. Кроме того, по крайней мере в отдельных случаях, оказывается возможным увеличивать концентрацию зародышей и тем самым изменять свойства материала, вводя в него малые количества специфически действующих агентов\*.

---

\* В последние годы в Советском Союзе проведена серия работ, в основном В. А. Каргиным и Т. И. Соголовой с сотрудниками, в которых было изучено влияние ряда агентов на зародышеобразование и структуру кристаллических полимеров (Каргин В. А., Соголова Т. И. и др., ДАН СССР, **156**, 1156, 1964; **156**, 1406, 1964). Помимо введения гетерогенных зародышей, существенное влияние на кинетику зародышеобразования оказывают добавки в полимеры поверхностноактивных веществ, снижающих поверхностное натяжение на границе кристалл—расплав (Василевская Л. П., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В., Каргин В. А., Лагун Л. Г., ДАН СССР, **159**, 5, 1117, 1964). — *Прим. ред.*

## 7. Рост кристаллов

### ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ РОСТА

В настоящее время общеизвестно, что одна из основных отличительных черт морфологии полимеров заключается в том, что процесс роста может приводить к различным морфологическим типам кристаллических образований. В одних условиях (кристаллизация из разбавленных растворов) образуются отдельные ламеллярные монокристаллы. Морфология кристаллических образований, возникающих при кристаллизации из расплава, более сложна и разнообразна: появляются дефектные разветвленные фибриллы, аморфные области, структурные элементы сферолитов. Кроме того, процесс кристаллизации из расплава может проходить через несколько совершенно различных стадий. В связи с этим, для того чтобы описать механизм кристаллизации полимеров, нужно определить процесс, который играет доминирующую роль в данных условиях.

Более десяти лет назад считалось общепринятым, что рост кристаллов низкомолекулярных веществ определяется процессом вторичного зародышеобразования. Согласно этим представлениям, молекула кристаллизующегося вещества, диффундируя через переохлажденный расплав, раствор или пар (в зависимости от условий фазового перехода), попадает на растущую кристаллическую грань. Затем молекула должна переместиться вдоль грани (рис. 41, а) в положение, которому соответствует минимальная свободная энергия, т. е. в не полностью заполненную область растущей грани. Этот процесс протекает относительно быстро до тех пор, пока образование монослоя не будет завершено. Следующей стадией, которая определяет скорость процесса, является создание нового вторичного зародыша на поверхности совершен-

ной кристаллической грани. Расчет критических размеров вторичных зародышей показал, что скорость их образования должна повышаться при увеличении степени переохлаждения. Эта зависимость в общих чертах сходна с аналогичной зависимостью для первичных зародышей [уравнение (15)]. Основное различие

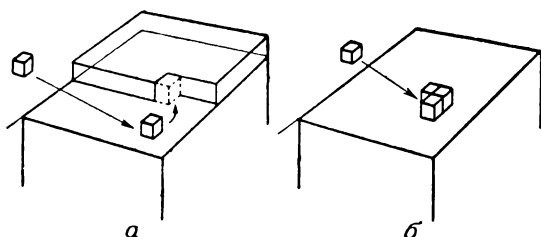


Рис. 41. Процесс роста кристалла низкомолекулярного вещества.

*a* — молекула диффундирует к растущей грани и затем мигрирует в положение с наименьшей свободной энергией на неполностью заполненной грани; *b* — молекулы, способные быть вторичным зародышем, на заполненной кристаллической грани.

сводится к тому, что вторичные зародыши двумерны и поэтому в зависимость логарифма скорости роста от температуры входит величина  $1/\Delta T$ , а не  $1/(\Delta T)^2$ .

$$\text{Скорость роста} = \exp\left(-\frac{A}{T} - \frac{B}{T\Delta T^m}\right). \quad (16)$$

Для двумерных вторичных зародышей  $m=1$ . Вид уравнения (16) указывает на то, что, как и в случае одномерного зародышеобразования, существует область степеней переохлаждения (малые  $\Delta T$ ), в которой скорость роста пренебрежимо мала. При увеличении степени переохлаждения скорость роста очень быстро возрастает. Сделав этот вывод, полезно вновь обратиться к зависимости скорости первичного зародышеобразования от температуры (ср. рис. 34).

Кристаллизация многих низкомолекулярных веществ хорошо описывается уравнением (16), но ряд процессов не подчиняется этому выражению. Это противоречие в 1949 г. было удовлетворительно разрешено Франком, который предположил возможность

существования альтернативного механизма роста кристаллов. Согласно этому предположению, растущая кристаллическая грань может иметь дефекты (дислокации), которые играют роль областей с очень низкой свободной энергией. Это приводит к миграции молекул кристаллизующегося вещества в эти области (рис. 42). Благодаря этому рост кристалла может происходить по спирали, что приводит к сохранению первоначальной дислокации в процессе роста данного кристалла. Таким образом, необходимость

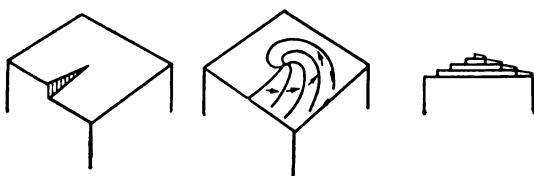


Рис. 42. Спиральный рост, обусловленный винтовой дислокацией (Mullin J. W., Crystallization, London, 1961).

образования вторичного зародыша отпадает. Появление винтовых дислокаций приводит к тому, что скорость роста кристаллов в меньшей степени зависит от температуры. В этом случае

$$\text{Скорость роста} = A \cdot (\Delta T)^2, \quad (17)$$

где  $A$  — константа.

Кроме уже рассмотренных двух механизмов роста кристалла низкомолекулярных веществ, имеется еще и третий возможный механизм, который реализуется, когда стадия диффузии, включающая как перенос вещества к растущей грани, так и отвод тепла от нее, определяет скорость роста.

### МОНОКРИСТАЛЛЫ ПОЛИМЕРОВ

Хотя информация о росте монокристаллов полимеров очень скудна, можно надеяться, что в ближайшем будущем этот вопрос подвергнется более детальному рассмотрению.

Холландом и Линденмейером было проведено исследование кристаллизации полиэтилена из разбавленного раствора. Размеры кристаллов оценивались при изучении их в электронном микроскопе. Структура возникающих в этом случае кристаллов была подробно описана в гл. 2 (рис. 11). Здесь необходимо лишь напомнить, что толщина ламелл постоянна, а изгиб цепи происходит через равные промежутки, причем направление цепи приблизительно перпендикулярно широкой грани кристалла (рис. 43).

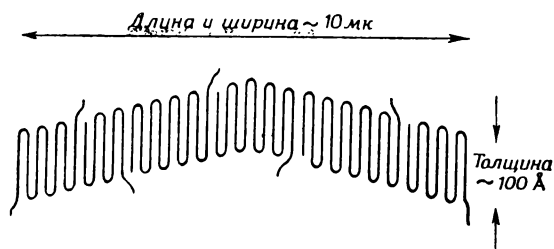


Рис. 43. Схематическое изображение складчатой цепи в монокристалле (поперечный разрез пирамидальной ламелли).

Холланд и Линденмейер установили две важные закономерности. Во-первых, ширина и длина слоя увеличиваются пропорционально продолжительности роста в первой степени. Таким образом, исключается возможность того, что скорость роста кристалла определяется диффузионными процессами, так как в этом случае порядок по времени должен быть ниже первого. Во-вторых, скорость роста зависит от степени переохлаждения таким образом, как это предсказывает уравнение (16) (рис. 44). Отсюда следует вывод, что рост кристалла в этих двух направлениях определяется процессом вторичного зародышеобразования.

Прямым электронно-микроскопическим наблюдением было установлено, что толщина кристаллов может увеличиваться благодаря происходящему процессу спирального роста, который обусловлен винтовыми дислокациями. Типичный пример возникающих

структур изображен на рис. 45. Аналогичные картины можно наблюдать при кристаллизации полиэтилена, полиоксиметилена, поли-4-метилпентена-1, политетрафторэтилена, триацетата целлюлозы, ксилана и некоторых других полимеров. Скорость роста кристаллов в этом направлении не была измерена, но

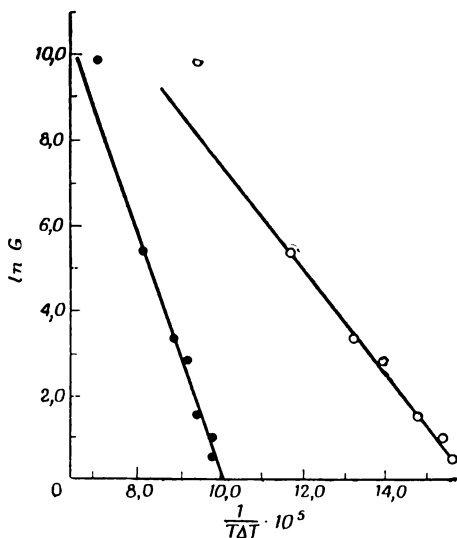
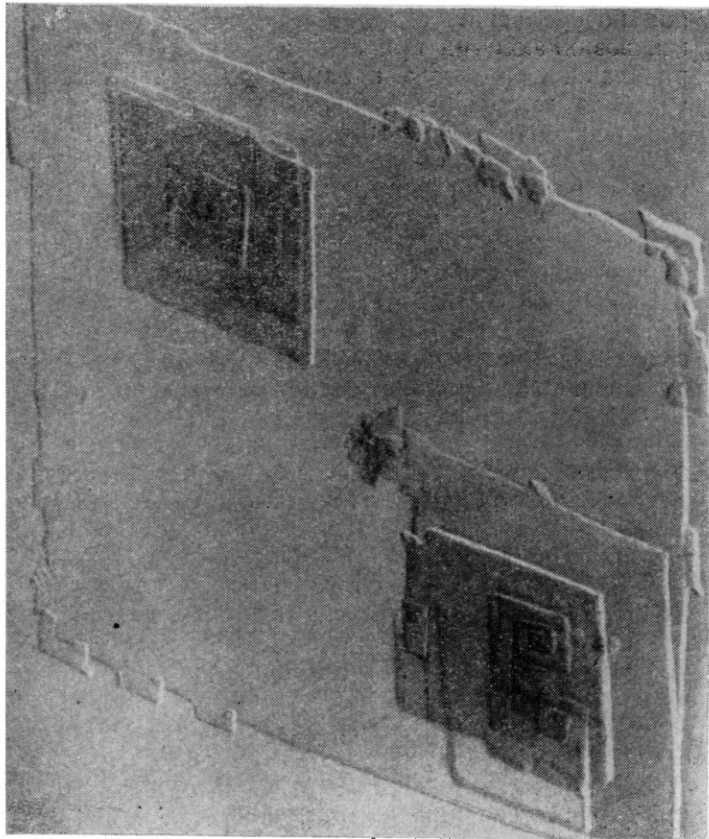


Рис. 44. Температурная зависимость скорости роста монокристалла в направлении, параллельном его широкой грани (Holland V. F., Lindenmeyer P. H., J. Polymer Sci., 57, 589, 1962).

можно ожидать, что температурная зависимость скорости роста в этом случае должна подчиняться уравнению (17).

Имеется существенное отличие роста полимерного кристалла от роста кристаллов, образуемых низкомолекулярными веществами. Оно обусловлено тем, что в первом случае изменение свободной энергии молекулы лишь незначительно определяется контактами макромолекул в местах изгиба с поверхностью уже образованной ламелли. Основной вклад в изменение

Р и с. 45. Монокристалл полиэтилена с винтовой дислокацией спирального роста. X24000 (Price F. P.).



свободной энергии обусловлен возникновением вторичных сил между параллельными сегментами цепей. Несмотря на то, что условия, необходимые для возникновения двумерного зародыша, не определены, следует ожидать, что уравнение (17) все же справедливо.

### **СВЯЗЬ МЕЖДУ РОСТОМ МОНОКРИСТАЛЛОВ И СФЕРОЛИТОВ**

Внимание, которое в настоящее время уделяется морфологии, а также росту монокристаллов полимеров, обусловлено относительной простотой их строения по сравнению с кристаллическими образованиями, возникающими при кристаллизации полимера из расплава. Кроме того, параметры монокристалла могут быть легко определены с помощью электронного микроскопа. Можно надеяться, однако, что развитие наших знаний в этой области будет играть существенную роль в изучении кристаллизации полимера из расплава, что имеет гораздо большее практическое значение. Результатом изучения полимерных монокристаллов явился важный вывод о складывании полимерной цепи в кристалле. Уже сейчас почти с полной определенностью можно сказать, что этот вывод имеет прямое отношение к кристаллическим структурам, возникающим при охлаждении расплава полимера. Выше было указано, что рост кристалла может осуществляться двумя возможными путями и что обе эти возможности реализуются при образовании монокристаллов полимера. При обсуждении механизма роста кристаллов из расплава важно установить, какой из двух возможных вариантов будет играть определяющую роль. В этой связи недавняя работа Келлера и сотр., в которой было изучено постепенное изменение характера кристаллических образований при увеличении концентрации раствора полимера, имеет важное значение. Данные Келлера помогают найти взаимосвязь между монокристаллами и сферолитами, последние из которых являются типичными кристаллическими структурами, возникающими при кристаллизации из расплава.

Изучение роста монокристаллов проводят обычно при концентрациях полимера в растворе менее 0,1%, причем степень переохлаждения выбирают таким образом, чтобы скорость роста кристаллов была невелика. В этих условиях возникают пластинчатые кристаллы, имеющие слабо выраженный пирамидальный характер (рис. 11 и 43). Толщина этих пластин часто

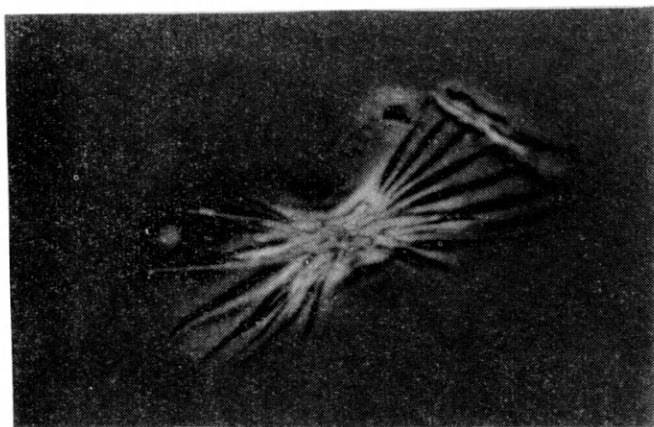


Рис. 46. Многослойный кристалл полиэтилена, растущий в растворе. Оптическая микрофотография.  $\times 400$  (Mitsuhashi S., Keller N., *Polymer*, 2, 109, 1961).

оказывается равной толщине монослоя, образованного складчатой цепью, т. е.  $\sim 100$  Å. Увеличение концентрации сопровождается образованием многослойных кристаллов, которые имеют вид пирамид, причем контакты между кристаллическими слоями осуществляются только в вершинах пирамиды (рис. 46).

Причины нарушения связи между кристаллическими слоями не выяснены, но существует малоаргументированное предположение, что данное явление объясняется тем, что концы цепей могут выходить за пределы граней кристалла. Сегменты цепей, образующие петли складок, также могут приводить

к расщеплению кристаллических монослоев. Однако вопрос о том, являются ли складки цепей плотными и регулярными или, наоборот, вытянутыми и нерегулярно скрученными, в настоящее время представляется спорным. Факт расщепления монослоев достаточно хорошо установлен. В полиэтилене при концентрации раствора лишь немного выше 0,1% это явление так сильно выражено, что возникающие кристаллические образования, если их рассматривать в определенном направлении, становятся похожими на сферолиты. При повышении концентрации появляются более компактные образования, которые, судя по их устойчивости к разрушающим воздействиям, содержат цепи, переходящие из одного кристаллического слоя в другой. Величина этих кристаллических образований превышает 10 мк, и сходство их со сферолитами становится еще более определенным. Однако эти кристаллические тела не обладают полной сферической симметрией и их внешний вид в поле микроскопа зависит от направления наблюдения. Келлер предложил называть эти кристаллические образования аксиалитами и указал, что при высоких концентрациях (~50%) в аксиалитах можно наблюдать кольцевые структуры, характерные для сферолитов. Гейлу при изучении роста кристаллов из расплава в тонких пленках удалось обнаружить полиэдрические кристаллические образования, которые отличаются от сферолитов лишь отсутствием сферической симметрии. Образование кристаллических структур такого типа обнаружено для изотактического полистирола, полиоксиметилена и поли-4-метилпентена-1. Аналогичными наблюдениями было недавно установлено, что образование ламеллярных структур происходит не только в разбавленных растворах, но и в других системах, когда молекулярная подвижность затруднена вследствие образования, например, взаимных перекрестов, как это имеет место в концентрированных растворах и расплавах. Таким образом, есть основания предполагать, что процессы образования монокристаллов и сферолитов могут обладать некоторыми сходными чертами.

Относительная простота строения монокристаллов привлекла внимание многих исследователей именно к этому виду кристаллизации полимеров из разбавленных растворов. Однако нужно отметить, что в этих

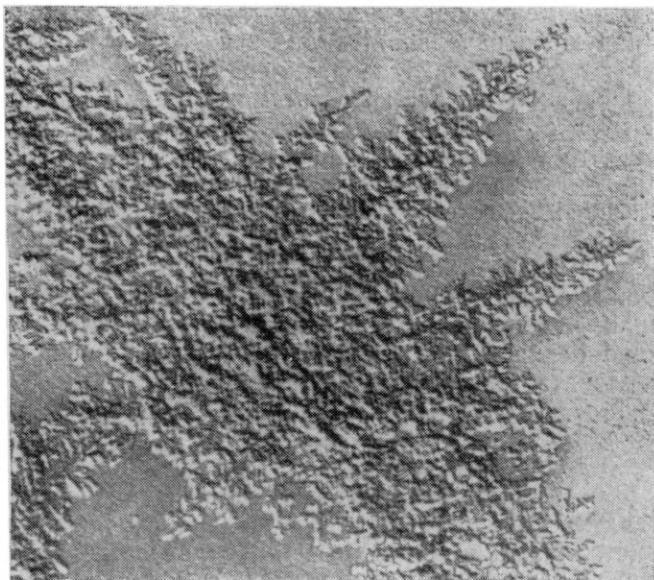


Рис. 47. Дендритный кристалл полиэтилена высокого молекулярного веса ( $\sim 120\,000$ ), выращенный из 0,01%-ного раствора при низкой температуре ( $40^\circ$ ).  $\times 10\,000$  (Holland V. F., Lindenmeyer P. H., J. Polymer Sci., 57, 589, 1962).

