

УДК 541.64:536.7:532.72
DOI 10.26456/vtchem2025.3.4

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ ХАРАКТЕР КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭФИРОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

С.А. Вшивков, Е.В. Русинова, К.А. Скрипов

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург*

Методом поляризационной микроскопии изучена кристаллизация из расплавов трех образцов полиэтиленгликолей разных молекулярных масс. Обнаружен колебательный механизм кристаллизации ПЭГ, проявляющийся в увеличении и уменьшении послойной скорости кристаллизации. Кристаллизация полиэфиров описывается уравнением Колмогорова – Аврами.

Ключевые слова: полиэфиры колебательный механизм кристаллизации

Кристаллизация из расплавов – фазовый переход, который осуществляется в широком диапазоне температур: от температуры стеклования до равновесной температуры плавления. При кристаллизации полимеров всегда сохраняются области с неупорядоченной (аморфной) структурой, поэтому для характеристики полимеров используют понятие степени кристалличности. Степень кристалличности зависит от природы полимера и строения его цепи, условий кристаллизации и внешних воздействий. Зависимость скорости кристаллизации из расплава от температуры выражается кривой с максимумом, а скорость изотермической кристаллизации описывается уравнением Колмогорова – Аврами [1]: $\theta = 1 - \exp(-kt^n)$, где θ – степень кристалличности, t – время кристаллизации, k – константа скорости процесса, n – константа, характеризующая тип зародышеобразования и тип растущих структур.

В кристаллических полимерах могут наблюдаться различные надмолекулярные образования. Наиболее распространены ламелярные и фибриллярные типы структуры [2]. Ламели (пластины) характеризуются складчатой конформацией макромолекул, цепи полимера расположены перпендикулярно поверхности ламели. Ламелярные кристаллы получают обычно при медленной кристаллизации. Фибрилла – надмолекулярное образование с чередующимися кристаллическими и аморфными областями в виде нити или ленты длиной до 10 мкм и поперечным сечением примерно равным размеру кристаллитов.

Макромолекулярные цепи ориентированы параллельно оси фибриллы. Из ламелей и фибрилл построены более сложные надмолекулярные структуры полимеров, например монокристаллы и сферолиты. Монокристаллы обычно построены из ламелей толщиной 10–20 нм. Самые крупные структурные образования полимеров в кристаллическом состоянии (размером до нескольких мм) – сферолиты – сферически симметричные образования, которые обычно образуются при кристаллизации из высоковязких расплавов. Это трехмерные поликристаллические образования, обладающие сферической симметрией относительно центра. Они построены из множества фибриллярных или пластинчатых кристаллов, расходящихся по радиусу из одного общего центра. Размеры сферолитов в поликристаллических полимерах обычно лежат в пределах $10\text{--}10^4$ мкм. Первые наблюдения сферолитных структур в полимерных материалах связаны с исследованием гуттаперчи [3], натурального каучука [4] и амилозы [5]. В дальнейшем подобные структуры были обнаружены для многих синтетических полимеров [2]. При кристаллизации полиоксиэтилена из расплава вырастают большие ламелярные сферолиты [2]. При соприкосновении сферолиты продолжают радиальный рост в свободные расплавленные участки и по завершении полной кристаллизации приобретают вид многогранников.

Первое исследование кинетики кристаллизации полиэтиленоксида описано в работе [6]. Было установлено dilatометрическим методом, что кристаллизация образца молекулярной массы $M=9000$ может быть аппроксимирована уравнением Колмогорова – Аврами. Скорость кристаллизации полимеров изменяется в очень широких пределах. Одним из важнейших факторов, влияющих на скорость кристаллизации, является температура. Максимальная скорость образования зародышей кристаллизации будет при температуре, которой соответствует оптимальное соотношение между энергией межмолекулярных взаимодействий (E) и энергией теплового движения в полимере (kT). Если $E \gg kT$, то энергия теплового движения мала, чтобы эффективно повлиять на переупаковку макромолекул: $V_{\text{крист}}$ – минимальна. При повышении температуры $V_{\text{крист}}$ будет расти. Если $E \ll kT$, то быстро образующиеся кристаллические области являются неустойчивыми и распадаются под влиянием теплового движения: $V_{\text{крист}}$ – минимальна. При снижении температуры $V_{\text{крист}}$ будет возрастать. В рассматриваемом динамическом режиме даже линейному охлаждению среды отвечает далеко не линейное изменение температуры кристаллизующегося полимера. Тепловыделение при кристаллизации может не только задерживать охлаждение, но и приводить к

разогреванию остывающего расплава в целом (не говоря уже о локальном повышении температуры в точках роста кристаллов).

