

В. Г. БАРАНОВ, Г. Т. ОВАНЕСОВ, К. А. ГАСПАРЯН, Ю. К. КАБАЛЯН,
С. Я. ФРЕНКЕЛЬ

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРИЕНТАЦИИ НА КИНЕТИКУ И МОРФОЛОГИЮ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СШИТОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 22 II 1974)

Проведение кристаллизации полимеров из предварительно ориентированного расплава приводит к значительным изменениям в кинетике процесса (^{1, 2}) и в морфологии закристаллизованного образца (³⁻⁶). Особо следует отметить существование некоторого критического значения степени молекулярной ориентации, при котором имеет место резкое изменение хода зависимости размера и формы структурных элементов от величины предварительного растяжения λ в расплаве (⁷). Этот эффект наблюдался при изучении морфологии, развивающейся при кристаллизации сшитого полиэтилена, растянутого в расплаве до различных λ . В области малых удлинений в образцах вырастали структурные элементы, сплюснутые относительно направления растяжения. При этом средний радиус R с ростом степени растяжения убывает, а степень сплюснутости λ_i возрастает. Однако при достижении некоторого критического значения λ^* ситуация меняется на обратную, т. е. с ростом λ развиваются элементы, вытянутые в направлении растяжения, а их размеры и степень вытянутости возрастают с увеличением степени растяжения расплава. Так как процесс кристаллизации полиэтилена происходит с очень большой скоростью, для него не удается провести параллельных кинетических наблюдений.

Поэтому для детального исследования нами был выбран полихлоропрен, скорость кристаллизации которого исчисляется часами. Хлоропреновый каучук марки Наирит НП с $\bar{M}_w = 2,6 \cdot 10^5$ был получен при эмульсионной полимеризации при 10°C с использованием в качестве регулятора меркаптана. Содержание 1,4-транс-конфигураций составляло 90% (⁸). Пленки толщиной 150–200 мкм получали высушиванием 4% бензольных растворов на целлофановой подложке и дальнейшим выдерживанием в течение трех суток при 30° и $P=10^{-1}$ мм рт. ст. до полного удаления остатков растворителя. Термовулканизация проводилась в вакууме при 150° в течение 40 мин. Степень достигаемой при этом сшивки была определена по равновесному набуханию (⁹). Число

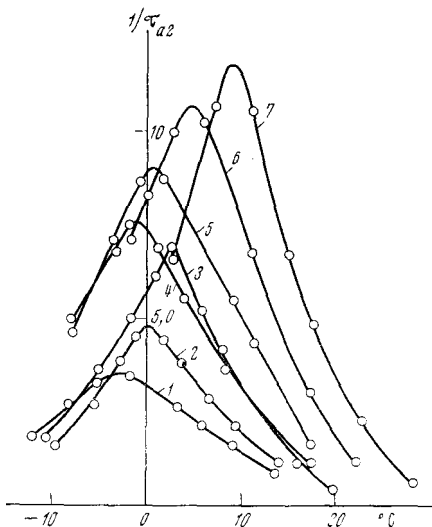


Рис. 1. Зависимость скорости (τ , час.) изотермической кристаллизации от температуры для различных степеней вытяжки расплава: 1 — $\lambda=1$; 2 — 1,2; 3 — 1,4; 4 — 2; 5 — 3; 6 — 4; 7 — $\lambda=5$

статистических сегментов между сшивками оказалось равным 710. Равновесная температура плавления $T_{пл}^0$ сшитого нерастянутого Наирита НП по данным дифференциального термического анализа равна 48° . Предварительное растяжение в расплаве проводилось при 75° в течение 30 мин. Степень кристалличности и кинетика кристаллизации изучались по изменению емкости конденсатора ⁽¹⁰⁾; при этом уравнение Аврами имеет вид:

$$\ln \frac{C_t - C_k}{C_\alpha - C_k} = - \frac{1}{\lambda(\infty)} kt^n, \quad (1)$$

где C_t , C_α и C_k — соответственно емкости в момент времени t , полностью аморфного и предельно закристаллизованного образца, $\alpha(\infty)$ — степень

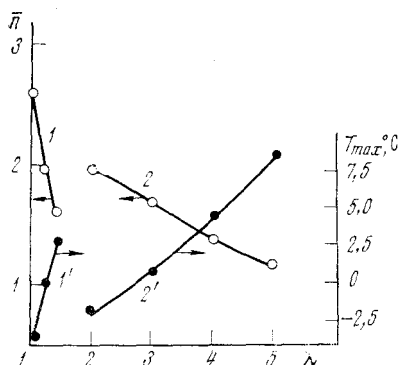


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость средних значений показателя степени \bar{n} (1, 2) и температур максимальной скорости кристаллизации (1', 2') от степени вытяжки расплава λ