условиях могут образовываться и другие кристаллические формы. В частности, Холланд и Линденмейер установили, что ламеллярные монокристаллы образуются только при соблюдении следующих условий: использование узкой фракции полимера, отсутствие перемешивания, поддержание температуры кристаллизации в некотором узком температурном интервале. Ниже критической температуры возникают дендритные структуры (рис. 47). Перемешивание и использование нефракционированного полимера также

приводят к развитию разветвленных структур или появлению дефектов других типов. Таким образом, характер кристаллизации полимера может определяться не только таким параметром, как степень переохлаждения, но и другими факторами. Даже при образовании монокристаллов в идеальных условиях была обнаружена начальная стадия роста, на которой возникают образования неправильной формы.

Основной вывод, который можно сделать, подводя итог сказанному выше, заключается не только в том, что в полимерах существует ряд морфологических типов кристаллических структур, но и в том, что многие морфологические типы могут возникать на различных стадиях развития кристаллической фазы в одних и тех же условиях. Природа роста кристаллов может, следовательно, меняться во время кристаллизации, что приводит к соответствующим изменениям скорости процесса и дает возможность широко использовать кинетические методы.

### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСПЛАВА

Для того чтобы составить первоначальное представление о росте кристаллов, происходящем при кристаллизации полимера из расплава, следует выяснить, какую информацию можно получить, изучая температурную зависимость скорости кристаллизации. Как было показано выше, каждый из двух возможных механизмов роста кристаллов характеризуется соответствующей температурной зависимостью скорости роста [уравнения (16) и (17)]. Оба механизма имеют место при образовании монокристаллов, и поэтому важно установить, какой из них будет играть определяющую роль при кристаллизации полимера из расплава.

Впервые кинетика кристаллизации синтетического полимера была исследована Морганом и сотр. в Англии, а также Флори и Манделькерном в США. Оба автора пришли в общих чертах к одному и тому же выводу, что кинетика кристаллизации полимера в блоке существенным образом зависит как от процесса

роста, так и от процесса первичного зародышеобразования.

Обе эти стадии определяют температурную зависимость скорости кристаллизации, хотя следует ожидать, что стадия роста должна иметь большее значение. Еще раньше было установлено, что скорость кристаллизации натурального каучука при увеличении

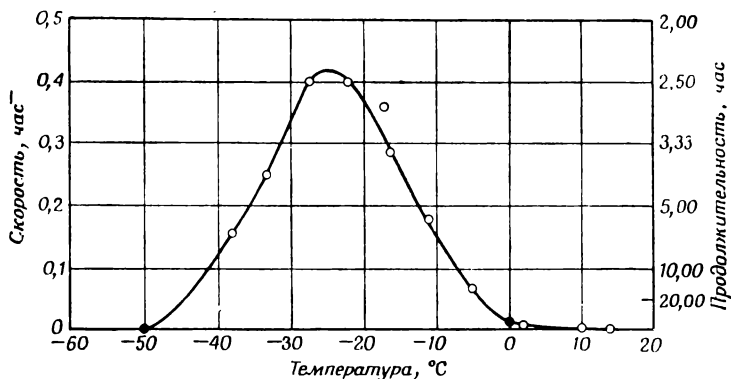


Рис. 48. Зависимость скорости кристаллизации натурального каучука от температуры (Wood L. A., Bekkedahl N., 17, 362, 1946).

степени переохлаждения повышается лишь до определенного предела и проходит через максимум (рис. 48). В настоящее время известно, что максимальная скорость кристаллизации при некоторой температуре, лежащей между температурами плавления и стеклования, является общей закономерностью. Нужно отметить, что во многих случаях эта максимальная скорость настолько велика, что даже при очень быстром охлаждении образца ниже температуры стеклования часть полимера переходит в кристаллическое состояние. Позднейшими, более детальными исследованиями было установлено, что зависимость от температуры скорости кристаллизации синтетических полимеров при малых степенях переохлаждения подчиняется уравнению (16) (рис. 49), и в данных случаях

кинетически определяющей стадией процесса роста кристаллов является вторичное зародышеобразование.

В следующей главе будет показано, что температура плавления полимера — величина, которая очень трудно поддается определению. Поэтому значение

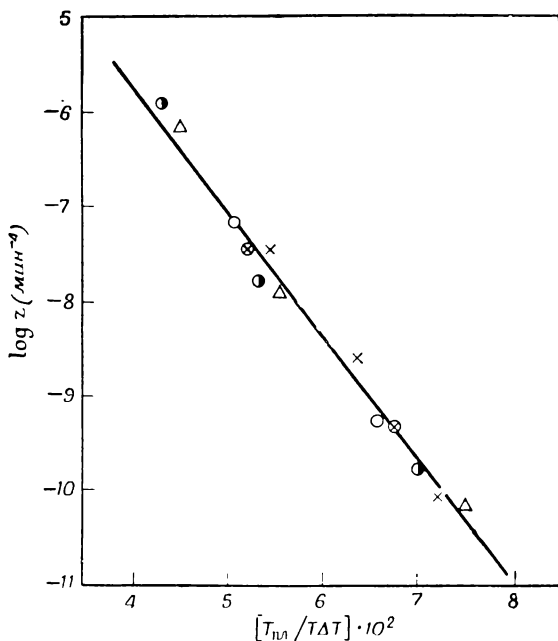


Рис. 49. Зависимость константы скорости кристаллизации от температуры для различных образцов полиэтиленадипата (Такауанаги М., Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., 16, 112, 1957).

$\Delta T = T_{\text{пл}} - T_{\text{кр}}$  ( $T_{\text{пл}}$  — температура плавления, а  $T_{\text{кр}}$  — температура кристаллизации) — также величина несколько неопределенная. Однако ошибка, обусловленная неопределенностью величины  $\Delta T$ , не может быть настолько велика, чтобы опровергнуть вывод относительно определяющей роли вторичного зародышеобразования. Предметом обсуждения может быть величина  $m$  в уравнении (16). Напомним, что  $m = 1$ ,

если зародыш двумерен, и  $m=2$ , если происходит образование трехмерного зародыша. Образование двумерного зародыша кажется более вероятным, поскольку образование такого зародыша происходит на поверхности растущего кристалла. Однако при кристаллизации полимера развитие кристаллической грани

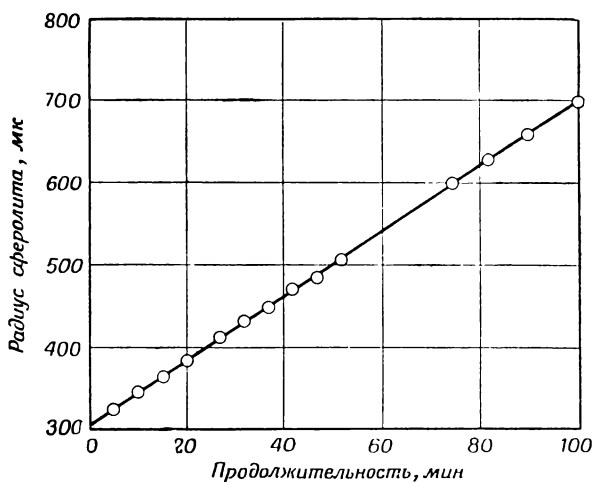


Рис. 50. Радиальный рост сферолита полипропилена при  $125^\circ$  (Keith H. D., Padden F. J., Jr., J. Appl. Phys., 35, 1270, 1964).

может сопровождаться появлением напряжений, что приводит к росту кристалла в направлении, перпендикулярном плоскости грани. Таким образом, возможность образования трехмерных зародышей не может быть исключена. Обсуждаемый вопрос остается открытым и не может быть разрешен, пока не будет полной уверенности в том, что кинетические данные о кристаллизации полимеров обработаны совершенно правильно, т. е. неопределенность такого важного параметра, как температура плавления, устранена.

Приведенные экспериментальные результаты указывают на то, что рост кристаллов связан в первую очередь с процессом вторичного зародышеобразования.

Однако данные эксперименты не совсем однозначны, поскольку в них изучалась валовая кинетика кристаллизации, которая определяется как первичным зародышеобразованием, так и ростом кристаллов. Недавно была изучена непосредственно кинетика роста на

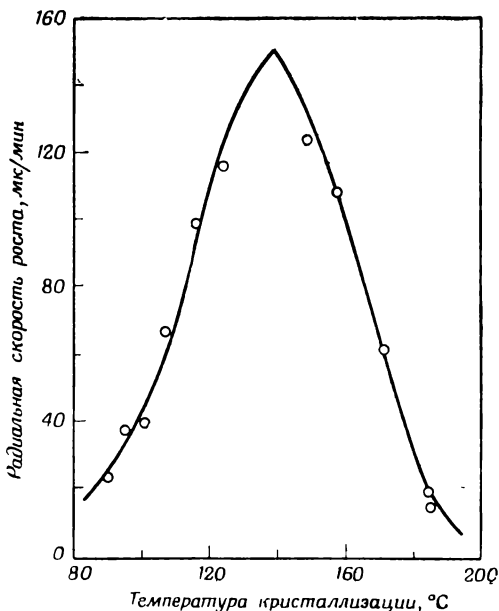


Рис. 51. Зависимость скорости роста сферолитов найлона-6 от температуры (Maggil J. H., Polymer, 3, 655, 1962):

примере сферолитов. Было найдено, что радиус сферолитов, так же как и размеры широкой грани монокристаллов, изменяется пропорционально продолжительности процесса в первой степени. Эта закономерность оказалась общей для ряда систем. Типичный пример иллюстрируется рис. 50. Несмотря на высокую вязкость расплава полимера, диффузия не является кинетически определяющей стадией. В том случае, когда рост сферолита определяется диффузией, размеры сферолита пропорциональны  $t^{1/2}$  ( $t$  — продолжительность роста),

Температурная зависимость скорости роста сферолитов также была изучена для различных систем, и во всех случаях обнаруживался резко выраженный максимум. На рис. 51 приведены данные, полученные для нейлона-6. Зависимость скорости роста сферолитов от температуры подчиняется уравнению (16)

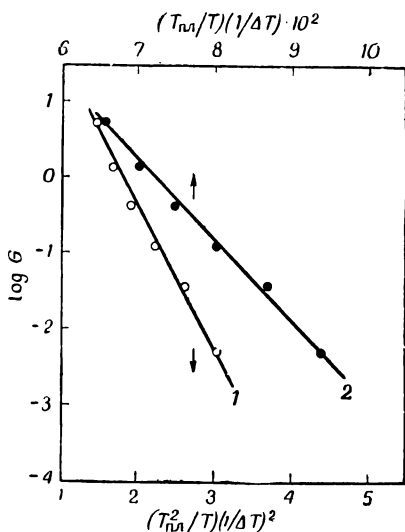


Рис. 52. Температурная зависимость скорости роста кристаллов в полидекаметилсебацinate при температурах несколько более низких, чем  $T_{пл}$ . Выбор координат определяется уравнением (16) (ср. рис. 35) (Манделькерн Л., Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», М.—Л., 1966).

1 — трехмерное зародышеобразование; 2 — двумерное зародышеобразование.

(рис. 52). К сожалению, и в этом случае невозможно однозначно установить значение температуры плавления и тем самым решить вопрос, являются ли зародыши кристаллизации двумерными или трехмерными. Исходя из изложенных выше данных, в дальнейшем будем считать, что скорость роста сферолитов определяется скоростью вторичного зародышеобразования.

Рассмотрим теперь связь температурной зависимости скорости роста с размерами кристаллических образований, возникающих после завершения кристаллизации. Эти размеры определяются соотношением скоростей роста и зародышеобразования ( $G/N$ ) [уравнение (15)], если зародышеобразование происходит спорадически. Поэтому важно выяснить, как меняется при изменении температуры величина  $G/N$ .

Напомним, что оба параметра ( $G$  и  $N$ ) характеризуют скорость протекания процессов одного типа, а именно зародышеобразования. Скорость вторичного зародышеобразования должна быть выше скорости образования первичных зародышей, если последний процесс происходит во времени. Если вторичные зародыши двумерны, то образование их должно происходить преимущественно на границе раздела фаз. Если же зародыши трехмерны, то напряжения, развивающиеся перед фронтом роста, должны приводить к развитию зародышей именно в этих областях. Если учесть, что  $G$  и  $N$  определяются сходными по своей природе процессами, то вполне возможно, что обе эти величины связаны с температурой одним и тем же образом, а отношение  $G/N$  не зависит от температуры. Вопреки распространенному мнению, что при высоких температурах кристаллизации образуются крупные сферолиты, имеют место случаи, когда  $G/N$ , а значит, и размеры сферолитов действительно не зависят от температуры кристаллизации. Отклонения от этой закономерности, очевидно, обусловлены тем, что зародышеобразование перестает быть спорадическим. Если образование зародышей происходит мгновенно, размеры сферолитов не зависят от скорости роста [уравнение (14)]. В этом случае часто наблюдаемое повышение концентрации зародышей при понижении температуры (см., например, табл. 4) определяет соответствующее уменьшение размеров сферолитов.

### МЕХАНИЗМ РОСТА СФЕРОЛИТОВ

Мы установили, что рост сферолитов кинетически определяется стадией вторичного зародышеобразования. Теперь следует провести более детальное рассмотрение роста этих кристаллических образований с учетом их сложной морфологии, которая была рассмотрена в гл. 2.

Образование сферолитов характерно не только для полимерных веществ. Сферолиты, возникающие при кристаллизации низкомолекулярных веществ, были описаны еще в прошлом веке. Общие особенности

систем, при кристаллизации которых образуются сферолиты, в последнее время были предметом ряда исследований. Кейт и Падден предложили универсальный механизм роста сферолитов. Общими условиями образования сферолитов являются высокая вязкость среды и присутствие растворенных некристаллизующихся примесей, которые отбрасываются фронтом роста кристаллической фазы, локализуясь на границах растущего кристаллического образования. При кристаллизации низкомолекулярных веществ эту роль могут играть растворитель, специальные добавки или случайные примеси. В кристаллизующихся полимерах почти всегда присутствуют разветвленные и атактические цепи и низкомолекулярные компоненты, которые кристаллизуются значительно хуже, чем основная масса полимера, и поэтому не принимают непосредственного участия в процессе роста кристаллов.

Тонкая структура сферолитов обладает некоторыми характерными особенностями, которые более ярко проявляются при снижении скорости роста сферолитов, например при малых степенях переохлаждения. В частности, деталями тонкой структуры являются фибриллы, ориентированные радиально по отношению к центральному ядру (рис. 9). Можно обнаружить также малоугловые разветвления и скручивание фибрилл (рис. 12). При высоких скоростях роста тонкая структура становится трудноразрешимой. Однако кооперативное скручивание радиальных фибрилл проявляется в образовании структур ленточного типа (о которых подробно говорилось выше) и в периодическом изменении показателя преломления.

Связь между возникновением описанных структур и условиями их образования осуществляется, согласно Кейту и Паддену, следующим образом. Некристаллизующиеся примеси перемещаются вместе с фронтом роста кристалла, оставаясь все время за пределами кристаллической фазы. Локализация примесей на границах растущего кристаллического образования приводит к искажению фронта роста с образованием выступов, захватывающих материал, способный кристаллизоваться. Аналогичный эффект наблюдается

при кристаллизации металлов. В полимерах благодаря высокой вязкости среды искажение фронта роста усиливается и происходит образование фибрилл. Диаметр фибрилл определяется двумя факторами — скоростью роста и диффузией некристаллизующихся примесей в направлении, перпендикулярном фронту роста. Целесообразно ввести некоторый параметр  $\delta$ , равный соотношению скоростей диффузии и роста  $D/G$ . Этот параметр приблизительно равен диаметру возникающих фибрилл. Для полимеров значение  $\delta$  не превышает 1 мк. Образующиеся фибриллы могут расширяться, причем фронт роста вновь начинает искажаться, поскольку диаметр фибриллы становится больше 1 мк. При этом наблюдается расщепление фибрилл с образованием ветвей, направленных под небольшими углами друг к другу. Такой механизм роста сферолитов удовлетворительно объясняет характерные особенности этого процесса.

На основе вышесказанного можно сделать некоторые предположения. Например, очевидно, что значение  $\delta$  должно увеличиваться при уменьшении  $G$ . Это действительно имеет место, поскольку при уменьшении скорости роста фибриллы становятся более заметными (т. е. диаметр их увеличивается). Однако в общем случае рост грани кристалла должен происходить в неизменных условиях, так что скорость роста должна быть также постоянной величиной (рис. 50). Это условие соблюдается, если содержание примесей не слишком велико или если речь идет о начальной стадии процесса. При высокой концентрации примесей рост может замедляться вследствие сближения растущих граней соседних кристаллических образований, между которыми расположен некристаллизующийся материал. Этот эффект может быть обнаружен экспериментально, если условия подобраны соответствующим образом (рис. 53).

Непосредственная проверка того утверждения, что примеси отбрасываются фронтом роста, может быть проведена, если в систему вводятся меченые некристаллизующиеся добавки. В этом случае ауторадиографическим методом можно показать, что некристал-

лизующийся материал локализуется на границах раздела сферолитов.