В работах [7-11] при исследовании фазовых переходов низкомолекулярных и высокомолекулярных систем был обнаружен колебательный механизма их фазового распада. В работе [7] показано, что диффузионный распад стекла на основе $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с примесями TiO_2 и V_2O_5 сопровождается колебательным изменением скорости роста частиц во времени. Колебания обусловлены физико-химическими процессами, связанными с эффектом поверхностного натяжения. В работе [8] описана осцилляция параметров кристаллической решетки системы свинец – индий с изменением концентрации компонентов. В работе [9] обнаружено, что зависимость скорости роста кристаллов мелилита от времени термообработки при расслоении стекол на основе доменного шлака носит колебательный характер с монотонным уменьшением амплитуды колебания. Пульсирующий механизм фазового разделения гелей ПС, проявляющийся в колебательном характере скорости их помутнения, выжимания растворителя, в немонотонном изменении их геометрических размеров и радиусов рассеивающих свет частиц описан в работах [10, 11]. Однако такого рода данные для полимерных систем малочисленны.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики кристаллизации полиэтиленгликолей (ПЭГ) из их расплавов.

Экспериментальная часть

Исследовали образцы ПЭГ с молекулярными массами $M=2000$ (ПЭГ1), $M=6000$ (ПЭГ2) и $M=1 \times 10^5$ (ПЭГ3). Образцы выдерживали в течение 3 минут при 68°C (выше температуры их плавления $T_{\text{пл}}$) и переносили на столик поляризационного микроскопа OLYMPUS BX51 с температурой 23°C . Образование зародышей и их рост фиксировали с помощью видеокамеры микроскопа. Скорость линейного роста сферолитов V рассчитывали по уравнению $V=R/t$, где R – радиус выросшего сферолита, t – время роста. Скорость послойного роста сферолитов V_i рассчитывали по уравнению $V_i = (R_{i+1} - R_i)/(t_{i+1} - t_i)$, где R_{i+1} и R_i – радиусы сферолита, выросшего за время t_{i+1} и t_i , соответственно. Степень кристалличности сферолитов для разных величин времени кристаллизации рассчитывали по уравнению: $\theta = R^2_i/R^2$, где R – радиус выросшего сферолита, R_i – радиус сферолита, отвечающий времени кристаллизации t_i . Для определения $T_{\text{пл}}$ образцов использовали жидкостный термостат, в качестве теплоносителя применяли глицерин. В термостат помещали запаянные ампулы с полимерами. Нагревание

проводили до температуры начала плавления кристаллитов образцов, которую принимали за $T_{пл}$. Определенные значения $T_{пл}$ составили: 56.0°C (ПЭГ1), 59.6°C (ПЭГ2) и 67.0°C (ПЭГ3). Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными: равновесная температура плавления ПЭО $T_{пл} = 68.9^{\circ} \pm 0.4^{\circ}\text{C}$ [12]. Погрешность в определении $T_{пл}$ составляла $\pm 0.5\text{ K}$. Степень кристалличности полимеров рассчитывали по данным интенсивности рентгеновского рассеяния, получаемым с помощью дифрактометра D8 Advance Bruker с излучением $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны $1.5418\text{ \AA}$ с шагом 0.05° и экспозицией 4 с.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены дифрактограммы изученных образцов ПЭГ. Рассчитанные величины степени кристалличности образцов составили: 94% (ПЭГ1), 90 % (ПЭГ2) и 87 % (ПЭГ3). С увеличением молекулярной массы ПЭГ степень кристалличности уменьшается.

