

2. В среде уксусной кислоты указанные мономеры образуют сополимер с регулярным чередованием мономерных звеньев, молекулярный вес которого можно регулировать добавками бензола.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском
государственном университете

Поступила в редакцию
5 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Houwen-Weyl, Methoden der organischen chemie. band XIV, Teil 1, Makromolekulare Stoffe, Stuttgart, 1961.
2. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 219.
3. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
4. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., Б10, 57, 1968.
5. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 410, 1961.

УДК 678.01:53:678.763

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА И СТЕПЕНИ РАЗВЕТВЛЕННОСТИ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян

Способность синтетических полимеров к кристаллизации, как известно, в существенной степени зависит от строения полимерных цепей.

В настоящей работе предпринята попытка изучения зависимости кристаллизации разветвленных молекул полихлоропрена от их молекулярного веса. В литературе имеется ряд работ [1, 2], посвященных изучению зависимости степени кристалличности линейных полимеров от молекулярного веса. Следует, однако, думать, что механизм кристаллизации разветвленных молекул может быть иным.

Экспериментальная часть

Полимеризацию хлоропрена проводили эмульсионным методом при 40° в атмосфере воздуха. Инициатором служил персульфат калия (0,6% от доли мономера). В качестве регулятора применяли трет. додецилмеркаптан, эмульгатора — алкилсульфонат натрия (Е-30) $C_{12}H_8SO_3Na$. Полимеризацию вели таким образом, чтобы получить полидисперсный полимер с высоким средним молекулярным весом. Чистоту исходного хлоропрена контролировали хроматографическим методом.

Фракционирование. Разделение каучука на фракции проводили при $20 \pm 0,05^\circ$ из 1%-ного раствора в бензole методом дробного осаждения. В качестве осадителя применяли метанол. Было получено 16 фракций, из которых первую не исследовали. Молекулярный вес фракций определяли по характеристической вязкости растворов хлоропрена в бензole при 20° согласно уравнению [3]:

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{0,70} \quad (1)$$

Разветвленность оценивали по соотношению [4]:

$$g^{1/2} = [\eta]_g / [\eta]_l = \overline{(R^2)}_g^{1/2} / \overline{(R^2)}_l, \quad (2)$$

где индексы g и l относятся к разветвленной и линейной молекулам соответственно. Число узлов ветвлений m рассчитывали исходя из трифункциональной модели по соотношению [4]:

$$g^H = [(1 + m / 7)^{1/2} + 4m / 9\pi]^{-1/2}, \quad (3)$$

а число мономерных единиц, входящих в одну ветвь, по формуле:

$$n = \bar{M}_w / M_0(1 + 2m), \quad (4)$$

где M_0 — молекулярный вес мономерного звена.

Полученные результаты для фракций полихлоропрена представлены в таблице. Кристаллизацию полихлоропрена исследовали методом ИК-спектроскопии. Образцы приготавляли в виде пленок толщиной в 25–30 мк. Нами было установлено, что процесс кристаллизации полихлоропрена достигает насыщения при хранении пленок при 20–25° в течение 15 суток. Все фракции полихлоропрена до измерений выдержи-

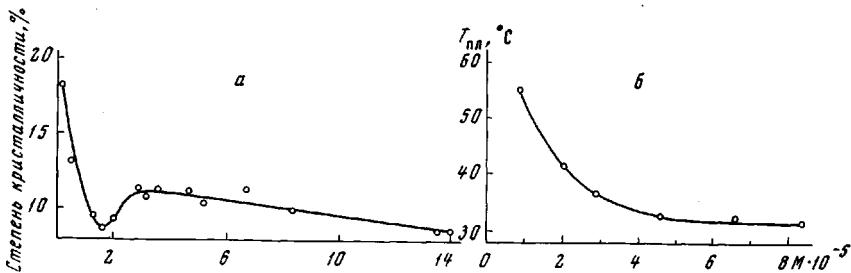


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности (а) и температуры плавления (б) полихлоропрена от молекулярного веса

вали в этом режиме. Измерения проводили на ИК-спектрофотометре Хильгер Н-800. Степень кристалличности C_k определяли по «аморфной» полосе 1225 см⁻¹ из соотношения

$$C_k = \left(1 - \frac{D_a}{D_{a'}} \right) \cdot 100\%, \quad (5)$$

где D_a и $D_{a'}$ — оптическая плотность аморфной полосы при температуре 25° и температуре плавления кристаллитов соответственно. Измерения при высоких температурах проводили в специально изготовленной термостатируемой кювете.