Взаимосвязь между монокристаллами и сферолитами, рассмотренная в предыдущем разделе, в свете

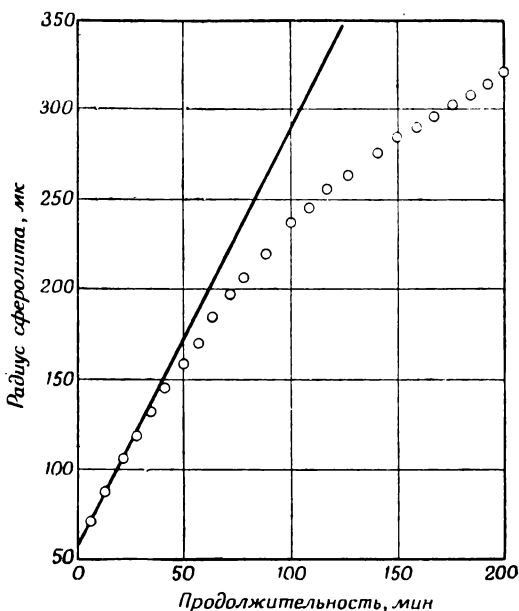


Рис. 53. Радиальный рост сферолитов полипропилена, содержащего значительное количество примесей. Примесью является низкомолекулярный атактический полипропилен, который локализуется в определенных областях, что служит причиной замедления скорости роста (Keith H. D., Padden F. J., Jr., J. Appl. Phys., 35, 1270, 1964).

изложенных здесь представлений приобретает новые, специфические черты. Предшественником сферолита может быть монокристалл или его многослойная модификация. Однако при кристаллизации из расплава монокристалл становится неустойчивым, если размеры соответствуют  $\delta \approx 1$  мк. При дальнейшем росте происходит образование фибрилл с последующим их разветвлением. Такой механизм роста обуславливает

сферическую форму кристаллического образования. Сами фибриллы по существу представляют собой удлиненные монокристаллы. Можно почти определенно сказать, что фибриллы построены из складчатых цепей, причем направление цепи приблизительно перпендикулярно направлению роста. Тангенциальная ориентация цепей в сферолитах в настоящее время — общепринятый факт. В областях, обогащенных примесями, кристаллизация вообще не протекает или протекает относительно медленно. При медленной кристаллизации кинетика первичного процесса (стадия, описываемая уравнением Авраами) значительно осложняется. Можно предполагать, что причиной этого эффекта служит вторичная кристаллизация. Однако существуют экспериментальные данные, противоречащие такому предположению. Известно, что в полимерах, образующих большие сферолиты, процесс вторичной кристаллизации не обнаруживается, в то время как в полимерах, не содержащих больших количеств некристаллизующихся примесей (например, линейный полиэтилен), этот процесс имеет место.

Механизм образования сферолитов, предложенный Кейтом и Падденом, очень хорошо согласуется со всеми экспериментальными данными и дает возможность делать полуколичественные предсказания относительно влияния внешних условий на процесс роста сферолитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Keith H. D., *In* Physics and Chemistry of the Organic Solid State, eds Fox D., Labes M. M. and Weissberger A., New York & London, John Wiley, 1963.
- Lindenmeyer P. H., *J. Polymer Sci.*, **CI**, 5, 1963.
- Mullin J. W., *Crystallization*, London, Butterworth, 1961.

## **8. Плавление**

Кристаллизация — процесс перехода от неупорядоченного состояния к упорядоченному. Этот процесс может осуществляться различными путями и тем самым приводит к образованию различных кристаллических структур, что представляет интерес с точки зрения изменения свойств материала. Плавление, которое можно рассматривать как процесс, обратный кристаллизации, приводит к образованию неупорядоченной структуры (расплава). Поэтому с первого взгляда может показаться, что плавление имеет гораздо меньшее практическое значение, чем кристаллизация. Однако, изучая процесс плавления, можно получить важную информацию относительно природы кристаллической структуры. Кроме того, непосредственное практическое значение имеет исследование частичного плавления, сопровождаемое иногда рекристаллизацией, происходящей при отжиге полимеров. При исследовании этого процесса можно получить данные о том, насколько ухудшаются свойства полимера при эксплуатации его при повышенных температурах.

### **ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД**

Плавление полимеров можно исследовать почти всеми методами, применяемыми для изучения кристаллизации. К их числу относятся дилатометрия, рентгенография, рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами, микроскопия, рассеяние света и другие. В прошлом наиболее широко применялась дилатометрия. Действительно, простое измерение изменения объема кристаллического полимера при повышении температуры может быстро дать важную информацию. Если в низкомолекулярных телах плавление выражено очень резко и протекает в интервале

температур менее  $1^\circ$ , в полимерах этот температурный интервал очень велик и может достигать даже  $100^\circ$  (ср. рис. 2 и 3). В образце типичного полимера, закристаллизованного при комнатной температуре, частичное плавление начинает наблюдаться, как только температура образца становится выше комнатной. Увеличение объема, которое сопровождает частичное плавление при температурах ниже температуры плавления полимера, конечно, также связано с тепловым расширением материала. Однако, даже если учесть этот эффект, все же следует сделать вывод, что плавление — процесс, который постепенно развивается при повышении температуры. Прямое подтверждение этого факта было получено при рентгенографическом изучении изменения кристалличности полимеров в процессе плавления. Наличие широкой области температур плавления доказывает, что существует соответствующий набор кристаллитов с различной стабильностью. Хотя ниже будет показано, что этот вывод может быть сделан лишь с некоторыми оговорками, тем не менее он представляет собой фундаментальную основу для объяснения многих явлений, происходящих при плавлении полимеров. Благодаря малым в среднем размерам кристаллитов и, следовательно, большой величине отношения поверхности к объему следует ожидать значительного понижения температуры плавления по сравнению с температурой плавления гипотетического идеального кристалла. Флори и Манделькерном был подробно рассмотрен вопрос, можно ли считать плавление, происходящее в широкой области температур, истинным фазовым переходом первого рода. (Общей особенностью таких переходов является скачкообразное фазовое превращение при равновесных условиях.) Эти исследователи пришли к выводу, что, если выбрана достаточно низкая скорость нагревания, исчезновение последних следов кристалличности действительно соответствует истинному фазовому переходу первого рода. Такая точка зрения подтверждается хорошим согласованием теоретических и экспериментальных данных при термодинамическом подходе к эффекту влияния растворителя на

температуру плавления полимера. Величины таких термодинамических параметров, как, например, теплота плавления, найденные различными методами, также хорошо согласуются между собой. Таким образом, термодинамический подход вполне возможен, если рассматривается система из кристаллической и аморфной фаз, которая возникает при медленном, длительном нагревании вблизи температуры плавления. Однако такой подход вряд ли применим к частично закристаллизованным образцам, которые получают обычно на практике. Различие в конечных состояниях зависит от условий проведения процесса кристаллизации. Этот факт ясно свидетельствует о том, что кристаллизация протекает при неравновесных условиях.

Равновесная температура плавления, соответствующая температуре полного исчезновения кристалличности, имеет все же практическое значение. Эта точка — верхний предел интервала температур, в котором происходит плавление полимера. (Нижним пределом является температура кристаллизации.) Форма кривой плавления между этими двумя пределами характеризует устойчивость кристаллитов к нагреванию и, следовательно, степень ухудшения механических или других свойств полимера при повышении рабочей температуры. Часто обнаруживается, что повышение температуры на одну и ту же величину, например на  $50^\circ$ , приводит к более значительному ухудшению свойств полимерного продукта с высокой температурой плавления по сравнению с ухудшением свойств низкоплавкого полимера. Это свидетельствует о различном характере распределения кристаллитов по температурам плавления для этих двух полимеров. Факторы, влияющие на это распределение, довольно многочисленны, но наибольшую роль играет температурный режим кристаллизации. В техническом процессе литья под давлением этот режим зависит от теплоты кристаллизации полимера, теплоемкости резервуара и скорости продавливания расплава.

С термодинамической точки зрения равновесная температура плавления определяется двумя факто-

рами: теплотой плавления  $\Delta H$  и энтропией плавления  $\Delta S$ , причем  $T_{\text{пл}} = \Delta H / \Delta S$ . По сравнению с низкомолекулярными веществами и, в частности, с соответствующими мономерами температура плавления полимеров высока (обычно значительно выше комнатной температуры). Например, этилен плавится при  $-169^\circ$ , полиэтилен — при  $+138^\circ$ . В этом случае теплоты плавления обоих веществ, отнесенные к единице массы, отличаются не слишком сильно. Энтропия плавления полимера, однако, гораздо меньше энтропии плавления мономера. Это объясняется тем, что в расплаве полиэтилена число конформаций, которые может принимать звено  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ , существенно ограничивается наличием химических связей между звеньями. Различия в температурах плавления полимеров обусловлены также главным образом энтропией плавления. Гибкость производных целлюлозы в неупорядоченном состоянии предельно мала, и хотя теплота их плавления не больше (в действительности, как правило, значительно меньше) теплоты плавления полиэфиров, температуры плавления этих двух типов полимеров различаются приблизительно на  $400^\circ$ . Оцененная косвенным методом температура плавления тринитрата целлюлозы составляет  $700^\circ$ , хотя в действительности этот полимер разлагается при гораздо более низких температурах. В то же время полидекаметиленсебацат плавится при  $80^\circ$ .

Температура плавления полимера важна не только для определения верхнего температурного предела, ниже которого полимер сохраняет требуемые свойства. Выбор температуры кристаллизации в первую очередь определяется температурой плавления. Кристаллизация, конечно, не наступает при охлаждении расплава несколько ниже  $T_{\text{пл}}$ . Как уже было показано, требуются значительные степени переохлаждения — естественное следствие механизма роста кристаллов. Обычно скорость кристаллизации становится заметной при переохлаждении на  $5-20^\circ$  и постепенно возрастает при понижении температуры, пока не достигнет максимума. Дальнейшее понижение температуры приводит к снижению скорости кристаллиза-

ции вплоть до нуля при температурах, близких к температуре стеклования. Решающее значение температуры плавления, или, более точно, степени переохлаждения, в предопределении скорости кристаллизации было показано Прайсом на примере полиэтилена. Прайс обнаружил, что по мере сшивания цепей полиэтилена в расплаве происходит понижение температуры кристаллизации, при которой сохраняется одна и та же скорость этого процесса. Это понижение может достигать  $20^\circ$ . Точно таким же образом понижались и температуры плавления сшитых образцов полиэтилена, так что значение  $\Delta T$  оставалось постоянным.

Для того чтобы определить механизм кристаллизации на основании количественных кинетических данных, совершенно необходимо знать точное значение  $T_{пл}$ . В предыдущей главе было показано, что, установив вид зависимости между скоростью роста и степенью переохлаждения, можно сделать выбор между процессами двумерного и трехмерного зародышеобразования. Там же было отмечено, что чувствительность этого метода определяется исключительно точностью определения  $T_{пл}$ . Если режим плавления один и тот же, то воспроизводимые значения  $T_{пл}$  для данного образца можно получить в той области температур, где на кривых плавления — кристаллизации наблюдается гистерезис (рис. 3). Однако при понижении скорости нагревания определяемая температура плавления возрастает на несколько градусов. Есть основания полагать, что предельные значения  $T_{пл}$  достигаются при нагревании, которое продолжается более недели. Наблюдаемые температуры плавления зависят также от температуры, при которой проводилась кристаллизация полимера. Вуд и Беккедал в 1956 г. показали, что изменение температуры кристаллизации может приводить к понижению  $T_{пл}$  даже на  $30^\circ$ , хотя относительно высокие скорости нагревания, использованные этими исследователями, значительно увеличили наблюдавшийся эффект. Почти с полной определенностью можно сказать, что  $T_{пл}$  — не тот вполне определенный параметр, который характеризует, например, вещества с низким молекулярным весом. До недавнего

времени имевшиеся данные трактовали с той точки зрения, что температура плавления полимера, определяемая при медленном нагревании образца, закристаллизованного с низкой скоростью, очень близка к

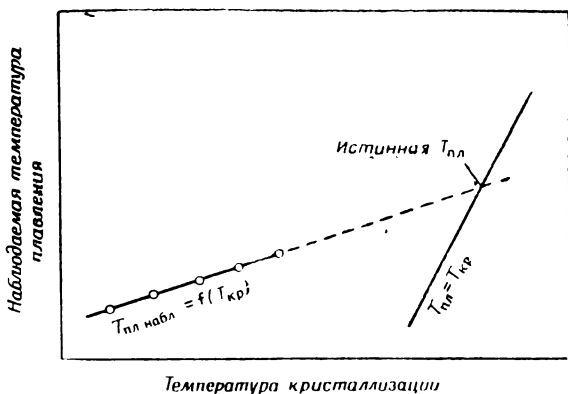


Рис. 54. Гипотетическая зависимость наблюдаемой температуры плавления ( $T_{\text{пл. набл}}$ ) от температуры кристаллизации ( $T_{\text{кр}}$ ) образца. Точка пересечения прямой, отражающей эту зависимость, с прямой  $T_{\text{пл}} = T_{\text{кр}}$  соответствует, согласно данным Гоффмана и Уикса, истинной температуре плавления (Hoffman J. D., Weeks J. J., J. Res. Nat. Bur. Standards, 66A, 13, 1962).

истинной равновесной температуре плавления. Общепринято считать, что температура плавления полиэтилена, который наиболее изучен, составляет  $138^\circ$  с максимально возможной ошибкой не более  $2^\circ$ . За последние несколько лет, однако, появились доказательства, что это значение может быть сильно заниженным, а истинная равновесная  $T_{\text{пл}}$  составляет  $144^\circ$ . Простой подход к решению этой проблемы был разработан Гоффманом и Уиксом и основан на зависимости  $T_{\text{пл}}$  от  $T_{\text{кр}}$ . Если определяемую экспериментально температуру плавления ( $T_{\text{пл. набл}}$ ) представить как функцию температуры кристаллизации ( $T_{\text{кр}}$ ), то эта зависимость линейна (рис. 54). Ясно, что минимальное значение  $T_{\text{пл. набл}}$  в каждом случае равняется  $T_{\text{кр}}$  (так как данный образец не может плавиться при температуре ниже собственной температуры кри-

сталлизации). Поэтому истинное значение температуры плавления должно лежать на линии  $T_{\text{пл. набл}} = T_{\text{кр}}$ . Очевидно также, что истинное значение температуры плавления лежит на прямой зависимости  $T_{\text{пл. набл}}$  от  $T_{\text{кр}}$ . Кроме того, истинному значению  $T_{\text{пл}}$  должна соответствовать бесконечно малая скорость кристаллизации. (Скорость кристаллизации равна нулю, если  $\Delta T = 0$ , т. е.  $T_{\text{кр}} = T_{\text{пл}}$ .) Таким образом, точка пересечения этих двух прямых (рис. 54) должна соответствовать истинной температуре плавления. Гейл, используя такой подход при исследовании полиэтилена, обнаружил, что истинная температура плавления этого полимера составляет  $143 \pm 2^\circ$ .

### ЧАСТИЧНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ И ОТЖИГ

Из данных, приведенных выше, видно, что характер процесса плавления определяется как предисторией образца, так и условиями, при которых протекает плавление. Характер процесса осложняется еще и тем, что на некоторой стадии плавления, когда температура достаточно высока и количество кристаллического материала заметно уменьшилось, может происходить рекристаллизация. Такой случай хорошо иллюстрируется данными, приведенными на рис. 55. При температурах, очень близких к  $T_{\text{пл}}$ , удельный объем кристаллического образца увеличивается в течение некоторого времени, а затем, если степень переохлаждения очень мала, становится постоянным. При несколько более низких температурах удельный объем может сохранять постоянное значение в течение нескольких часов, но затем наблюдается уменьшение этого параметра. Этот факт свидетельствует о происходящей рекристаллизации. В некоторых случаях конечное значение удельного объема достигает меньших значений, чем удельный объем исходного образца. Дальнейшее понижение температуры приводит к исчезновению плато на кривых удельный объем — продолжительность процесса.

Форма кривых, приведенных на рис. 55, зависит от предистории образца и отражает температурные

пределы устойчивости кристаллитов, первоначально присутствовавших в образце. Зависимость удельного объема от продолжительности плавления указывает

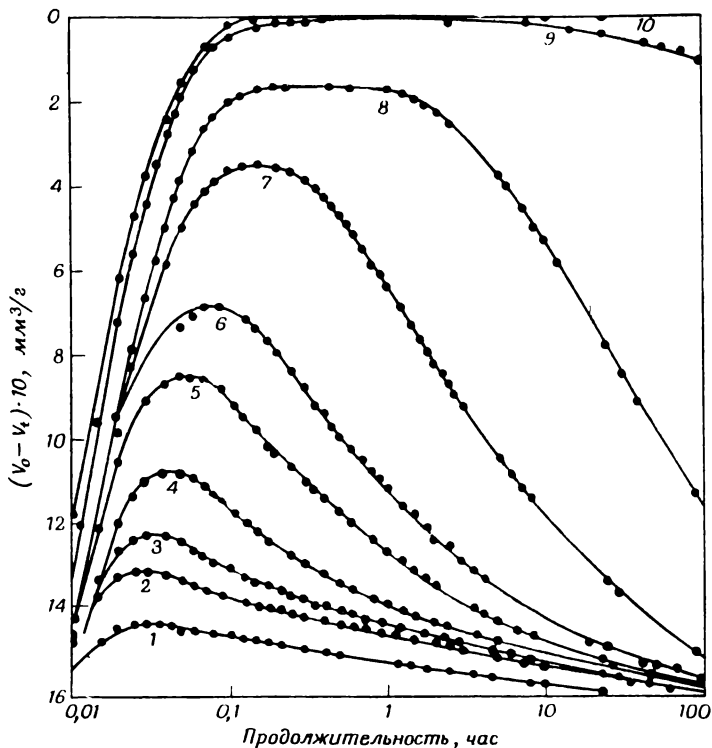


Рис. 55. Отжиг полиэтилена при различных температурах ( $T_{\text{пл}} = 138^\circ$ ) (Gubler M., Rabesiaka J., Kovacs A. J., *In* Geil P. H. *Polymer Single Crystals*, New York & London, John Wiley, 1963).

Температура,  $^\circ\text{C}$ : 1—115; 2—120; 3—124; 4—127; 5—129; 6—130; 7—131; 8—132; 9—133; 10—135.