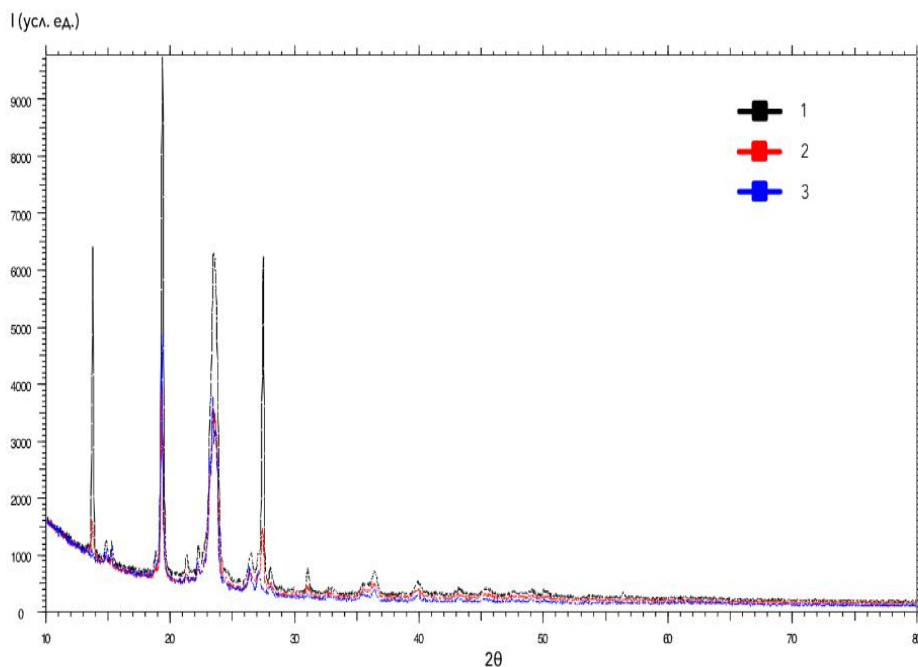


Рис. 1. Дифрактограммы образцов полиэтиленгликолей: 1 – ПЭГ1, 2 – ПЭГ2, 3 – ПЭГ3.

На рис. 2 приведены микрофотографии сферолита ПЭГ1 для разных времен роста зародышей.

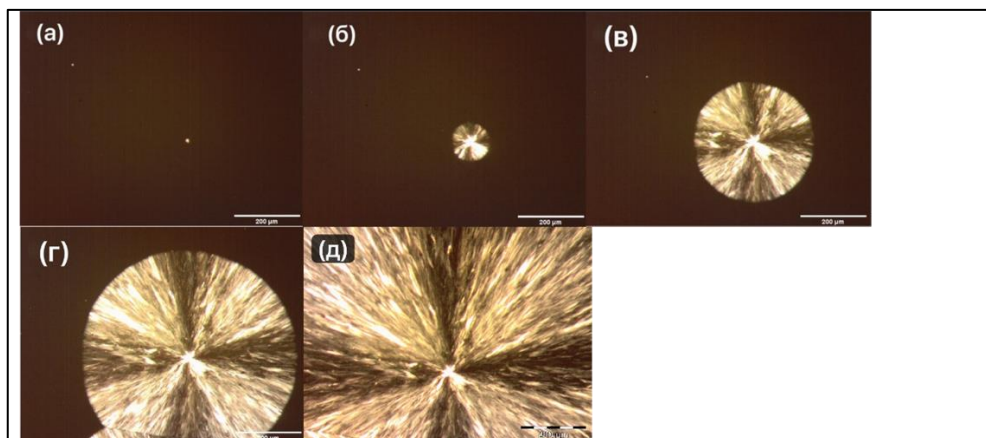


Рис. 2. Микрофотографии сферолита ПЭГ1 для разных времен роста: а – 0, б – 1.0, в – 3.0, г – 5.0, д – 8.1 с.

На рис. 3 приведены микрофотографии сферолита ПЭГ2 для разных времен роста.