Результаты измерений молекулярных характеристик фракций полихлоропрена

Фракция, №	$M \cdot 10^{-3}$	m	n	Фракция, №	$M \cdot 10^{-3}$	m	n
I	1651	12	781	IX	321	9	189
II	1394	12	659	X	285	6	247
III	1349	12	638	XI	204	6	177
IV	832	9	494	XII	153	6	133
V	667	7	502	XIII	130	7	98
VI	523	9	311	XIV	94	6	81
VII	466	9	212	XV	52	4	65
VIII	355	6	303	XVI	20	4	25

Температуру плавления определяли по перегибу кривых зависимости оптической плотности «кристаллической» полосы 780 см⁻¹ от температуры. Точность определения температуры составляла ±2°.

Поляризационные микрофотографии получены на микроскопе МБИ-6.

Обсуждение результатов

Зависимость степени кристалличности от молекулярного веса, представленная на рис. 1, а, носит более сложный характер, чем изменение температуры плавления (рис. 1, б). Сравнение полученных данных с молекулярными характеристиками полихлоропрена позволяет высказать следующие положения, способные дать единое объяснение наблюдаемым фактам.

1. Область низких молекулярных весов (от 20·10³ до 153·10³). Наблюдаются резкое падение степени кристалличности от 17,4 до 8,7% (рис. 1, а) и понижение температуры плавления на 10° (рис. 1, б). При этом растет число ветвлений и их средняя длина. Нерегулярности цепей, вызванные формой ветвлений, очевидно, служат источниками дефектов в кристаллах. С ростом молекулярного веса растет число дефектов и соответственно понижается степень кристалличности и температура плавления. При этом должна расти поверхность раздела фаз, что сопровож-

дается повышением избыточной составляющей свободной энергии плавления, что также должно сказываться на понижении $T_{пл}$.

2. Область средних молекулярных весов (от $153 \cdot 10^3$ до $353 \cdot 10^3$). Степень кристалличности увеличивается от 8,7 до 11,5 %, температура плавления продолжает падать (от 44 до 34°). Эта область харак-