на то, что форма кривой плавления аналогичным образом зависит от временного режима нагревания полимера. Следует различать два предельных случая. В первом из них, когда режим нагревания исключает появление максимума на кривых удельный объем —

продолжительность, кривая плавления отражает температурные пределы устойчивости кристаллитов, присутствовавших в исходном образце. Во втором случае, когда нагревание производится очень медленно, происходит рекристаллизация, причем устойчивость новых кристаллических образований повышается. Поэтому температура плавления образца в результате такой термической обработки повышается, приближаясь к температуре плавления идеального кристалла. Это явление легло в основу определения  $T_{пл}$ , данного Флори и Манделькерном. Частичное плавление полимера, за которым следует рекристаллизация, часто называют отжигом. Эффект отжига проявляется очень сильно, если образец был получен при резком охлаждении расплава полимера. Резкое охлаждение расплава приводит к переходу полимера в стеклообразное состояние или к неполной кристаллизации с образованием дефектных кристаллических структур. Знание предыстории образца полимера и условий, при которых протекает его плавление, необходимо для правильной интерпретации наблюдаемых явлений.

### МЕТОД МИКРОСКОПИИ

Даже если не принимать во внимание явление рекристаллизации, должно быть ясным, что плавление нельзя рассматривать как процесс, обратный кристаллизации с морфологической точки зрения. Это хорошо подтверждается простым экспериментом Ричардса и Хокинса. В работе этих авторов было показано, что при кристаллизации полиэтилена из расплава рассеяние образцом проходящего света вначале возрастает благодаря росту сферолитов, затем интенсивность рассеянного света снижается, что вызвано интерференцией рассеянных лучей, которая возникает при сближении сферолитов. С другой стороны, при нагревании интенсивность рассеяния монотонно уменьшается вплоть до температуры плавления (рис. 56).

Методом микроскопии было установлено, что кристаллизация и плавление развиваются разными путями. Первый из этих процессов заключается в зароды-

шеообразования и росте двулучепреломляющих элементов. Плавление, наоборот, сопровождается однородным для всего образца уменьшением двулучепреломления. В частности, интересно отметить, что при

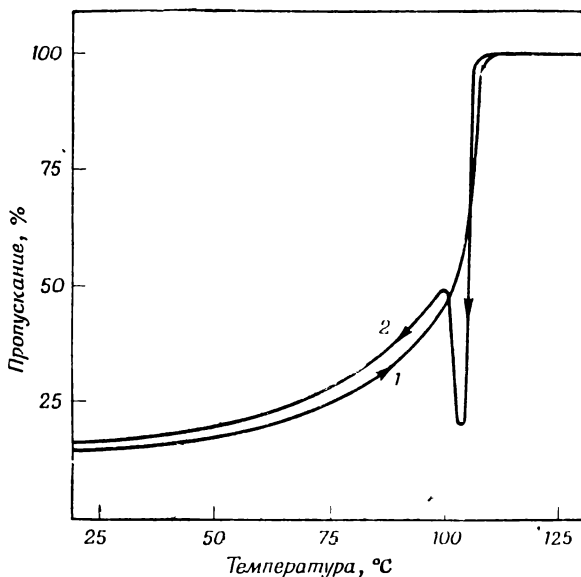


Рис. 56. Пропускание света пленкой полиэтилена при различных температурах (Hawkins S. W., Richards R. B., J. Polymer Sci., 4, 515, 1949).

1 — повышение температуры; 2 — снижение температуры.

плавлении индивидуального сферолита двулучепреломление уменьшается в равной мере как на краю, так и в центре сферолита, что говорит об однородности его кристаллических компонентов. Возможные отклонения от указанной закономерности могут встретиться только в местах контактов между сферолитами, в которых локализуются примеси, отбрасываемые фронтом роста кристаллических образований.

Температуру, при которой полностью исчезает двулучепреломление образца, часто принимают за температуру плавления полимера. На самом деле эта тем-

пература на несколько градусов ниже температуры плавления, определяемой дилатометрическим методом. Это расхождение увеличивается, если кристаллизация образца протекала быстро. Конечно, нет достаточных оснований считать, что кристаллические области обязательно должны обладать визуально обнаруживаемым двулучепреломлением, поэтому в таком расхождении нет никакой аномалии. Так как визуально определяемая температура плавления лишь на несколько градусов ниже определяемой другими методами, то ее можно использовать как удобный ориентир. При температурах, лежащих между визуально и дилатометрически определяемыми температурами плавления, в образце полимера присутствуют в небольшом числе упорядоченные, но недвулучепреломляющие образования. Судя по микрофотографии (рис. 40), эти образования дискретны и могут служить зародышами последующей кристаллизации, которая может происходить при понижении температуры или при той же температуре, но через значительный интервал времени (рекристаллизация).

### ПЛАВЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Если монокристаллы, которые могут быть выращены в разбавленном растворе полимера, отделить от маточного раствора и затем повысить температуру, то можно также наблюдать явления частичного плавления и рекристаллизации. Это характерно по крайней мере для монокристаллов полиэтилена (рис. 57). Было обнаружено, что длина складки, которая может быть определена по рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами, увеличивается в процессе рекристаллизации. Фишер установил, что в монокристалле полиэтилена длина складки выше температуры  $110^\circ$  возрастает от первоначального значения  $100 \text{ \AA}$  до  $500 \text{ \AA}$  (рис. 58). Электронно-микроскопические наблюдения показывают, что этот эффект связан с утолщением кристалла с последующим появлением дыр в местах, примыкающих к утолщениям. Увеличение длины складок происходит для кристаллов всех

образцов, приготовленных в одних и тех же условиях. Поэтому полное разрушение наименее устойчивых кристаллов с последующим переходом в новую кристаллическую форму в данном частном случае полностью исключается. Особенностью процесса утолщения монокристалла является его необратимость, что

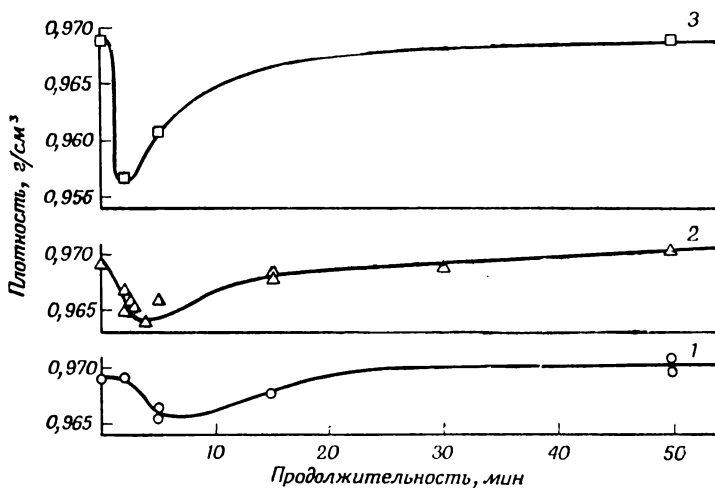


Рис. 57. Изменение плотности монокристалла полиэтилена в процессе отжига при различных температурах (Fischer E. W., Schmidt G. F., *Angew. Chem.*, 74, 551, 1962).

Температура, °C: 1 — 120; 2 — 125; 3 — 130.

подтверждает кинетическую теорию складывания цепей, изложенную в гл. 2. С точки зрения термодинамической теории следовало бы ожидать обратимого изменения длины складки\*.

\* В работе (Krigbaum W. R., Balta G. H., Via G. H., *Polymer*, 7, 61, 1966) обнаружены обратимые изменения большого периода с температурой для неопрена. Однако даже экспериментально установленное отсутствие обратимости еще не свидетельствует о неприменимости термодинамической теории. Можно предположить, что обратимое уменьшение большого периода с понижением температуры, предсказываемое термодинамической теорией, не наблюдается по кинетическим причинам вследствие существования относительно высоких активационных барьеров. — *Прим. ред.*

Размеры монокристаллов и их зависимость от температуры также были изучены электронно-микроскопическим методом. Измерение длины складки для образцов полимера, полученных кристаллизацией из расплава, электронно-микроскопическим методом дает

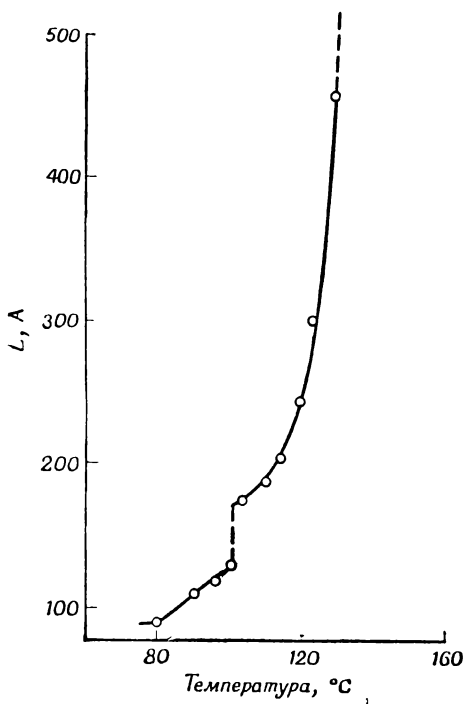


Рис. 58. Зависимость большого периода монокристалла полиэтилена от температуры отжига, наблюдаемая методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (Fischer E. W., Schmidt G. F., *Angew. Chem.*, 74, 551, 1962).

менее удовлетворительные результаты. Это объясняется тем, что травление или скалывание, которые необходимы для разрешения морфологических деталей, могут служить причиной искажения наблюдаемой картины. Поскольку рентгеновские лучи не оказывают в данном случае разрушающих воздействий,

расстояние между складками может быть найдено определением больших периодов рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Этим методом можно изучить также температурную зависимость этого параметра для образцов, полученных кристаллизацией из расплава. Фишер и Шмидт показали, что длина складки возрастает при повышении температуры почти так же, как и в монокристалле. Кроме того, зависимость этой величины от времени при данной температуре имеет тот же вид, что и для монокристалла

$$d \propto \log t, \quad (18)$$

где  $d$  — длина складки (точнее соответствующий большой период) и  $t$  — время.

Изменение удельного объема в процессе отжига описывается аналогичным выражением. Этот факт дает возможность сделать вывод, что имеется по меньшей мере феноменологическое сходство между процессами отжига (рекристаллизации) и вторичной кристаллизации [ср. уравнения (12) и (18)].

### ТЕОРИИ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ

Поскольку при кристаллизации полимера путем охлаждения расплава температура кристаллизации постепенно изменяется, то можно предположить, что температурные пределы устойчивости образующихся кристаллитов также различны и лежат в соответствующей области температур.

Одна из причин существования широкотемпературной области, в которой происходит плавление полимера, заключается в различной температурной устойчивости отдельных кристаллитов. Однако постепенное плавление, происходящее в широком интервале температур, наблюдается также для монокристаллов одних и тех же размеров. Эта же закономерность характерна и для одинаковых по размерам элементов кристаллической структуры (например, фибрилл, сферолитов), образующихся из расплава полимера при постоянной температуре кристаллизации. Поэтому вышеуказанная причина рассматриваемого

явления не может быть единственной. Петерлин предположил, что повышение температуры приводит к разупорядочению кристаллов в местах изгибов цепей и что это имеет место в равной мере (при данной температуре) для каждого индивидуального кристалла или фибриллы. Это предположение согласуется с экспериментальными данными. Так, известно, что двулучепреломление сохраняется в процессе плавления, даже когда, согласно dilatометрическим данным, в системе остается лишь очень малое количество кристаллического материала. Как уже указывалось выше, температура исчезновения двулучепреломления может служить ориентировочным критерием для определения температуры плавления.

Рекристаллизация, которая может при определенных условиях протекать после частичного плавления, очень напоминает процесс вторичной кристаллизации, поскольку и в том и в другом случаях наблюдаются одинаковые зависимости удельного объема и длины складки от логарифма продолжительности процесса. Однако большинство имеющихся данных относится только к полиэтилену. Для полимеров такого типа перемещение одного сегмента цепи относительно другого обуславливает монотонное увеличение толщины кристаллитов. При этом не происходит полного локального нарушения порядка перед рекристаллизацией. Это утолщение кристаллита является результатом увеличения отношения порядок/беспорядок и объясняет соответствующее уменьшение удельного объема в процессе отжига. (Предполагается, что дефектность складок остается постоянной после некоторого уменьшения в процессе частичного плавления.) Если это объяснение приложимо также и для вторичной кристаллизации, следует принять, что на этой стадии происходит совершенствование образовавшихся сферолитов. Последний вывод коррелирует с наблюдающимся повышением температуры плавления сферолитов в течение вторичной кристаллизации. В результате изучения плавления, частичного плавления и рекристаллизации к настоящему времени получена ценная информация о природе кристаллических структур,

возникающих в процессе первичной кристаллизации. Однако почти все эти сведения имеют непосредственное отношение только к полиэтилену, подвижность цепей которого в кристаллической фазе исключительно высока. Поэтому теперь необходимо распространить исследования данного типа на такие объекты, как, например, полиэферы, подвижность цепей которых, очевидно, гораздо ниже. Возможно, что именно в связи с этим для полимеров такого типа вторичная кристаллизация не будет наблюдаться.

#### ЛИТЕРАТУРА

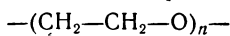
Манделькерн Л., Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», М.—Л., 1966.

## 9. Факторы, влияющие на процесс кристаллизации

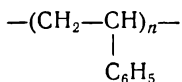
### СОСТАВ ПОЛИМЕРА

#### Строение цепей

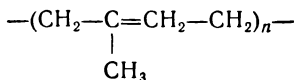
Решающее влияние строения цепей на способность полимеров кристаллизоваться можно показать на нескольких примерах. Полиэтилен, состоящий в основном из линейной последовательности метиленовых групп, обычно кристаллизуется настолько быстро, что не может быть получен в чисто аморфном виде. Частичная кристаллизация неизбежна даже при быстром переохлаждении расплава полиэтилена до температуры ниже температуры его стеклования. Полиоксиэтилен, в элементарном звене которого имеется дополнительный атом кислорода



кристаллизуется крайне медленно даже при температурах выше комнатной. Следующий полимер — полистирол, имеющий объемные боковые заместители — фенильные группы



вообще не может быть закристаллизован (кроме специально полученного) и при обычных температурах находится в стеклообразном состоянии. И, наконец, натуральный каучук — *цис*-полиизопрен



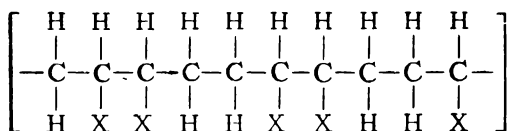
также не кристаллизуется при комнатной температуре, но в отличие от полистирола остается в высокоэластическом состоянии (под действием света он

может сшиваться, приобретая свойства, характерные для резины). И только при достаточно низких температурах *цис*-полиизопрен может медленно кристаллизоваться.

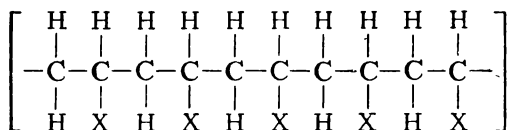
Способность полимеров кристаллизоваться определяется двумя факторами — кинетическим (подвижностью цепей) и термодинамическим (изменением свободной энергии при кристаллизации). Оба фактора имеют значение и для рассматриваемых выше полимеров. В исходном расплавленном состоянии молекулы полимера полностью дезориентированы и между отдельными сегментами цепей не существует кооперативного взаимодействия. В результате кристаллизации образуются значительные участки с упорядоченным параллельным расположением макромолекул, которые в первоначальном расплаве отсутствовали. Следовательно, во время кристаллизации должны произойти существенные перемещения отдельных участков полимерных молекул по сравнению с их исходным расположением. Причем чем плотнее будут упаковываться молекулы в новом состоянии, тем больше возможностей для возникновения между ними кооперативного межмолекулярного взаимодействия типа вандерваальсовых сил. Это в свою очередь способствует большему изменению свободной энергии — фактору, который управляет самим процессом кристаллизации.

Макромолекулы полиэтилена компактны и достаточно гибки, чтобы принимать конфигурации, требуемые кристаллической решеткой; и хотя притяжение смежных групп СН невелико, они способны к кооперативному взаимодействию, давая некоторый максимальный эффект. В результате полиэтилен и макромолекулы аналогичных полимеров, не содержащие объемных боковых заместителей, кристаллизуются довольно быстро и до глубоких степеней превращения. Может показаться, что полиоксиэтилен составляет исключение из указанного правила, но это обусловлено более сложным расположением макромолекул в кристаллической решетке. Цепь полиэтилена при кристаллизации образует простой зигзаг последо-

вательно расположенных метиленовых групп, в то время как цепи полиоксиэтилена должны при этом сворачиваться в спирали, что, вероятно, и снижает скорость кристаллизации последнего. Аналогичное явление характерно и для полипропилена.



*Присоединение по типу „голова к голове“*

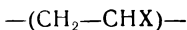


*Присоединение по типу „голова к хвосту“*

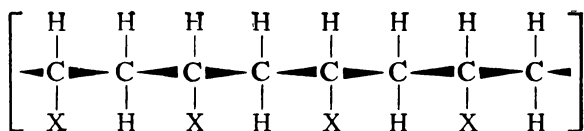
Рис 59. Присоединение по типу «голова к голове» и «голова к хвосту» в виниловых полимерах.

Объемные боковые группы снижают скорость кристаллизации и (за некоторым исключением) стабильность конечной структуры, препятствуя плотной упаковке цепей. Полистирол и подобные виниловые полимеры (поливинилхлорид, полиметилметакрилат, поливинилизобутиловый эфир) обычно не кристаллизуются даже при благоприятных условиях. Исключением являются полимеры, содержащие в основном стереорегулярные последовательности. Так, изотактический полистирол образует легко различимые сферолиты с кристалличностью  $\sim 50\%$ . По стереохимической конфигурации различают два основных типа виниловых полимеров. Во-первых, упорядочивание макроцепей может возникать в результате присоединения мономерных звеньев по типу «голова к голове» или «голова к хвосту» (рис. 59) и, во-вторых, эти звенья могут образовывать изо- и синдиопоследовательности. Получение последовательностей типа «хвост к голове»

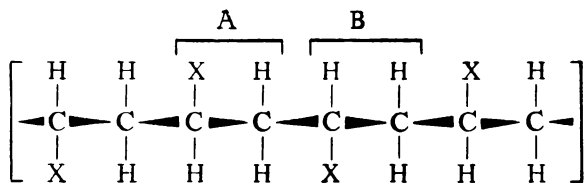
не требует особых условий, в то время как полимеризация с образованием изо- и синдиоструктур происходит только в присутствии специальных катализаторов, открытых Циглером и Натта. Стереорегулярность этого вида образуется у полимеров винилового ряда



На рис. 60 приведены два основных типа такого упорядочивания. Изотактическая цепь состоит из последовательности мономерных звеньев, все заместители



*Изотактическое присоединение*

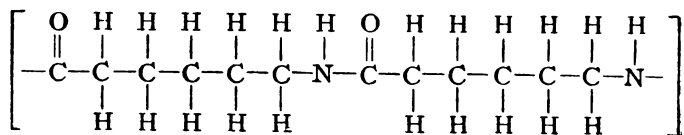


*Синдиотактическое присоединение*

Рис. 60. Проекция на плоскость цепи стереоспецифических полимеров. Метиленовые группы располагаются ниже плоскости рисунка, группы СНХ — над плоскостью рисунка.