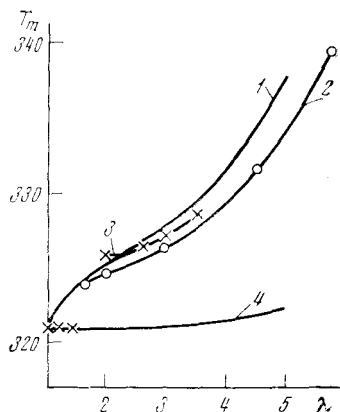


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температуры плавления от степени вытяжки расплава: 1 — рассчитанная по уравнению Флори (1); 2 — экспериментальные результаты для неопрена АС, полученные в работе ⁽¹³⁾; 3 — экспериментальные результаты, полученные для наирита НП; 4 — рассчитанные по данным ⁽¹³⁾

кристалличности при $t \rightarrow \infty$, k — константа скорости кристаллизации и n — показатель степени Аврами ⁽¹¹⁾. Форма и размеры структурных элементов определялись по методу малоуглового рассеяния поляризованного света ⁽¹²⁾. Испытания на разрыв проводились при температуре -100° .

На рис. 1 приведены температурные зависимости скорости кристаллизации $1/\tau_{0,2}$ (обратное время достижения 20% относительной степени кристалличности) при различных степенях предварительного удлинения в расплаве. Во всех случаях зависимости имеют вид колоколообразных кривых, причем с ростом λ наблюдается рост абсолютных значений $1/\tau_{0,2}$ и сложная зависимость T_{max} (температура максимальной скорости кристаллизации) от λ , которая дана на рис. 2. Там же приведена зависимость постоянной Аврами от степени растяжения расплава. Видно, что зависимости как n , так и T_{max} резко изменяют свой ход при $\lambda \approx 1,5$. Отметим, что для исследуемого образца именно в этой области происходит переход от сплюснутых к вытянутым структурным элементам. Температура плавления $T_{пл}$ зависит от λ также сложным образом, а именно при $\lambda < 1,5$ она практически не изменяется и только затем начинает возрастать (рис. 3). На рис. 3 для сравнения приведены литературные данные для неопрена АС ⁽¹³⁾; видно, что ход зависимости для этого образца и нашего при $\lambda > 1,5$ совпадает. Как и следовало ожидать, прочность на разрыв тоже по-разному зависит от λ до и после $\lambda \approx 1,5$; до $\lambda \approx 1,5$ она практически неизменна и лишь при больших

λ начинает увеличиваться с ростом степени удлинения в расплаве. Таким образом, все исследованные нами характеристики претерпевают разрыв в области некоторого критического значения λ^* . При этом параметры, зависящие от типа и способа нуклеации, т. е. постоянная n , T_{\max} и морфология изменяются скачком, а параметры, зависящие от общей степени кристалличности (σ и $T_{\text{пл}}$), более плавно.

Для описания особенностей отверждения в механических полях рассмотрим процесс кристаллизации полимерных макромолекул, который состоит из двух этапов — образования стабильных зародышей и их дальнейшего роста. Частота зародышеобразования при температуре $T < T_{\text{пл}}^0$ опре-

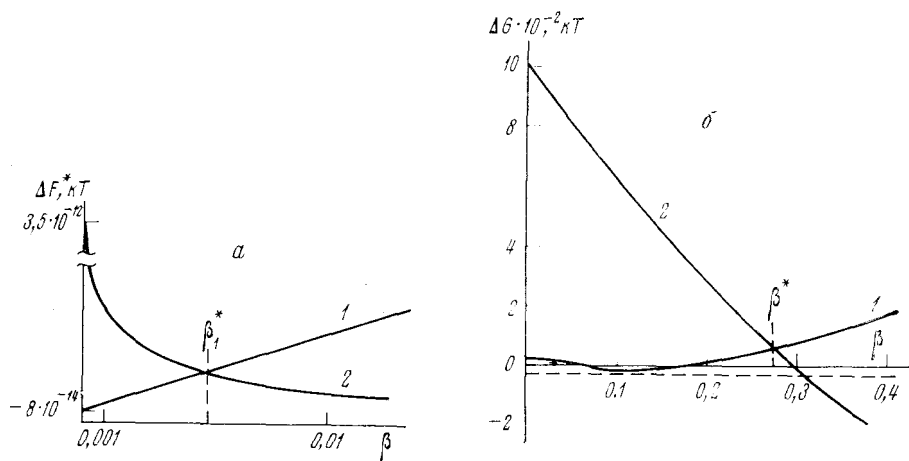


Рис. 4. Зависимость критической свободной энергии зародышеобразования от степени свернутости макромолекулы (а) для моно- (1) и мультимолекулярных (2) зародышей и зависимость гиббсовской свободной энергии от степени свернутости макромолекулы (б) для кристаллов со сложенными (1) и развернутыми (2) цепями. Пунктир — свободная энергия перехода без учета конформационной энтропии

деляется величиной изменения свободной энергии ΔF при создании зародыша объемом Δv и имеющего поверхности раздела S_i кристалл — жидкость:

$$\Delta F = -\Delta v \Delta f_0 + \sum_i S_i \sigma_i + Z T \varphi(r_i, \theta_i, \beta), \quad (2)$$

