

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭФИРОВ ИЗ РАСПЛАВОВ*Скрипов К.А., Вишиков С.А.*Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Первое исследование кинетики кристаллизации полиэтиленоксида было проведено Манделькерном с сотр. [1] дилатометрическим методом. Было установлено, что кристаллизация образца молекулярной массы $M=9000$ может быть аппроксимирована уравнением Колмогорова – Аврами: $\theta = 1 - \exp(-kt^n)$, где θ – степень кристалличности, t – время, k – константа скорости процесса, n – константа, характеризующая тип зародышеобразования и тип растущих структур, которая может принимать значения от 1 до 4. Морфология кристаллов может изменяться от монокристаллических ламелей до разветвленных сферолитов. Своеобразные формы роста кристаллов возникают в результате их расщепления в процессе роста. Само по себе расщепление кристалла вызывается его неоднородностью, обуславливающей не строго параллельное расположение частей, из которых складывается реальный кристалл. Этому явлению благоприятствуют: примеси к раствору или расплаву, быстрый рост, крупные размеры, значительные колебания температуры, механические повреждения кристалла. Расщепление начинается с образования расщелин у двух противоположных концов кристалла. Такое расщепление может привести к образованию сферолита с двулистником.

При рассмотрении сферокристаллов в поляризованном свете при скрещенных поляроидах виден черный крест, исчезающий при наблюдении в обыкновенном свете. Размеры сферолитов в поликристаллических полимерах обычно лежат в пределах $10\text{—}10^4$ мкм. Как правило, зародышами кристаллизации служат маленькие кристаллики, образовавшиеся по механизму складывания цепей.

Целью работы явилось изучение кинетики кристаллизации полиэтиленгликолей ПЭГ из их расплавов. Исследовали образцы ПЭГ с молекулярными массами $M=2000$, $M=6000$ и $M=1 \times 10^5$. Образцы выдерживали в течение 20 минут при 68°C (выше температуры их плавления) 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.

Обнаружено, что зависимость V_i от среднего радиуса $R = (R_{i+1} + R_i)/2$ имеет колебательный характер. С увеличением молекулярной массы полиэфира скорость роста сферолитов уменьшается.

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.