X которых направлены по одну сторону относительно основной цепи С—С. Синдиотактическая последовательность, изображенная ниже, образована мономерными звеньями, у которых заместители X расположены поочередно в разные стороны от главной цепи С—С. Макромолекула, состоящая из случайно расположенных мономерных звеньев, называется атактической. Стереорегулярные цепи, синтезированные на стереоспецифических катализаторах Циглера — Натта, обычно способны укладываться соответственно с тре-

бованиями кристаллической решетки. Так, изотактические полистирол, полипропилен, полиметилметакрилат могут быть закристаллизованы, в то время как атактические цепи этих полимеров не кристаллизуются. Однако существуют исключения из этого правила, например поливиниловый спирт, который в атактической форме способен к некоторой кристаллизации. Это можно объяснить, по-видимому, тем, что гидроксильные группы (т. е. заместители X) достаточно



Р и с. 61. Цепь нейлона-6.

малы, чтобы нарушить кристаллическую решетку, даже если они не регулярно расположены в цепи главных валентностей.

Макромолекулы полиамидов и полиэфиров в некотором отношении можно рассматривать как нарушенные цепи полиэтилена, что изображено на рис. 61 для нейлона-6. Группы, составляющие эти нарушения цепи, однако, не слишком громоздки, чтобы влиять на скорость кристаллизации, но по своей химической природе способны к значительным межмолекулярным взаимодействиям. В результате этого цепи должны укладываться в решетке не только параллельно друг другу, но и так, чтобы амидные и эфирные группы соседних цепей находились в смежных положениях. Это обстоятельство вызывает уменьшение скорости кристаллизации нейлона-6 по сравнению со скоростью кристаллизации полиэтилена.

Слабые межмолекулярные взаимодействия, наличие двойных связей и объемных боковых заместителей снижают способность каучукоподобных полимеров кристаллизоваться. Процесс их кристаллизации возможен только при температурах ниже комнатной и с очень незначительными скоростями.

До сих пор не обсуждалось влияние сомономеров в цепи на кристаллизацию, хотя в принципе атактический полимер можно рассматривать как статистический сополимер двух тактических форм, представленных на рис. 60. Полиэтилен с короткими разветвлениями цепей аналогично можно считать статистическим сополимером этилена с пропиленом или бутиленом. Такая статистическая сополимеризация нарушает образование регулярных последовательностей и плотной упаковки цепей. В результате снижается как скорость, так и степень кристаллизации.

В заключение было бы уместно выяснить, какая из двух стадий больше изменяется при уменьшении общей скорости кристаллизации: стадия зародышеобразования или роста. С первого взгляда может показаться, что в большей степени изменяется вторая стадия, однако подробно этот вопрос не изучен. Обычно когда велика скорость кристаллизации (как для полиэтилена), то достаточно высока и концентрация зародышей (вследствие этого образующиеся кристаллиты малы). Напротив, при низкой общей скорости кристаллизации, как для полиоксиэтилена, концентрация зародышей невелика.

### **Разветвления и поперечные связи**

Полимерные молекулы могут содержать длинные боковые ответвления, получаемые при прививке на

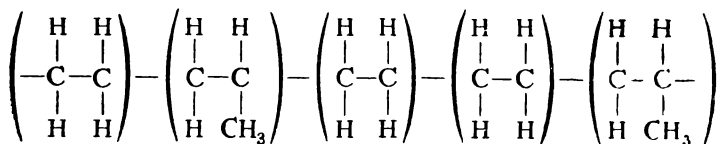


Рис. 62. Короткие разветвления в цепи полиэтилена, образовавшиеся при сополимеризации этилена с изопропиленом.

основную цепь, либо короткие ответвления, образующиеся, например, при сополимеризации этилена с пропиленом (рис. 62). Полиэтилен низкого давления

содержит ответвления обоих типов, и они значительно модифицируют его структуру. Разветвления не могут входить в кристаллическую решетку\*, и поэтому их наличие сильно уменьшает степень кристаллизации полимера (рис. 63). Скорость кристаллизации при этом также снижается.

Как показано в работах Прайса, шивание полимеров приводит к аналогичному явлению. Например, при облучении расплава полимера снижается степень

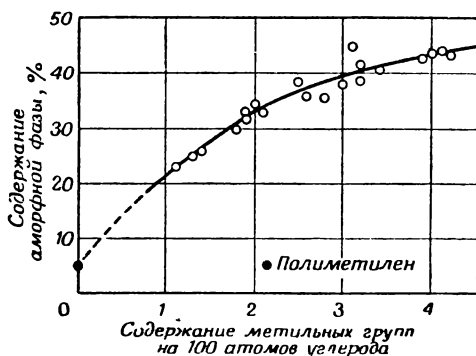


Рис. 63. Влияние разветвлений на содержание аморфной фазы в полиэтилене (Richards R. B., J. Appl. Chem., 1, 373, 1951).

кристалличности конечного продукта, уменьшаются размеры кристаллов и возрастает их дефектность. Последний эффект приводит к снижению температуры плавления кристаллов. Скорость кристаллизации

\* Замечание автора о том, что нарушения регулярности цепи в виде разветвлений не входят в кристаллическую решетку, является неправильным. Тщательные рентгеноструктурные исследования (например, Swan P. R., J. Polymer Sci., 56, 409, 1962; Walter E., Reding F., *ibid.*, 21, 561, 1956) показали, что разветвления в случае, например, полиэтилена могут входить в кристаллическую решетку, вызывая изменение ее параметров по типу твердых растворов внедрения. Результатом такого вхождения оказывается повышение дефектности кристалла и понижение его стабильности (Платэ Н. А., Шибачев В. П., Ж. Всесоюз. хим. об-ва, 6, 637, 1964). — Прим. ред.

при постоянной температуре у сшитого полимера будет ниже, чем у исходного. Но при одинаковой степени переохлаждения скорость кристаллизации останется постоянной из-за соответствующего понижения температуры плавления сшитого полимера.

### ТЕМПЕРАТУРА

Влияние температуры на процесс кристаллизации уже рассматривалось ранее в связи со скоростью зародышеобразования и скоростью роста кристаллов. Здесь же упомянем величины обычных скоростей кристаллизации разных классов полимеров при различных температурах. Ранее было показано, что решающим фактором является не абсолютная величина температуры, а степень переохлаждения, т. е. разность между температурой плавления и температурой, при которой протекает процесс. Таким образом, можно считать, что полиэтилен кристаллизуется быстрее, чем натуральный каучук, если только сравнение производится при одинаковых степенях переохлаждения. График зависимости скорости кристаллизации натурального каучука от температуры приводился уже на рис. 52 (температура плавления находится в районе  $30^\circ$ ). Для достижения заметных скоростей кристаллизации необходимо переохлаждение примерно на  $30^\circ$ . Но даже при температуре максимальной скорости кристаллизации требуется несколько часов для завершения процесса. С другой стороны, для протекания заметной кристаллизации полиэтилена необходимо переохлаждение на  $6^\circ$ , а при переохлаждении на  $15^\circ$  (т. е. в области  $123^\circ$ ) скорость кристаллизации настолько велика, что ее невозможно практически точно измерить, так как процесс протекает за несколько секунд. Температура максимальной скорости кристаллизации вряд ли может быть точно определена, как вряд ли можно достаточно быстро пройти эту точку при переохлаждении расплава, с тем чтобы получить полиэтилен в чисто аморфном виде.

## ДАВЛЕНИЕ

Влияние давления на кристаллизацию полиэтилена довольно подробно изучено в работе Мацуока. Наиболее важный вывод, о котором упоминалось ранее

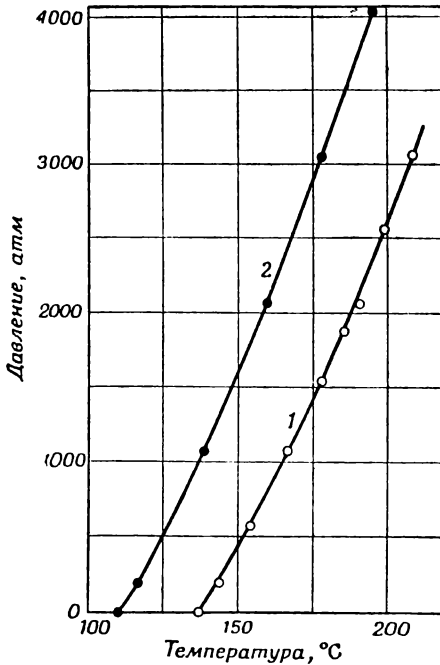


Рис. 64. Зависимость температуры плавления полиэтилена от давления (Matsuoka S., J. Polymer Sci., 57, 569, 1962).

1 — полиэтилен марки «Марлекс 50»; 2 — образец разветвленного полиэтилена (3,3 группы  $\text{CH}_3$  на 100 атомов углерода).

(рис. 32), заключается в том, что при высоких давлениях отчетливо разделяются первичная и вторичная кристаллизации. Возможно, это объясняется различной зависимостью этих стадий от степени переохлаждения, так как температура плавления существенно зависит от величины приложенного давления (рис. 64).

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС

Температура плавления полимерных кристаллов также зависит и от величины молекулярного веса. Как показал Флори, температура плавления должна снижаться при уменьшении молекулярного веса вследствие того, что концевые группы обычно не входят в кристаллическую решетку и могут рассматриваться как разбавитель. В предположении, что концевые группы полностью исключены из кристаллической решетки, можно вывести следующее уравнение, связывающее величину температуры плавления со среднечисловым молекулярным весом образца

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = \frac{2R}{\Delta H_{\text{м}} \cdot x_n}, \quad (19)$$

где  $T_{\text{пл}}^0$  температура плавления образца с бесконечно большим молекулярным весом;  $x_n$  — среднечисловая степень полимеризации образца;  $\Delta H_{\text{м}}$  — теплота плавления на мономерное звено цепи.

Величина  $\Delta H_{\text{м}}$  может меняться от  $\sim 1$  ккал/моль для полиэтилена до 10 ккал/моль для полиэфиров, т. е. влияние молекулярного веса  $x_n$  на температуру плавления должно быть ощутимым. Танг и Баксер показали, что для полиэтилена молекулярного веса 2000 температура плавления на  $7^\circ$  ниже, чем для образца с очень высоким молекулярным весом. Ими же было показано, что при постоянной температуре скорость кристаллизации может снижаться с уменьшением молекулярного веса образца. Однако если учитывать изменение  $T_{\text{пл}}$  (т. е. производить сравнение при одинаковых степенях переохлаждения), то обычно низкомолекулярные образцы кристаллизуются быстрее. Это общее правило подтверждено многими исследователями на большом числе полимеров.

Вопрос о том, чем обусловлено увеличение общей скорости кристаллизации — изменением концентрации зародышей или изменением скорости роста, подробно не изучен. Действительно, нельзя привести убедительных фактов об изменении скорости зародышеобразования. Ряд исследователей, в том числе Мэгил и

Прайс, обнаружили, что скорость роста зависит от величины молекулярного веса подобно общей скорости кристаллизации. Некоторые результаты, получен-

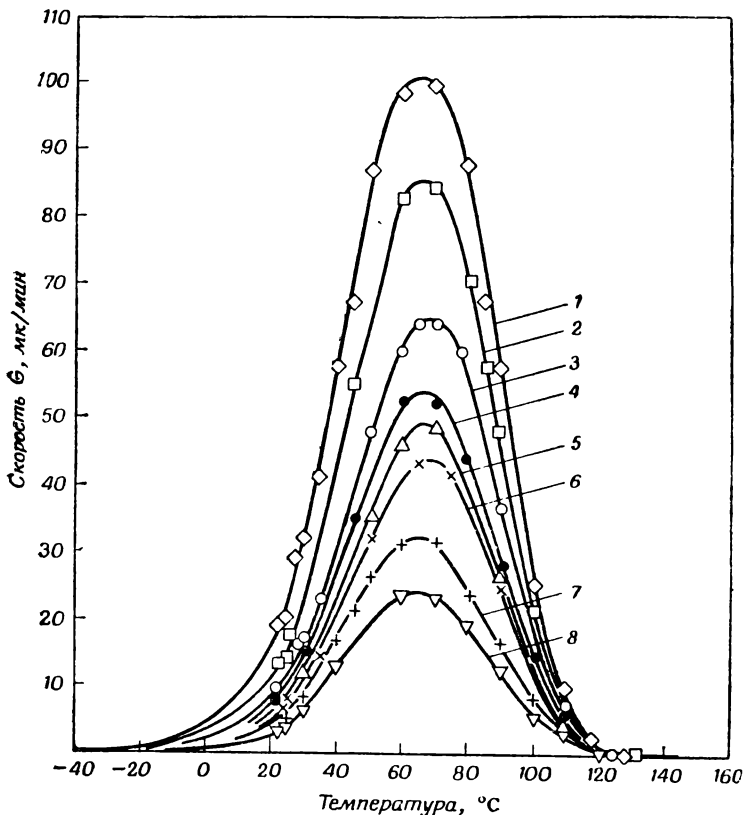


Рис. 65. Зависимость скорости роста сферолитов от температуры кристаллизации для различных фракций политетраметил-*p*-силъфениленсилоксана (Magill J. H., J. Appl. Phys., 35, 3249, 1964).

Молекулярный вес: 1—8700; 2—10 000; 3—15 800; 4—25 000; 5—27 000; 6—37 500; 7—56 000; 8—143 000.

ные Мэгилом, представлены на рис. 65. Они наглядно доказывают, что 20-кратное изменение молекуляр-

ного веса обуславливает почти 5-кратное увеличение скорости роста радиальных сферолитов.

Необходимо учитывать и влияние распределения по молекулярным весам, потому что при данном среднем молекулярном весе скорость кристаллизации снижается с увеличением полидисперсности. Эффект полидисперсности учитывается и в ранее рассмотренной

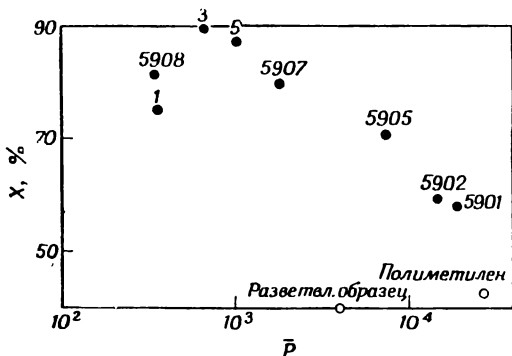


Рис. 66. Степень кристалличности образцов полиэтилена в зависимости от степени полимеризации (Banks W., Gordon M., Roe R. J., Sharples A., Polymer, 4, 61, 1963).

теории роста сферолитов, развитой Кейтом и Падденом. Согласно этой теории, более подвижные компоненты, т. е. низкомолекулярные цепи, выталкиваются с граней растущих кристаллов.

Увеличение скорости кристаллизации с уменьшением молекулярного веса сопровождается соответствующим возрастанием степени превращения в кристаллический продукт, хотя для образцов очень низких молекулярных весов степень кристаллизации вновь снижается (рис. 66). Степень кристаллизации, как видно из данных, приведенных на этом рисунке, возрастает до 90% при уменьшении степени полимеризации образца до 700 (т. е. до молекулярного веса примерно 20 000). При дальнейшем уменьшении степени полимеризации степень превращения снижается, что, возможно, обусловлено переходом к иному типу

кристаллизации, характерному для парафинов. Это явление подтверждает общее правило, что вещество приобретает характерные свойства полимера, после того как его молекулярный вес достигает определенной величины. Представленная на рис. 67 зависимость предельной прочности полистирола от величины его

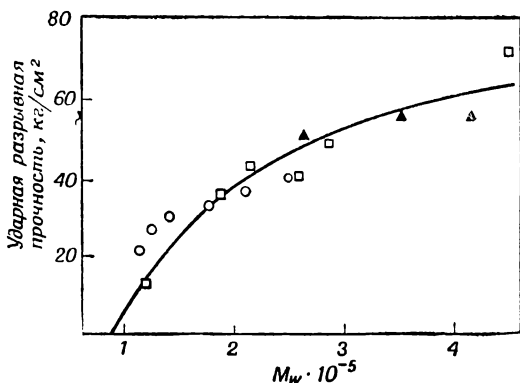


Рис. 67 Ударная разрывная прочность полистирола в зависимости от его молекулярного веса (Mc Cormick H. W., Brown F. M., Kim L., J. Polymer Sci., 39, 87, 1959).

молекулярного веса служит еще одним примером этого правила. Предельная прочность полимера увеличивается примерно до значения молекулярного веса  $10^5$ , после чего она становится постоянной величиной. Подобное поведение характерно для широкого круга полимеров: от целлюлозы до нейлона.

При образовании монокристалла молекулярный вес определяет его морфологию и скорость роста. Размеры складок, которые образуют макромолекулы, не зависят от молекулярного веса (в том случае, если молекулярный вес достиг уже некоторого критического значения). На рис. 68 представлена зависимость большого периода кристалла полиуретана от величины его молекулярного веса, полученная методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Из этих данных видно, что большой период кристалла увеличивается примерно до  $70 \text{ \AA}$ , т. е. молекулы

меньшей длины входят в кристаллическую решетку в выпрямленном состоянии, определяя его толщину. Если же длина молекулы превышает 70 Å, то она образует складки, вследствие чего толщина кристалла остается постоянной. Образование таких складок наблюдается и для полиэтилена, даже если длина цепи его во много раз превышает толщину кристалла. Рассмотренные факты полностью доказывают наличие складок цепей в монокристаллах полимеров.