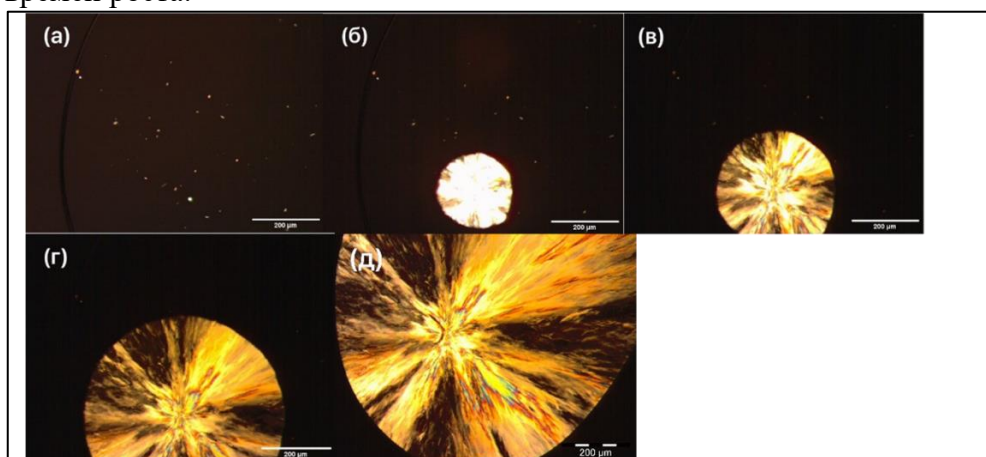
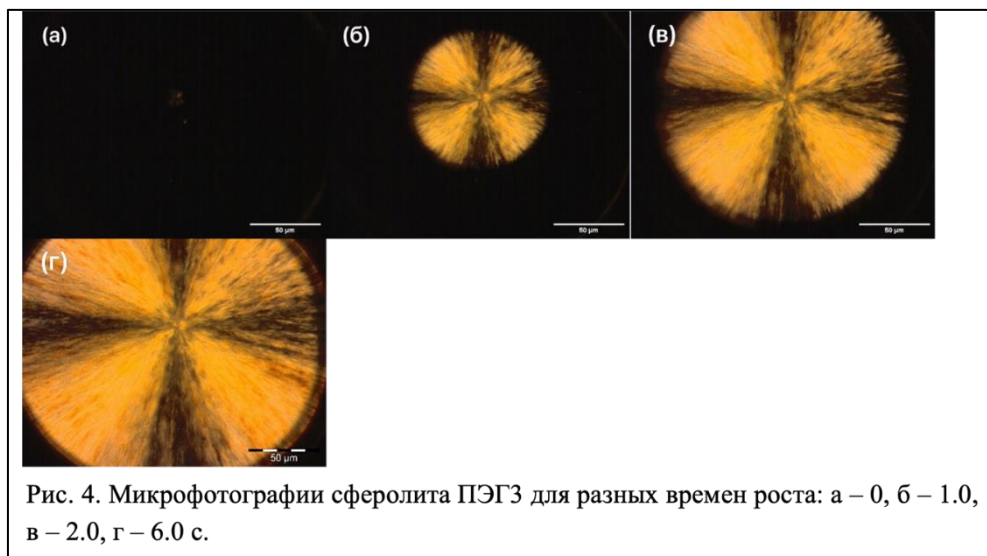


Рис. 3. Микрофотографии сферолита ПЭГ2 для разных времен роста: а – 0, б – 2.0, в – 4.0, г – 6.0, д – 8.0 с.

На рис. 4 приведены микрофотографии сферолита ПЭГ3 для разных времен роста.



Аналогичные результаты получены для всех изученных образцов. Рассчитанные по этим данным скорости линейного роста сферолитов V составили: 63.0 (ПЭГ1), 62.7 (ПЭГ2) и 20.6 мкм/с для ПЭГ3. На рис. 5 приведена зависимость скорости роста сферолитов от ММ ПЭГ. С увеличением молекулярной массы полиэфира от 2000 до 1×10^5 скорость роста сферолитов уменьшается в 3 раза.