где Δf_0 — удельная свободная энергия плавления; σ_i — удельная свободная энергия образования i -й поверхности. Особую роль в нашем рассмотрении играет третье слагаемое правой части соотношения (2), которое имеет чисто полимерную природу и представляет собой изменение в свободной энергии системы при вовлечении Z макромолекул в зародыш, когда конформационная энтропия (¹⁴) каждой изменяется на величину $\varphi(r_i, \theta_i, \beta)$. Здесь r_i — линейные размеры зародыша, θ_i — угол, описывающий ориентацию r_i относительно направления растяжения, и β — параметр, определяющий степень свернутости макромолекулы, равный отношению расстояния между ее концами к ее контурной длине. Расчеты зависимости критических свободных энергий ΔF^* образования стабильных зародышей от β для складчатого (мономолекулярного) зародыша и зародыша с распрямленными цепями (мультимолекулярного) для полиэтилена показывают, что при малых β наиболее вероятны мономолекулярные зародыши, однако при некотором β_1^* происходит переход к мультимолекулярному зародышеобразованию (рис. 4а). Следует отметить, что результаты, приведенные на рис. 4а, носят приближенный характер, так как даже для полиэтилена необходимые для расчета термодинамические параметры определены недостаточно точно.

Дальнейшее развитие степени кристалличности α может быть описано в терминах фазового превращения 1-го рода, т. е. соответствующего изменения свободной энергии ΔG :

$$\Delta G = Z[-\alpha \Delta f_0 + T \Delta S(\alpha, \beta, \gamma)] \quad (3)$$

Здесь $\Delta S(\alpha, \beta, \gamma)$ — изменение конформационной энтропии каждой из макромолекул, вовлеченных в процесс кристаллизации, а γ — мера свернутости складчатого кристалла, равная отношению расстояния между складками к их длине; для кристаллов с развернутыми цепями $\gamma=1$. Для гауссовых цепей:

$$\Delta S(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{3}{2} k \left\{ \ln(1-\alpha) + N \frac{\alpha}{1-\alpha} (\beta^2 - 2\beta\gamma + \gamma^2\alpha) \right\}, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана и N — число сегментов в макромолекуле.

На рис. 4б приведены результаты оценок составляющих ΔG как для складчатого кристалла ($\gamma=0,1$), так и для кристалла с развернутыми цепями при $\alpha=0,5$ в функции от β для полиэтилена. Видно, что и в этом случае при некотором β_2^* имеет место переход от одного типа кристаллизации к другому.

Таким образом, термодинамический анализ показывает, что при увеличении степени молекулярной ориентации может иметь место переход от одного типа вовлечения макромолекулы в кристаллизацию к другому как на стадии нуклеации, так и развития кристаллической фазы. Поскольку в соответствии с рис. 4 такой переход на стадии нуклеации наблюдается при меньших β ($\beta_1^* < \beta_2^*$), все экспериментально наблюдаемые при определенном удлинении расплава параметры должны претерпевать более резкие изменения по сравнению с параметрами, зависящими от общей степени кристалличности. Вероятно, поэтому для показателя степени Авраами n и для температуры максимальной скорости кристаллизации на рис. 2 имеет место разрыв непрерывности в их зависимостях от λ . Прочность на разрыв и температура плавления также имеют разрыв, однако в этом случае в точке перехода не наблюдается, как в предыдущем случае, уменьшения или увеличения параметров при переходе через λ^* ; после критического удлинения обе величины начинают возрастать с ростом λ . Отметим также, что учет изменений конформационной энтропии при зародышеобразовании и фазовом переходе при отверждении позволяет объяснить и другие особенности кристаллизации при наличии молекулярной ориентации, такие как рост сплюснутых сферолитов (⁵, ⁶), образование структур типа «шпик-кеаб» (³), «косых кристаллов» (⁴) и т. п.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
23 I 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Kim, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., v. A2, 6, 695 (1968). ² A. N. Gent, J. Polymer Sci., v. A3, 3787 (1965); v. A2, 4, 447 (1966). ³ A. J. Bennings, J. Phys. Chem. Solids, v. 28, 389 (1967). ⁴ K. Katayama, T. Amano, K. Nakamura, Koll.-Zs. u. Zs. Polymere, B. 226, 125 (1968). ⁵ Г. Т. Ованесов, Ю. К. Кабалаян, Изв. АН АрмССР, Физика, т. 7, 64 (1972). ⁶ Г. Т. Ованесов, К. А. Гаспарян и др., Высокомолек. соед. т. В 15, 6, 436 (1973). ⁷ Т. И. Волков, В. И. Громов и др., Механика полимеров, т. 1, 3 (1971). ⁸ А. Ставерман, Р. Х. Хувинк, Химия и технология полимеров, т. 1, 1967. ⁹ P. J. Flory, J. Chem. Phys., v. 10, 51 (1942). ¹⁰ I. Simek, F. Müller, Koll.-Zs. u. Zs. Polymere, B. 234, 1092 (1969). ¹¹ Л. Манделкern, Кристаллизация полимеров, М.—Л., 1966. ¹² Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Сборн. Новое в методах исследования полимеров, М., 1968, стр. 7. ¹³ U. R. Krigbaum, R. J. Roe, J. Polymer Sci., v. A2, 10, 4391 (1964). ¹⁴ М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд. АН СССР, 1959.