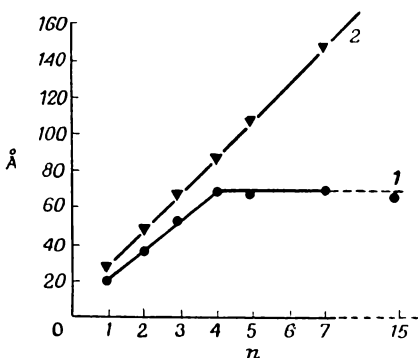


Рис. 68. Зависимость величины большого периода (1) и длины макромолекулы (2) от степени полимеризации полиуретана (Kern W., Davidovits J., Rauterkus K. J., Schmidt G. F., *Die Makromolekulare Chem.*, **43**, 106, 1961).

Предельный размер складки определяется температурой кристаллизации, и полученное значение 70 Å (рис. 68) зависит от условий опыта. Недавно Андерсену удалось показать, что макромолекулы длиной до 1000 Å (в случае полиэтилена это соответствует молекулярному весу  $\sim 20\,000$ ) можно закристаллизовать в выпрямленном состоянии. Для этого необходимы особые условия: очень небольшая скорость кристаллизации, температура, близкая к температуре плавления образца, и использование довольно узких фракций полимера. При кристаллизации полидисперсного образца происходит отбор цепей по их длинам, т. е. образуются кристаллы различной толщины.

### РАСТВОРИТЕЛИ

Растворители, как и молекулярный вес полимера, оказывают влияние на температуру плавления и, следовательно, на общую скорость кристаллизации. Для

объяснения этого эффекта можно применить термодинамический подход Флори. Основной постулат заключается в том, что изменение свободной энергии при плавлении определяется разностью химических потенциалов полимера в кристаллической и аморфной фазах. Далее допускается, что молекулы растворителя не входят в кристаллическую решетку, т. е. химический потенциал полимера в кристаллической фазе не зависит от присутствия растворителя. В аморфной фазе смешение и взаимодействие молекул растворителя с полимерными цепями значительно изменяют химический потенциал полимера. Количественную оценку влияния растворителя на температуру плавления полимера можно дать на основе теории растворов полимеров, развитой Флори—Хаггинсом. Это соотношение имеет следующий вид:

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = \frac{RV_M}{\Delta H_M V_1} [(1 - v_2) - \chi_1 (1 - v_2)^2], \quad (20)$$

где  $v_2$  — мольная доля полимера (причем мольная доля растворителя  $v_1 = 1 - v_2$ );  $V_M$  и  $V_1$  — мольный объем соответственно мономерной единицы и растворителя;  $\chi_1$  — параметр Флори—Хаггинса, характеризующий взаимодействие между молекулами растворителя и полимера.

На рис. 69 показаны фазовые диаграммы для смесей полимер—растворитель, изображающие влияние концентрации хорошего (диаграмма *а*) и плохого (диаграмма *б*) растворителя на температуру плавления кристаллов. В первом случае температура плавления резко возрастает с увеличением концентрации полимера в растворе (иногда этот эффект достигает  $100^\circ$ ). Заштрихованная область характеризует условия (т. е. концентрацию и температуру), при которых полимер находится в кристаллической фазе. Область над кривой — это область аморфной фазы, в которой полимер молекулярно смешан с растворителем. При небольших разбавлениях полимера как плохим растворителем (*б*), так и хорошим (*а*) наблюдается понижение температуры плавления. Но вследствие

меньшего значения параметра  $\chi_1$  в плохом растворителе абсолютное изменение  $T_{пл}$  в этом случае гораздо меньше. При больших разбавлениях полимер не может смешиваться с неограниченными количествами плохого растворителя, поэтому при достижении некоторой точки  $X$  на диаграмме система расслаивается.

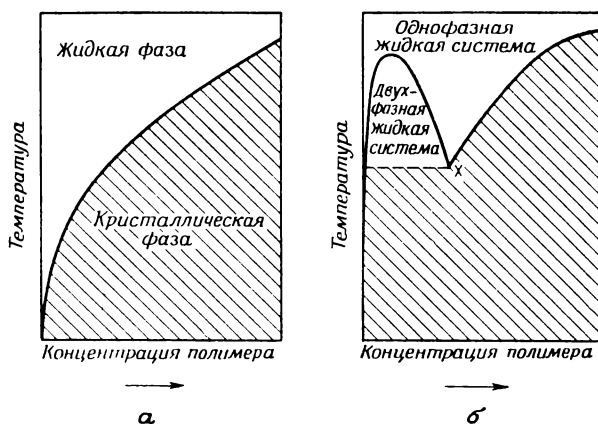


Рис. 69. Фазовые диаграммы для смеси полимер — растворитель.

*а* — хороший растворитель; *б* — плохой растворитель.

Причем после этой точки система может существовать как однофазная жидкая или как двухфазная жидкая. При достаточно низких температурах возможна кристаллизация фазы, обогащенной полимером. В последнем случае в системе наблюдается равновесие между двумя жидкими и одной кристаллической фазами. Температура плавления в данном случае, как изображено на диаграмме, остается постоянной. Таким образом, изучение кристаллизации полимеров из разбавленных растворов несколько усложняется. Необходимо строго отличать фазовый переход жидкость—жидкость от истинного перехода жидкость—кристалл.

На основании немногочисленных данных можно утверждать, что влияние растворителя на общую ско-

рость кристаллизации невелико, если учитывать изменение  $T_{пл}$ . Иными словами, скорость кристаллизации можно считать практически постоянной, если сравнение производится при одинаковых степенях переохлаждения. Этот вывод кажется несколько парадоксальным по сравнению с выводами, полученными в предыдущем разделе. В литературе имеются попытки обработать с помощью уравнения Авраами данные по кристаллизации из растворов, полученные dilatометрическим методом. Соответствие было получено только на начальных стадиях процесса. Это неудивительно, если учесть, что ряд допущений, из которых выводится уравнение Авраами, не соблюдается. Действительно, по мере протекания процесса происходит разбавление раствора полимера в аморфной фазе за счет вытеснения молекул растворителя из кристаллической решетки. Это означает, что плотность аморфной фазы изменяется при кристаллизации, т. е. уравнение Авраами необходимо несколько модифицировать с тем, чтобы связать степень кристаллизации с общей плотностью системы [ср. уравнение (7)].

Высказанное предположение подтверждают данные по росту сферолитов. Зависимость диаметра сферолита от продолжительности процесса не укладывается на прямую линию. Этого следует ожидать, учитывая изменение состава раствора в процессе кристаллизации и, следовательно, температуры плавления полимера. Описанное явление совершенно аналогично эффекту некристаллизующихся низкомолекулярных фракций, обнаруженному Кейтом и Паддемом (рис. 53).

Несмотря на указанные осложнения, полуколичественные измерения скорости кристаллизации возможны, например, на основе величины, обратной полупериоду протекания процесса, который не зависит от механизма кристаллизации. Используя этот подход к изучению кристаллизации из растворов полиоксиэтилена, Манделькерн установил, что при одинаковых степенях переохлаждения наличие растворителя оказывает удивительно малое воздействие на скорость процесса. Это позволяет предположить, что опреде-

ляющей стадией является скорее процесс вторичного зародышеобразования, чем диффузия из раствора. Такое предположение подтверждается данными по изучению температурной зависимости скорости кристаллизации. Эта зависимость оказалась аналогичной для кристаллизации из раствора и расплава чистого полимера.

В промышленности широко используется пластифицирование полимеров, поэтому изучение кристаллизации из растворов несомненно важно и в практическом отношении. В сущности, пластификатор представляет собой не что иное, как нелетучий растворитель. Однако кристаллизация полимеров из растворов изучена недостаточно и механизм этого процесса до конца не ясен. (Исключение составляет получение монокристаллов из разбавленных растворов.) Рассмотренные выше факты указывают на то, что наличие растворителя влияет на температуру плавления. Но если учитывать этот эффект, т. е. производить измерения при одинаковых степенях переохлаждения, то скорость кристаллизации почти не зависит от присутствия растворителя.

Практически более важный подход к выяснению влияния растворителей на кристаллизацию полимеров был предложен впервые в работах Кольба и Изарда и развит недавно Шелдоном. Известно, что многие типы пластических материалов, выпускаемых промышленностью, склонны к образованию микротрещин в присутствии полярных жидкостей. Возможно, это происходит вследствие модификации кристаллической структуры. Особый интерес с этой точки зрения представляет образование разломов в напряженных образцах нейлона при попадании в места напряжений капель растворителя.

Упомянутые авторы изучали процесс кристаллизации полиэтилентерефталата. Образцы переохлажденного полимера, не содержащего кристаллической фазы, приводились в соприкосновение с растворителем. В таких системах процесс кристаллизации протекает гетерогенно и локализован в местах контакта с растворителем. На основании этого было предположено,

что контролирующим фактором является диффузия растворителя, который, снижая температуру стеклования, способствует кристаллизации полимера со скоростью более высокой, чем скорость диффузии.

### ОРИЕНТАЦИЯ

Ориентация, одно из наиболее характерных свойств полимеров, является следствием высокой анизотропии макромолекул. Благодаря анизотропии молекулярных размеров в процессе вытягивания или течения длинные оси макроцепей стремятся расположиться параллельно друг другу. Молекулы полимеров обладают анизотропией показателя преломления, вследствие чего большие вынужденные деформации приводят к появлению заметного двулучепреломления. И, наконец, полимеры анизотропны по механической прочности; химические связи вдоль макромолекул гораздо устойчивее к деформациям и разрыву, чем поперечные, межмолекулярные связи, что обуславливает волокнообразующие свойства полимеров.

Очень часто путают понятия кристаллизации и ориентации; вероятно, это происходит по следующим причинам. Кристаллизация полимеров приводит к упорядочению, т. е. ориентации длинноцепных молекул. Это имеет место для монокристаллов или фибрилл сферолитов, в которых локальные ориентации могут быть обнаружены с помощью острофокусного рентгеноструктурного анализа. Обычно размеры таких кристаллических, ориентированных областей достаточно велики, чтобы обнаружить их по двулучепреломлению. Однако в некоторых случаях, например для нерастянутой пленки целлюлозы, кристаллиты слишком малы, для того чтобы их можно было обнаружить по эффектам двулучепреломления. Тем не менее области локальных ориентаций до нескольких сотен ангстрем существуют и в данном случае.

С другой стороны, процесс ориентации способствует кристаллизации. Приложенная извне сила, распрямляющая и упорядочивающая макромолекулы, способствует кристаллизационному процессу. Откры-

тие этого эффекта для каучуков было одним из первых в изучении кристаллизации полимеров. Возможно, это привело к путанице между причиной — ориентацией и следствием — кристаллизацией. Кроме того, термин «ориентация» используется как для описания процесса (вытягивания или течения), так и для характеристики свойств, получаемых в результате материалов.

Необходимо ясно представлять, что ориентация и кристаллизация — два различных свойства полимеров. Действительно, вытянутые аморфные полимеры могут быть ориентированными и в то же время не обладать никакой кристаллическостью; волокно ацетилцеллюлозы служит доказательством этому\*.

Вытягивание полимеров во время производства волокон и пленок играет большую роль, и нет никаких сомнений в том, что последующая ориентация может существенно влиять на кристаллическую структуру. Ориентация может происходить двумя путями, которые на практике обычно осуществляются одновременно. Во-первых, ориентация происходит в расплаве, например при экструзии через фильеру; во-вторых, последующее вытягивание изменяет исходную кристаллическую структуру или полностью разрушает ее, создавая условия для возникновения новой структуры.

### **Ориентация в расплаве**

Если время приложения напряжения к расплаву полимера достаточно велико и если полимер не сшит в трехмерный каркас, то наблюдается релаксация напряжений, происходящих в результате течения полимера. Если же время воздействия составляет несколько десятков секунд, то процесс кристаллизации может

---

\* Сходство в структуре и свойствах высокоориентированного аморфного полимера и кристаллического, действительно, настолько высоко, что часто трудно различить природу данного состояния. Принципиальное отличие их заключается в первую очередь в фазовом состоянии (Подробно см. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки по физикохимии полимеров, Изд-во МГУ, 1960, очерк VIII). — *Прим. ред.*

завершиться раньше, чем исчезнет ориентация. Это происходит, например, при продавливании полимера через фильеру в среду, в условиях которой кристаллизация может протекать с большой скоростью.

Прямых доказательств влияния ориентации на скорость и степень кристаллизации очень мало, но

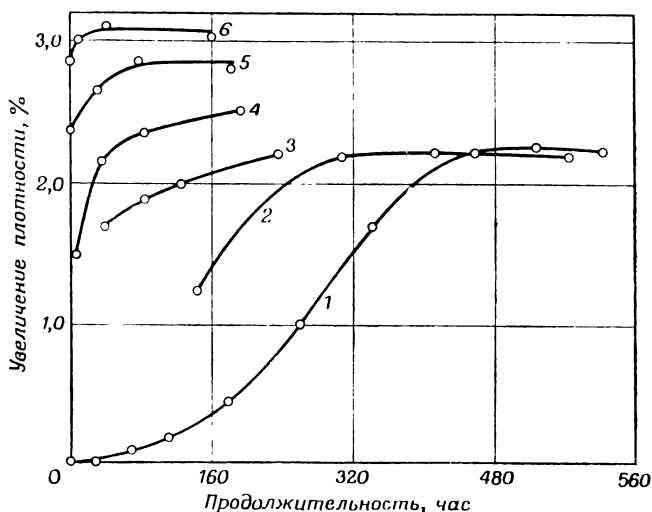


Рис. 70. Кристаллизация невулканизированного каучука при  $0^\circ$  при различной степени вытягивания (Trelor L. R. G., Trans. Faraday Soc., 37, 84, 1941).

Степень вытягивания, %: 1—0; 2—25; 3—104; 4—230; 5—500; 6—700.

ряд косвенных данных свидетельствует о том, что это влияние имеет место и носит довольно сложный характер. Так, например, термическая предыстория предварительно ориентированного расплава (т. е. продолжительность и температура плавления) имеет существенное влияние на последующую кристаллизацию при условии, если продолжительность и температура плавления были недостаточны для полной дезориентации образца.

Непосредственная количественная оценка влияния ориентации может быть обнаружена при изучении

кристаллизации натурального каучука. На рис. 70 приведены типичные данные, полученные Трелоаром. Величина полупериода протекания процесса кристаллизации может меняться при постоянной температуре от нескольких минут до нескольких суток при изменении степени вытягивания от 700 до 0%. Степень

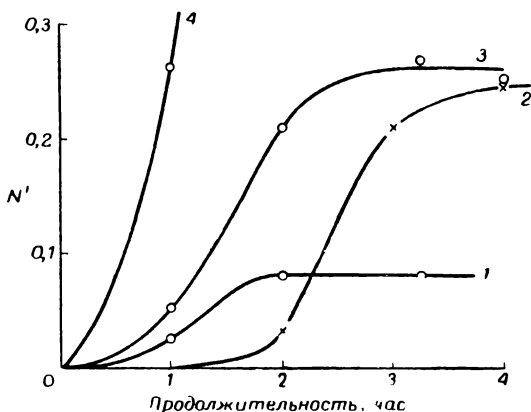


Рис. 71. Число центров кристаллизации в зависимости от продолжительности кристаллизации при различной степени вытягивания (Andrews E. H., Proc. Roy. Soc., A277, 562, 1964).

Степень вытягивания, %: 1—50; 2—100; 3—150; 4—200.

кристалличности образца снижается по мере уменьшения степени вытягивания.

Недавние работы Эндрью показали, что ориентация натурального каучука изменяет скорость зародышеобразования, а не скорость роста. Данные, приведенные на рис. 71, показывают, что при одинаковых температурах кристаллизации скорость зародышеобразования и их концентрация значительно возрастают при увеличении степени вытягивания образца от 50 до 200%.

Изучение полиэтилентерефталата показало, что каучуки — не единственный пример полимеров, ориентация которых оказывает влияние на кристаллизацию, но для полиэфигов этот эффект несколько более сложен. Вязкость расплава полиэфира меньше вяз-

кости расплава каучука, поэтому расплав полиэфира не может долго находиться в напряженном состоянии. Однако если расплавленные образцы продавливать через фильеры с различными скоростями, переохлаждать, а затем вновь повышать температуру, с тем чтобы началась кристаллизация, то можно заметить, что процесс кристаллизации будет протекать с разными скоростями. Эффект этот довольно значителен,

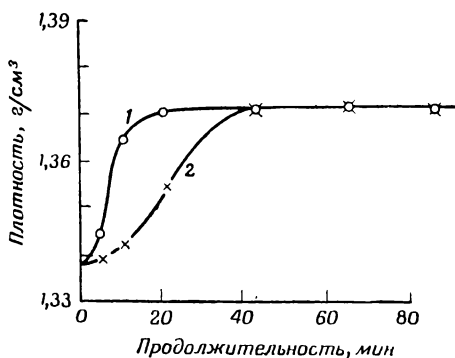


Рис. 72. Скорость кристаллизации полиэтилентерефталатной пленки после экструзии, быстрого охлаждения и последующего повышения температуры до  $110^{\circ}$  (Sheldon R. P., *Polymer*, 4, 213, 1963).

1 — медленная скорость вытягивания; 2 — высокая скорость вытягивания.

несмотря на то, что ориентация экструдированных образцов невелика. Шелдон предположил, что при продавливании через фильеру разрушаются следы кристаллических областей, которые впоследствии могли бы служить зародышами кристаллизации. Это объясняет экспериментальные данные, согласно которым при увеличении скорости экструзии происходит уменьшение скорости кристаллизации образцов (рис. 72).

### Деформация кристаллических полимеров

Механизм деформации кристаллических полимеров при приложении напряжений будет обсуждаться в следующей главе, посвященной механическим

свойствам полимеров. Однако при деформации морфология кристаллических структур может существенно изменяться, а в некоторых случаях исходная структура полностью разрушается и возникает новая, поэтому целесообразно рассмотреть деформацию как фактор, влияющий на процессы кристаллизации.