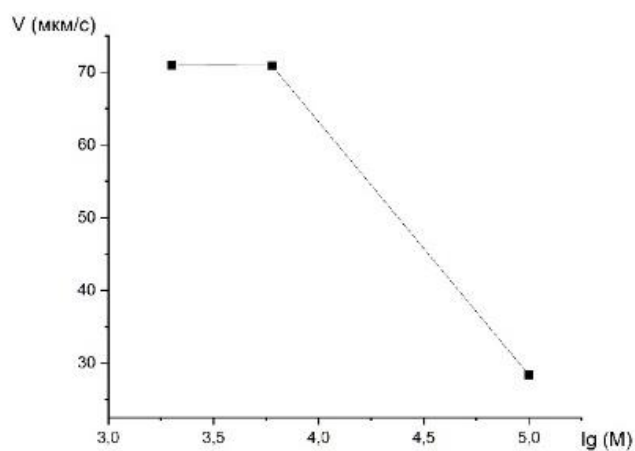


Рис. 5. Зависимость скорости роста сферолитов от молекулярной массы ПЭГ. На рис. 6 приведены зависимости скорости послойного роста сферолитов V_i от времени кристаллизации.

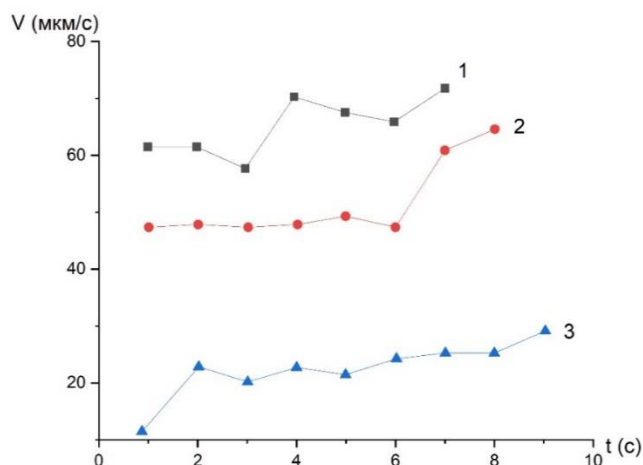


Рис. 6. Зависимости скорости послойного роста сферолитов от времени кристаллизации: 1 – ПЭГ1, 2 – ПЭГ2, 3 – ПЭГ3.

Обнаружено, что зависимость V_i от времени кристаллизации имеет колебательный характер, т.е. повторяются увеличение и уменьшение скорости кристаллизации. Это связано с тепловыделением при кристаллизации, которое может не только задерживать охлаждение, но и приводить к локальному повышению температуры в точках роста кристаллов. Это вызывает замедление кристаллизации вблизи растущего фронта кристаллизации. Последующее охлаждение приводит к увеличению скорости кристаллизации и новому тепловыделению. Эти стадии повторяются в процессе роста сферолита.

Рост сферолита обусловлен перемещением частей макромолекул к его поверхности с последующей кристаллизацией. Величина такого смещения Δ_i за время t равна $\Delta_i = V_i t$. По данным рис. 6 были рассчитаны средние величины Δ_i и $I\Delta_i I^2$ за время t и коэффициенты самодиффузии D отрезков цепей ПЭГ по уравнению $D = I\Delta_i I^2 / 2t$. [13]. Полученные значения коэффициентов самодиффузии составили: $D \approx 1 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ (ПЭГ1), $2 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ (ПЭГ2) и $8 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ (ПЭГ3). Эти данные по порядку величины хорошо согласуются с данными о коэффициентах самодиффузии полимеров в концентрированных растворах и расплавах [14, 15].

На рис. 7 приведены зависимости $\ln[-\ln(1 - \Theta)]$ от $\ln t$ для изученных систем.