При кристаллизации ориентированного полимера из расплава, как и в ранее рассмотренных опытах, образующиеся кристаллические области размещаются так, что цепи располагаются преимущественно в направлении исходной ориентации. При кристаллизации из изотропного расплава общей ориентации не наблюдается (хотя области локальной ориентации образуются в сферолитах). Представляет интерес выяснить, что будет происходить с неориентированными образцами, если подвергнуть их вытягиванию. Кейт и Падден предположили четыре возможных варианта: а) эластические, частично обратимые деформации аморфных областей; б) скольжение кристаллитов относительно друг друга; в) пластические деформации кристаллов, обусловленные дислокациями; г) разрушение кристаллитов с образованием менее упорядоченных областей, которые способны к повторной кристаллизации.

Указанные авторы обнаружили, что вклад каждого из этих четырех процессов при данных условиях в большой степени зависит от предыстории образца. Так, крупные сферолиты, образующиеся при медленной кристаллизации и небольших степенях переохлаждения, хрупкие и ломаются при небольших напряжениях и малых деформациях, причем направление линии разлома не зависит от расположения фибрилл, образующих сферолиты. Более быстро закристаллизованные образцы по-прежнему хрупки, но разлом уже проходит в основном по границам сферолитов. Дальнейшее увеличение скорости охлаждения приводит к тому, что под нагрузкой сами сферолиты начинают проявлять текучесть и вдоль радиусов в направлении приложенного напряжения образуется «шейка». Этот механизм особенно легко реализуется в образцах, полученных при быстром охлаждении, поскольку

многие макромолекулы, не успевая переместиться на достаточные расстояния, входят одновременно в несколько пластинчатых кристаллов, как бы прошивая и связывая их между собой. Достаточно большое число таких цепей может вызвать деформацию сложенных на себя макромолекул в кристаллитах, сопровождающуюся вытягиванием цепей из кристаллов с образованием параллельно ориентированных микрофибрилл.

Иной механизм более характерен для медленно охлажденных образцов, особенно при приложении к ним небольших напряжений. В этом случае оси ламелл могут ориентироваться параллельно без заметного разрушения исходной структуры и в образцах возникает довольно сложная картина двулучепреломления. Однако более важен случай, когда полимеры закристаллизованы таким образом, что оказываются способными выдерживать большие напряжения. Деформация таких образцов сводится к разрушению существующих кристаллитов и возникновению новой структуры. Напряжения, необходимые для разрушения складок при деформациях, должны быть, по видимому, значительными. Это подтверждает недавняя работа Хэя и Келлера, в которой показано, что складки в ламеллях полиэтилена остаются в значительной степени неразрушенными даже при четырехкратном вытягивании образца.

#### ЛИТЕРАТУРА

Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, N. Y., Cornell University Press, 1963.

Манделькерн Л., Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», М.—Л., 1966.

## 10. Свойства, обусловленные кристаллической структурой

### МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Изучение кристаллизации полимеров привлекает большое внимание потому, что свойства их в значительной степени определяются морфологией. Во введении подчеркивалось, что ценное свойство обратимости больших деформаций, характерное для аморфных каучуков, может быть совмещено с высоким модулем (т. е. сопротивлением деформациям) благодаря образованию кристаллических областей в испытуемом образце. На рис. 73 приведена зависимость модуля упругости от степени кристалличности испытуемого образца. Из данных рисунка видно, что образование в невулканизированном каучуке  $\sim 24\%$  кристалличности увеличивает модуль Юнга более чем в 100 раз. Аналогичный эффект был обнаружен для полиэтилена, в котором кристалличность менялась при изменении количества разветвлений.

Для объяснения механических свойств полимера необходимо решить вопрос, что является исходной моделью: дефектный монокристалл или непрерывная аморфная фаза с вкраплениями кристаллических областей. Опыты показывают (рис. 73), что модуль упругости монотонно возрастает с увеличением доли кристаллической фазы, что подтверждает второй вариант. Кроме того, характерное для полимеров явление высокоэластичности трудно объяснить, исходя из модели дефектного монокристалла. Уместно напомнить, что большинство частично закристаллизованных полимеров могут быть вытянуты при комнатной температуре более чем в 4 раза, а линейный полиэтилен даже в 11 раз. Такие большие деформации будут необратимыми, если при снятии нагрузки с образца не изменять прочих начальных условий. Но если снизить каким-нибудь образом межмолекулярные силы, на-

пример повышая температуру (но не выше температуры плавления) или используя явления набухания, то образец почти во всех случаях примет свои первоначальные размеры. Из этого примера видно, что образец полимера сохраняет «в памяти» свою первоначальную структуру даже при больших деформациях.

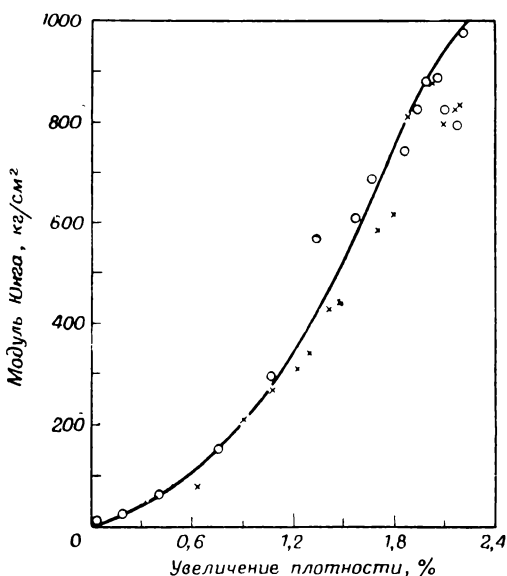


Рис. 73. Модуль Юнга невулканизованного каучука в зависимости от степени кристалличности (плотности образца) (Leitner M., Trans. Faraday Soc., 51, 1015, 1955).

Этот факт легко объяснить, исходя из представлений об эластичности сшитой аморфной сетки\*. Возможность процесса рекристаллизации в данном случае опровергается тем, что типичные чисто аморфные полимеры, например атактический полистирол, обнаруживают аналогичный эффект.

\* Как уже было указано в примечании редактора на стр. 23, способность полимеров к большим деформациям присуща истинно кристаллическому полимеру. Объяснение этой особенности кристаллических полимеров может быть получено и без привлечения представлений об аморфной матрице. — *Прим. ред.*

Данные, приведенные на рис. 73, убедительно свидетельствуют, что модуль упругости определяется степенью кристалличности образца. Что касается остальных аспектов механического поведения полимеров, то опубликованные данные не дают такой простой и наглядной картины. Причины этого могут быть обусловлены тем, что в полимерах следует учитывать разнообразные параметры, определяющие структуру образца. Например, делается попытка сопоставить определенное свойство с кристалличностью образца, но при

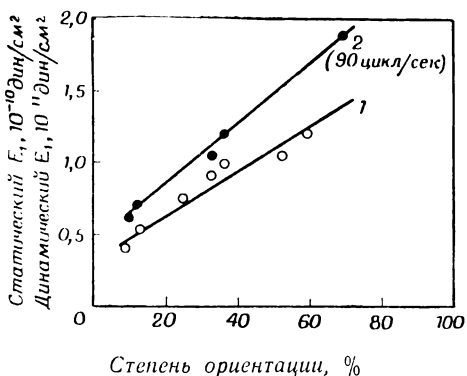


Рис 74. Зависимость статического (1) и динамического (2) модуля Юнга от ориентации целлюлозного волокна (Horigo M., Onogi S., J. Appl. Phys., 22, 977, 1951).

этом могут меняться размеры сферолитов, а это может значительно влиять на изучаемое свойство. Качество сферолитов (в смысле размеров фибрилл) и количество макромолекул, связывающих их между собой, также может оказаться важным параметром. Кроме того, ориентация образца может оказывать решающее влияние независимо от кристалличности образца (рис. 74) и поэтому необходимо контролировать возможные изменения ориентации в полимере.

Дополнительные трудности возникают из-за того, что в опубликованных работах механические свойства часто неправильно сопоставляются со вторичными факторами, например с температурой кристаллизации, которая в свою очередь определяет степень кри-

сталличности; правильнее было бы в данном случае проводить корреляцию со степенью кристалличности. В этом отношении полезно напомнить, что молекулярный вес полимера определяет его кристалличность (рис. 66), поэтому сопоставлять свойства кристаллического образца с величиной его молекулярного веса было бы неверно. Ранее указывалось, что для достижения материалом типичных свойств полимера необходим некоторый минимальный молекулярный вес.

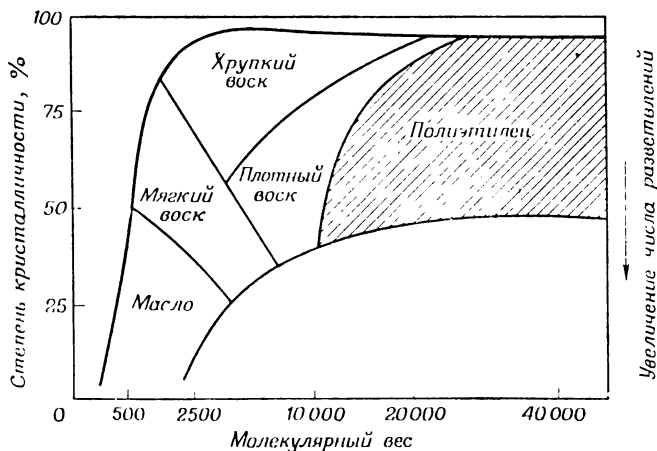


Рис. 75. Зависимость между молекулярным весом, кристалличностью и физическими свойствами этиленовых полимеров (Richards R. B., J. Appl. Chem., 1, 370, 1951).

В области ниже этого предельного значения молекулярный вес можно рассматривать как определяющий параметр, что иллюстрируется диаграммой, представленной на рис. 75.

Таким образом, очевидно, что для получения истинной зависимости необходимо учитывать все параметры, определяющие структуру образца: степень кристалличности, размеры сферолитов и фибрилл, связывание фибрилл между собой, степень ориентации. При изучении определенного свойства необходимо

изменять лишь один параметр, оставляя другие постоянными. Таких тщательных измерений до сих пор не было проведено, но из сопоставления имеющихся данных можно заключить следующее: свойства, определяющиеся из начального участка кривой «напряжение — деформация» (рис. 74), например модуль упругости и, по-видимому, напряжение рекристаллизации,

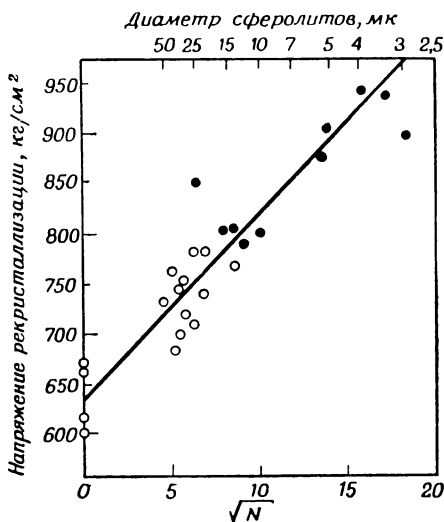


Рис. 76. Влияние размеров сферолитов на напряжение кристаллизации различных образцов нейлона-6,6 (Starkweather H. W., Jr., Brooks R. E., J. Appl. Polymer Sci., 1, 236, 1959).

зависят в первую очередь от степени кристалличности образца. Однако свойства, связанные с большими напряжениями, такие, как прочность на разрыв, зависят от нескольких параметров структуры, например размера и строения сферолитов.

Влияние размеров сферолитов на механические свойства было подробно изучено многими исследователями на образцах нейлона-6, полиоксиметилена, линейного полиэтилена. Установлено, что с увеличением размеров сферолитов наблюдается уменьшение ударной вязкости, удлинения при разрыве и напряжения

рекристаллизации. Некоторые типичные данные для найлона-6,6 приведены на рис. 76.

Необходимо упомянуть об одном малоизученном, но тем не менее важном в практическом отношении факте. Это явление образования трещин в напряженных образцах при попадании на них «активных» жидкостей. Для полиэтилена «активными» оказались водные растворы детергентов и спирты, для найлона-6,6 — чистая вода. Результаты довольно трудно сравнивать вследствие отсутствия стандартных методик испытаний. Единственно можно утверждать, что высокая степень кристалличности повышает сопротивление образованию трещин, а присутствие в образце низкомолекулярных фракций понижает это сопротивление.

### ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В процессе кристаллизации полимера резко уменьшается его прозрачность. Влияние плавления и кристаллизации на прозрачность полиэтилена было изображено на рис. 56. Если в данном случае принять пропускание света расплавом за 100%, то при охлаждении оно уменьшится до 15%. Зависимость между мутностью и структурой полимера сложна, и рассмотрение ее выходит за рамки данной книги. Укажем лишь, что рассеяние света кристаллическим образцом обусловлено изменением показателя преломления в рассматриваемом направлении. В свою очередь изменение показателя преломления может происходить по следующим причинам: во-первых, вследствие изменения плотности образца в данном направлении, обусловленного различной упаковкой макромолекул в аморфной и кристаллической фазах, и, во-вторых, вследствие изменения ориентации макромолекул, например, в сферолитах, что приводит к флуктуации показателя преломления, если цепи сами по себе анизотропны. Кроме того, рассеянный свет может деполаризоваться в зависимости от анизотропии рассеивающих областей.

Таким образом, измерение рассеяния кристаллическими образцами позволяет получать однозначную

информацию о размерах сферолитов и кристаллитов. Оба указанных параметра могут определять мутность образца. Контролируя размеры сферолитов изменением числа центров кристаллизации, удается значительно увеличить прозрачность пленок и литьевых изделий. Леви, проводя аналогию с рассеянием на порошкообразных образцах окиси цинка и сажи, предположил, что рост сферолитов должен увеличивать

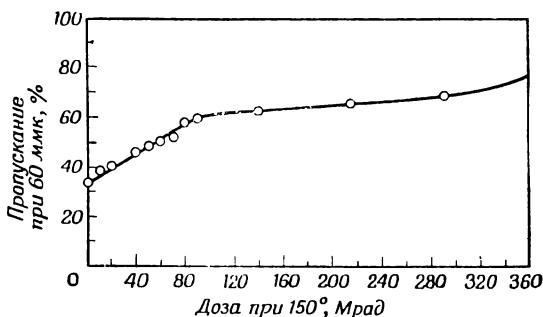


Рис. 77. Влияние сшивания на оптические свойства. Зависимость пропускания полиэтилена от дозы радиации (Levy B., J. Appl. Polymer Sci., 5, 408, 1961).

рассеяние до некоторого максимального значения. При последующем увеличении размеров сферолитов рассеяние будет уменьшаться из-за интерференции света от различных частиц. Для окиси цинка максимум рассеяния наблюдался при размерах частиц около 0,2 мк. Эта картина дает довольно упрощенное представление, но все же позволяет количественно оценить полученные результаты.

Леви также показал, что при сшивании расплавленного полиэтилена при облучении прозрачность образцов возрастает с увеличением дозы радиации (рис. 77). Этот факт можно объяснить тем, что при сшивании образца происходит уменьшение размеров сферолитов и кристаллитов, а также общего процента кристалличности. Было показано, что размеры сферолитов оказывают существенное влияние на прозрачность образцов, если они превышают 0,2 мк. В этом

случае уменьшение размеров сферолитов приводит к увеличению прозрачности. Кроме того, уменьшая размер сферолитов за счет увеличения числа центров кристаллизации (без изменения общей кристалличности), можно также получить уменьшение мутности образца.

Оптические явления довольно сложны, и изучение одной мутности недостаточно для точного определения оптических характеристик пленок или литевых изделий. Необходимо выяснить угловое распределение света. Если рассматривать полимерную пленку на небольшом расстоянии, она может казаться прозрачной, в то же время на больших расстояниях пленка будет казаться мутной из-за неоднородности поверхности. Таким образом, структурные неоднородности поверхности, не имеющие отношения к морфологии образца, могут оказывать значительное влияние на рассеяние света.

Однако размеры кристаллитов и сферолитов имеют основное значение особенно в случае толстых образцов, для которых поверхностные эффекты не играют большой роли. Например, триацетат целлюлозы хотя и содержит значительное количество кристаллической фазы, прозрачен, подобно типичному аморфному полимеру. Этот факт объясняется тем, что размеры упорядоченных областей, как и во всех производных целлюлозы, намного меньше длины волны рассеиваемого света (порядка нескольких сотен ангстрем). Напротив, блочный полиэтилен из-за наличия больших анизотропных рассеивающих областей обычно непрозрачен и дает эффекты двулучепреломления.

### ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Проницание жидкостей и газов через полимеры — в практическом отношении довольно важное свойство, особенно для полимеров, используемых в виде пленок для упаковочных целей. В настоящее время можно считать доказанным, что проникновение газов и жидкостей через полимерные пленки происходит не по трещинам или порам (за исключением

специально полученных пленок). Поэтому рассматриваемое свойство должно в значительной степени зависеть от кристалличности и морфологии образца.

В общем случае проникновение является сложным процессом, включающим в себя одновременно растворение и диффузию. Растворимость газа в полимере часто определяет скорость его прохождения через образец. Например, вода проникает через полиэтилен крайне медленно, а метилбромид, являющийся частично растворителем для полиэтилена, проходит в  $10^5$  раз быстрее. Химическая природа полимера определяет скорость проникновения через него различных газов и паров, например вода очень медленно проходит через полиэтилен, а через целлофан проходит в 100 раз быстрее, вследствие того что ее растворимость в последнем полимере составляет примерно 10%.

Различие в морфологии данного полимера может быть причиной различной растворимости проникающих агентов, следовательно, различной проницаемости полимеров. Например, проницаемость полиэтилена высокой плотности примерно в 5 раз меньше проницаемости полиэтилена низкой плотности, так как содержание в последнем аморфной фазы выше. Недавняя работа Бикслера и Михаэлиса показала, однако, что эта зависимость не является такой непосредственной, поскольку присутствие кристаллической фазы изменяет природу аморфной фазы, вероятно, увеличивая жесткость сегментов цепи и тем самым снижая подвижность молекул, ответственную за диффузию.

Кроме того, дополнительные затруднения возникают при попытке объяснить повышение константы диффузии при отжиге образца, хотя при этом увеличивается доля кристалличности, а вернее плотность образца. Все сказанное означает, что для полного объяснения проницаемости полимеров необходимо учитывать и другие аспекты морфологии образца.

### **ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

Одновременно с открытием того, что структура полимеров двухфазна, т. е. содержит в себе кристаллические и аморфные области, каждая из которых

вносит свой вклад в его свойства, было обнаружено, что относительные доли каждой из этих фаз определяют химическую реакционную способность данного полимера. С конца 30-х годов, почти два десятилетия, большое внимание уделялось изучению одного полимера — целлюлозе и одной из его реакций — реакции кислотного гидролиза. Штаудингер в Германии, Никерсон в Соединенных Штатах, Дэвидсон в Великобритании провели исследования, в которых основное внимание уделялось не столько предсказанию поведения полимеров в определенных условиях, сколько построению морфологической картины образца на основе данных о скоростях его химических реакций. Результаты этих работ способствовали в большой степени установлению концепции бахромчатых мицелл. В гл. 2 уже подчеркивалось, что до сих пор многие исследователи придерживаются этой концепции, хотя она имеет более непосредственное отношение к целлюлозе, чем к большинству других полимеров, возможно, вследствие того, что организация кристаллических структур в этом полимере лимитирована стадией образования кристаллитов.

Первое открытие в этой области заключалось в том, что ненабухший полимерный образец в условиях относительно мягкого кислотного гидролиза уменьшает свой вес, причем это уменьшение носит явно выраженный двухстадийный характер. Было предположено, что первая относительно быстрая стадия обусловлена разрушением аморфных областей и превращением их в растворимые сахара; вторая стадия связывалась с более медленными атаками кристаллических областей. Кроме того, на первой стадии происходит быстрое уменьшение степени полимеризации, вероятно, из-за случайных атак в межкристаллических областях. На второй стадии длина цепи остается примерно постоянной и незначительная деструкция связана с медленными атаками на выделенные и изолированные кристаллиты.

Указанные факты хорошо согласуются с предположением, что полимер состоит из двух фаз — аморфной и кристаллической, — причем из относительных

скоростей быстрой и медленной реакции можно вычислить долю кристаллической фазы. Определенная таким образом степень кристалличности хорошо согласуется с результатами, полученными другими методами, например дифракцией рентгеновских лучей.

Доля аморфной фазы также определяет скорость и глубину таких реакций, как сорбцию воды и красителей или окислительную деструкцию под действием отбеливающих агентов. В качестве примера можно привести природную и регенерированную целлюлозу. Так, вязкое волокно во всем интервале относительной влажности адсорбирует примерно в два раза большее количество воды по сравнению с хлопчатобумажным волокном. Содержание аморфных областей, определенных рентгеновским методом, соответственно 60 и 30% подтверждает этот факт.

Однако необходимо довольно осторожно подходить к интерпретации химической активности полимера, исходя из содержания в нем аморфной фазы. Приведенная выше зависимость для пары целлюлоза — вода, возможно, и не является уникальной, но все же довольно трудно подобрать другую такую пару полимер — жидкость, химическую активность которой можно было бы так легко и однозначно интерпретировать. Это можно объяснить тем, что целлюлоза набухает в воде и молекулы последней могут свободно диффундировать по всему объему аморфной фазы, в то же время кристаллические области остаются практически нетронутыми. В большинстве других систем полимер — жидкость молекулы жидкости либо довольно слабо проникают в аморфные области, либо, наоборот, столь активны, что проникают даже в кристаллические области, вызывая их частичное растворение.

Действительно, уже в неводных реакциях целлюлозы количество аморфной фазы играет второстепенную роль. Так, при ацетилировании целлюлозной массы смесью уксусный ангидрид — уксусная кислота глубина реакции может меняться на несколько порядков в зависимости от природы образца. Объяснить столь большие различия, исходя только из со-

держания в образце аморфной фазы, нельзя. Очевидно, в процессе предварительной обработки полимер набухает, и за счет пор и капилляров в нем развивается большая внутренняя поверхность; все это может в значительной степени повлиять на последующее химическое поведение исследуемого полимера.

Было также обнаружено, что на начальной стадии кислотного гидролиза целлюлозы некоторые связи разрушаются со скоростью, во много тысяч раз большей, чем скорость разрушения обычных глюкозидных связей. Вначале этот факт пытались объяснить присутствием случайно химически активированных связей, например в результате окисления. Позже было установлено, что ускорение обусловлено физическими структурными факторами, а не химической активацией. В свете современных представлений можно предположить, что такими активными единицами могут быть связи, расположенные на перегибе складок, активированные вследствие больших напряжений.

В то время как исследованию химической активности целлюлозы было посвящено большое число работ, для синтетических полимеров этот вопрос остается почти не исследованным. Такое положение, несомненно, связано с трудностью подбора подходящего растворителя, который бы действовал селективно только на аморфные области исследуемого полимера. В гл. 2 уже отмечалось, что Палмер и сотр. обнаружили, что дымящая азотная кислота при повышенных температурах действует достаточно избирательно в рассматриваемом отношении на полиэтилен. Келлер использовал этот реагент для исследования морфологии полиэтилена. Было обнаружено, что атака направлена на аморфные области, расположенные между ламеллями кристаллитов, причем величина складок оказалась определяющим параметром. А именно: было установлено, что скорость меньше в образцах, складки которых имеют большую величину. Это понятно, если учесть, что в данном случае снижается доля аморфной фракции.

Окисление полиэтилена и полипропилена при повышенных температурах газообразным кислородом

также определяется содержанием в них аморфной фазы. Для полиэтилена была установлена количественная зависимость между скоростью реакции и долей аморфной фазы. В обоих случаях можно наблюдать в микроскопе за протеканием реакции между сферолитами и между фибриллами сферолитов. Для полипропилена удалось с помощью такой реакции изолировать от блока полимера индивидуальный сферолит. Было обнаружено, что высокий молекулярный вес и разветвления — факторы, уменьшающие размер сферолитов и увеличивающие долю макромолекул, связывающих фибриллы между собой, — эффективно уменьшают хрупкость полимера, возникающую при термическом окислении.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Hearle J. W., Peters R. H., eds, *Fibre Structure*, London, Butterworth, 1963.
- Meares P., *Polymers: structure and bulk properties*, Princeton, N. J. & London, Van Nostrand, 1965.

## Предметный указатель

- Аврами** графики 88, 90  
ограничения анализа 93—97  
показатель 80, 82, 84, 85  
уравнение 54, 83, 84, 85,  
86, 95, 96, 98, 100, 101,  
173  
— отклонения 88—93
- Аксиалиты** 128
- Активность химическая** 190—  
194
- Алмаз, электропроводность** 9
- Амлоза, монокристаллы** 37
- Аморфные области** 23—27, 43  
вклад дефектов 34, 68  
непрерывность а. фазы 21,  
182  
переход в стеклообразное  
состояние 17, 18  
рассеяние рентгеновских  
лучей 68, 69  
химическая активность 192
- Ауторадиографический метод**  
138, 139
- Ацелирование** 192
- Бензойная кислота** 19, 60
- Гедриты** 47—48
- Гидролиз** 22, 50, 191
- Гистерезис** 18
- Графит, электропроводность** 9
- Двулучепреломление** 27—36,  
150, 175
- Деполимеризация** 72
- Дефекты** 51, 68, 72
- Деформация кристаллических  
полимеров** 179—181
- Дилатометр** 55
- Дилатометрия** 54—59, 141—147
- Дифракция рентгеновских лу-  
чей** 65—71  
под большими углами 65—70  
под малыми углами 70, 71
- Дифференциальный термиче-  
ский анализ** 73—76
- Диффузия** 61, 134, 174, 192
- Диэлектрическая проницае-  
мость** 76
- Зародышеобразование** 78, 79, 94  
агенты 116—119  
гетерогенное 104, 109—116  
— природа 112—114  
гомогенное 104, 105, 106—  
108  
спорадическое 80, 82, 106
- Индукции период** 85, 86
- Каучук** 177, 183  
взаимодействие между це-  
пями 27  
кремнийорганический 9  
натуральный 117, 131, 157,  
178  
способность кристаллизо-  
ваться 12, 13  
ранних стадий кристалли-  
зации 81, 82  
роста кристаллов 79, 95
- Конформация, типы** 11
- Кристалл**  
дефектный 24  
плотность 80, 95
- Кристаллизация**  
влияние давления 165  
— молекулярного веса 166,  
174

- влияние ориентации 175—187  
 — поперечных связей 162—164  
 — разветвления цепи 162—164  
 — строения цепи 157—162  
 — температуры 164  
 вторичная 98—103  
 кинетика 78—97  
 — зародышеобразования 79, 94  
 — ранних стадий 81, 82  
 — роста кристаллов 79, 95  
 из расплава 130—136  
 константа скорости, зависимость от температуры 132  
 полупериод 86, 96, 178  
 «холодная» 75  
 Кристаллиты 18—23  
 определение 20  
 размеры 50  
 Кристаллические пластины 48, 49  
 Кристалличность  
 и свойства механические 182—187  
 — — оптические 187—189  
 — — — влияние облучения 188  
 и проницаемость 189, 190  
 и химическая активность 190—194  
 Ксилан 124  
 Микроскопия 149—151  
 оптическая 59—63  
 электронная 63—65  
 — использование реплик 64  
 — — сколов 64  
 — ультразвука 65  
 Мицелла, бахромчатая структура 20  
 Модуль 9, 25  
 Юнга 183  
 — динамический 184  
 — статический 184  
 Монокристаллы 36—40  
 длина складки 38  
 полимеров 122—126  
 полиэтилена 37  
 размеры 50  
 рост 122—126  
 строение 39  
 Морфология 15—53  
 размеры структур 50  
 типы структур 51  
 Набухание 21, 65, 183, 191  
 Напряжение 62, 116  
 Нейлон-6 37 118, 119, 134, 161  
 Нейлон-6,6 16, 91, 109, 186, 187  
 Нейлон-6,10 41, 42  
 Ориентация 175—179  
 в расплаве 176—179  
 Отбеливающие агенты 192  
 Отжиг 147—149  
 Переход  
 второго рода для низкомолекулярных соединений 16, 18  
 — — для полимеров 17, 18  
 первого рода для низкомолекулярных соединений 16, 18  
 — — для полимеров 17, 18  
 Плавление 141—149  
 исследование методом дилатометрии 141—147  
 — — микроскопии 149—151  
 теория процесса 154  
 теплота 144  
 частичное 147—149  
 энтропия 144  
 Пластификатор 174  
 Полнакрилонитрил, монокристаллы 37  
 Полиамиды 161  
 знак сферолита 36  
 Поливинилизобутиловый эфир 159  
 Поливинилхлорид 159  
 Полидекаметиленсебацат 110, 135

- Полидекамилентерефталат 92  
*цис*-Полиизопрен, см. Каучук  
натуральный
- Поликарбонат, способность  
кристаллизоваться 12
- Полимеры  
полукристаллические 24—  
26  
способность к кристалли-  
зации 11—14
- Полиметилметакрилат 159
- Поли-4-метилпентен-1 124  
гедриты 48  
монокристаллы 37
- Полиоксиметилен 124, 129  
гедриты 48  
монокристаллы 37
- Полиоксипропилен 91, 106, 109,  
113, 173  
гедриты 47  
сферолиты 27, 28, 62
- Полипропилен 91, 109, 133, 139,  
193, 194  
монокристаллы 37  
рентгенограмма 66, 67  
способность кристаллизо-  
ваться 13, 16  
сферолиты 31  
— знак 36  
— фибриллярная структу-  
ра 33
- Полистирол 128, 159, 169  
гедриты 48  
сферолиты 31
- Полиуретан 170
- Полихлортрифторэтилен 105, 109  
монокристаллы 37
- Полиэтилен 106, 111, 115, 116,  
118, 124, 125, 127, 129, 140,  
144, 146, 148, 152, 153, 156,  
157, 162, 163, 165, 168, 185,  
187, 194  
изотермы кристаллизации  
99, 100  
— — вторичной 102  
кристаллизация 18, 19  
кристаллические пластины  
48  
монокристаллы 37  
размеры кристаллитов 23  
рентгенограмма 68  
способность кристаллизо-  
ваться 16  
сферолиты, образование 30  
— размер 30
- Полиэтиленадипат 101  
графики Авраами 88, 90
- Полиэтилентерефталат (тери-  
лен) 25, 101, 113, 174, 178,  
179  
знак сферолита 36  
изотермы кристаллизации 87  
способность кристаллизо-  
ваться 16
- Полиэфир 161, 166  
знак сферолита 36
- Присоединение стереоспеци-  
фическое 159, 160  
изотактическое 160  
синдиотактическое 160
- Рекристаллизация 155
- Рентгенографический анализ  
22, 28, 50, 65—71, 141, 175,  
192  
рассеяние под большими  
углами 65—70  
— под малыми углами 70,  
71, 151
- Рост кристаллов  
кинетика 79, 95  
механизм 120—122  
спиральный 122
- Светорассеяние 71—73, 187—  
189
- Складывание цепей 38, 42, 47,  
71, 103, 123, 170
- Сорбция  
воды 192  
красителей 192
- Стекло 9
- Структура, методы исследова-  
ния 54—77  
дилатометрия 54—59  
дифракция рентгеновских  
лучей 65—71  
— электронов 70  
дифференциальный термиче-  
ский анализ 73—76

- микроскопия оптическая  
59—63  
— электронная 63—65  
светорассеяние 71—73
- Сферолиты 27—36  
отрицательные, определе-  
ние 35  
положительные, определе-  
ние 35  
размеры 50  
стадии развития 34  
фибрилярная структура  
32, 33
- Сшивание 145, 162—164, 188
- Температура  
плавления, равновесная 143  
— влияние растворителя  
171  
стеклования 16, 74
- Терилен, см. Полиэтилентере-  
фталат
- Транскристаллизация, опреде-  
ление 46
- Фазовые диаграммы 172
- Фибриллы 40—47
- размеры 50, 138  
скручивание 137
- Флори — Хаггинса теория рас-  
творов полимеров 171
- Фортизан 41, 43
- Целлюлоза 37, 41, 43, 144, 175  
бактериальная 45  
гидролиз кислотный 22, 50,  
19i  
двулучепреломление 175  
проницаемость 191  
прочность 169  
размеры кристаллитов 22,  
23  
способность кристаллизо-  
ваться 12, 14  
триацетат 124  
— монокристаллы 37  
фибриллы, размеры 43, 44  
химическая активность  
191—193
- Цинка окись, светорассеяние  
188
- Экструзия 179

# Содержание

Предисловие . . . . .	5
Предисловие к английскому изданию . . . . .	7
<i>1. Введение</i> . . . . .	9
<i>2. Морфология</i> . . . . .	15
Кристаллиты . . . . .	18
Аморфные области . . . . .	23
Сферолиты . . . . .	27
Монокристаллы . . . . .	36
Фибриллы . . . . .	40
Другие структурные особенности полимеров . . . . .	47
Общее рассмотрение морфологии полимеров . . . . .	49
<i>3. Методы исследования структуры</i> . . . . .	54
Дилатометрия . . . . .	54
Оптическая микроскопия . . . . .	59
Электронная микроскопия . . . . .	63
Дифракция рентгеновских лучей . . . . .	65
Светорассеяние . . . . .	71
Дифференциальный термический анализ . . . . .	73
Дополнительные методы . . . . .	76
<i>4. Валовая кинетика кристаллизации</i> . . . . .	78
Основы кинетического анализа . . . . .	78
Простой анализ ранних стадий кристаллизации . . . . .	81
Подробное рассмотрение кристаллизации, учитываю- щее взаимные столкновения растущих кристал- лических образований . . . . .	82
Анализ дилатометрических данных . . . . .	84
Экспериментальные данные . . . . .	86
Отклонения от уравнения Аврами . . . . .	88
Ограничения анализа по методу Аврами . . . . .	93
<i>5. Вторичная кристаллизация</i> . . . . .	98
<i>6. Образование зародышей</i> . . . . .	104
Конечные размеры кристаллов . . . . .	104
Гомогенное зародышеобразование . . . . .	106
Гетерогенное зародышеобразование . . . . .	109
Природа гетерогенных центров . . . . .	112
Собственное гетерогенное зародышеобразование . . . . .	114
Агенты зародышеобразования . . . . .	116

7. Рост кристаллов . . . . .	120
Общие сведения о механизме роста . . . . .	120
Монокристаллы полимеров . . . . .	122
Связь между ростом монокристаллов и сферолитов . . . . .	126
Кристаллизация из расплава . . . . .	130
Механизм роста сферолитов . . . . .	136
8 Плавление . . . . .	141
Дилатометрический метод . . . . .	141
Частичное плавление и отжиг . . . . .	147
Метод микроскопии . . . . .	149
Плавление монокристаллов . . . . .	151
Теории процесса плавления . . . . .	154
9. Факторы, влияющие на процесс кристаллизации . . . . .	157
Состав полимера . . . . .	157
Температура . . . . .	164
Давление . . . . .	165
Молекулярный вес . . . . .	166
Растворители . . . . .	170
Ориентация . . . . .	175
10. Свойства, обусловленные кристаллической структурой . . . . .	182
Механические свойства . . . . .	182
Оптические свойства . . . . .	187
Проницаемость . . . . .	189
Химическая активность . . . . .	190
Предметный указатель . . . . .	195

А. ШАРПЛЕЗ

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Редактор *И. Лаврова*Художник *С. Бычков*Художественный редактор *Ю. Максилов*Технический редактор *Л. Харьковская*

Сдано в производство 9/X 1967 г.

Подписано к печати 20/II 1968 г.

Бумага кама № 2, 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>=3,13 бум. л 10,5 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 9,22

Изд. № 3/4457. Цена 64 коп. Зак. 905

Темплан 1968 г. изд-ва «Мир», пор. № 90

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой  
 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР.  
 Измайловский проспект, 29.