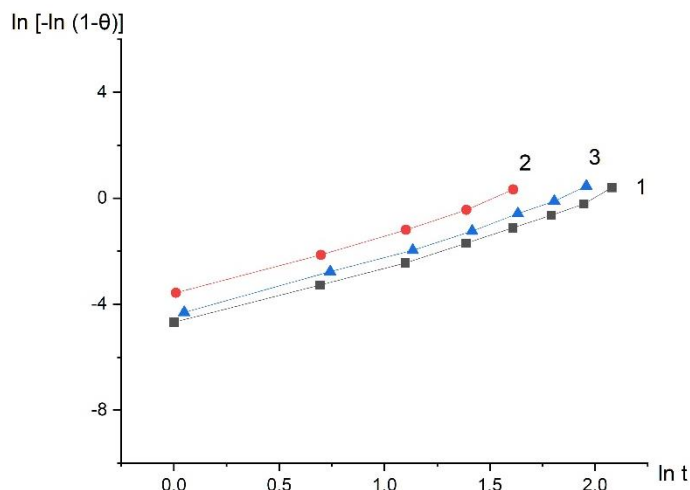


Рис. 7. Зависимости $\ln[-\ln(1 - \Theta)]$ от $\ln t$ для изученных систем: 1 – ПЭГ1, 2 – ПЭГ2, 3 – ПЭГ3.

Рассчитанные значения параметра n уравнения Колмогорова – Авраами изменяются для изученных образцов ПЭГ в диапазоне 2.4 – 2.7. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными, определенными ранее для кристаллизации полиэтиленгликолей из расплавов: $n = 2 \pm 0.6$ [1]. Величина $n=2.5$ отвечает трехмерной кристаллизации с образованием сферических зародышей.

Список литературы

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2. 576 стр.
2. Джейл Ф.Х. Полимерные монокристаллы. С-Пб: Химия, 1998. 552 стр.
3. Kichhof F. // Kautschuk. 1929. 5. 175.
4. Smith W.H., Saylor C.P., Wing H.J. // J. Research Nat. Bur. Standarts. 1933. 10. 479.
5. Weigel E. // Kolloid. Z. 1943. 102. 145.
6. Mandelkern L., Quinn F.A., Flory P.J. // J. Appl. Phys. 1954. V. 25. 830.
7. Морозова Э.В. //Тез. докладов II Всесоюзного совещания «Метастабильные фазовые состояния – теплофизические свойства и кинетика релаксации. Свердловск. 1989 Т. 2. 36.
8. Андронов В.М. //Тез. докладов II Всесоюзного совещания «Метастабильные фазовые состояния – теплофизические свойства и кинетика релаксации. Свердловск. 1989 Т. 2. 99.
9. Сычева Г.А. // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. №1. 19.
10. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. 2531.
11. Vshivkov S.A., Rusinova E.V. // Fluid Mechanics Research. 1992. V. 21. No 4. P. 65.
12. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. Т.3. 488 стр.

13. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.1976. 512 с.
14. Будтов В.П. //Успехи химии. 1989. Т. 43. Т 10. 1746.
15. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н. Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1987. 220 стр.

Об авторах:

ВШИВКОВ Сергей Анатольевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики, ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (620062, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19); e-mail: sergey.vshivkov@urfu.ru

РУСИНОВА Елена Витальевна – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики, ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (620062, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19); e-mail: elena.rusinova@urfu.ru

СКРИПОВ Кирилл Андреевич – студент кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений Института естественных наук и математики, ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (620062, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19); e-mail: skripov04@gmail.com

OSCILLATORY NATURE OF CRYSTALLIZATION OF POLYESTERS FROM MELTS

S.A. Vshivkov, E.V. Rusinova, K.A. Skripov

*Ural Federal University named after the first President of Russia
B.N. Yeltsin, Yekaterinburg*

The crystallization of three samples of polyethylene glycols of different molecular weights from melts was studied by polarization microscopy method. An oscillatory mechanism of PEG crystallization was found, manifested in an increase and decrease in the layer-by-layer crystallization rate. The crystallization of polyesters is described by the Kolmogorov-Avrami equation.

Keywords: *polyesters oscillatory crystallization mechanism*

Дата поступления в редакцию: 16.06.2025.
Дата принятия в печать: 26.06.2025.