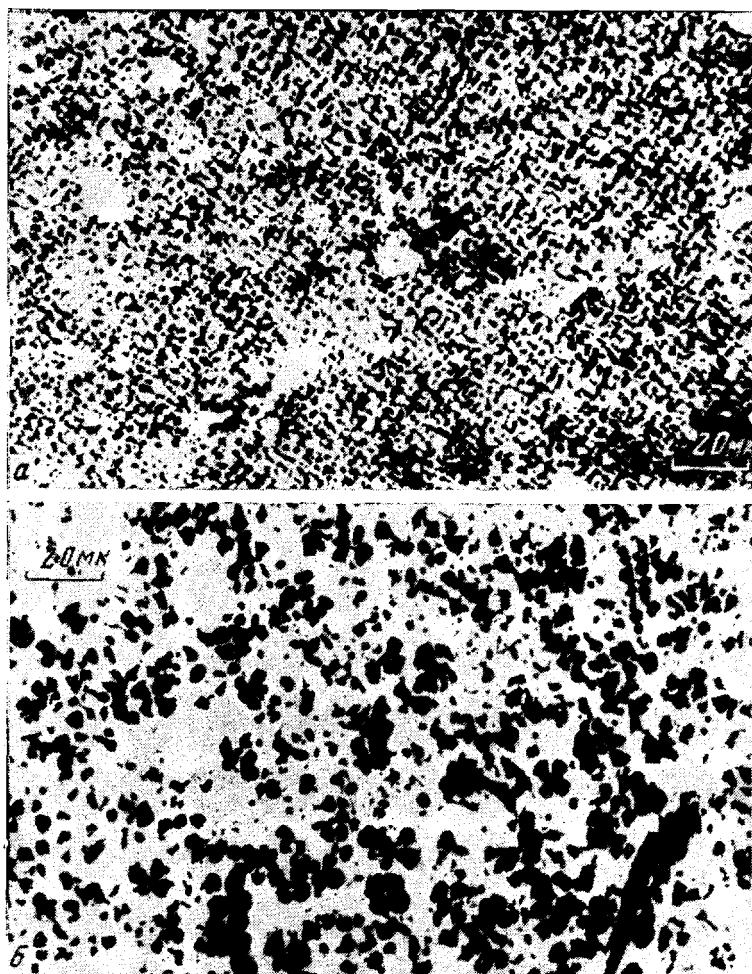


Рис. 2. Поляризационные микрофотографии поверхности пленок полихлоропрена. Толщина пленки 50 мк:

а — фракция III ($M = 1349 \cdot 10^3$); б — фракция XII ($M = 153 \cdot 10^3$)

теризуется неизменностью числа ветвлений с одновременным резким увеличением их длины. Удлиненные ветвления как бы увеличивают «эффективный исключенный объем» макромолекулы и тем самым сильно затрудняют регулярную упаковку главных цепей. Несложные вычисления показывают, что ветвления становятся сопоставимыми по размерам с молекулами низкомолекулярных фракций и, следовательно, сами приобретают способность к участию в образовании кристаллитов. Естественно предположить, что увеличение степени кристалличности происходит за счет ветвлений. Но очевидно, что эти кристаллиты менее совершенны, чем образованные целыми молекулами, из-за неоднородности регулярно упакованных ветвлений. Кроме того, они должны быть меньше по размерам, а следовательно, растет поверхность раздела между двумя фазами. Дефектность кристаллитов и увеличение поверхностной свободной энергии, очевидно, определяют дальнейший монотонный спад $T_{пл}$.

Область высоких молекулярных весов (эт $353 \cdot 10^3$ до $1651 \cdot 10^3$). Степень кристалличности весьма медленно падает (от 11,3 до 8,5 %), температура плавления уменьшается на 3° и остается в дальнейшем постоянной. При этом растет число ветвлений и их средняя длина. Следует отметить, что появление очень длинных боковых цепей может сопровождаться «вторичным ветвлением», т. е. сами ветви становятся разветвленными. Такой процесс, очевидно, будет препятствовать кристаллизации полимера и одновременно вызывать в кристаллитах новые дефекты. При этом должна также расти неоднородность боковых цепей. Все это будет сопровождаться понижением степени кристалличности и незначительным спадом $T_{пл}$. В пользу вторичного ветвления, возможно, свидетельствует неизменность числа ветвлений в области средних молекулярных весов. Разветвленность начинает расти, как только размеры боковых цепей становятся сопоставимыми с размерами молекул низкомолекулярных фракций.

Проведенное обсуждение экспериментальных результатов позволяет сделать определенные заключения о механизме кристаллизации разветвленных макромолекул. Кристаллизация может идти как за счет упаковки главной цепи, так и ее ветвлений. При этом для низкомолекулярных фракций существен первый эффект. Мы склонны полагать, что на этом этапе отдельные молекулы практически целиком входят в состав кристаллита. Поскольку ветвления малы и дефекты слабо выражены, мы получаем отдельные кристаллиты достаточно больших размеров. Молекулы при упаковке ведут себя почти так же, как и линейные того же молекулярного веса. Ветвления оказываются ответственными за дефекты. Поведение высокомолекулярных образцов принципиально иное. Упаковка главной пепи в кристаллите затруднена, кристаллизация обеспечивается в основном упаковкой достаточно длинных ветвлений. Функция ветвлений, как мы видим, изменяется. Ветвления одной и той же молекулы могут участвовать в разных кристаллатах. Тогда в результате кристаллизации мы должны получать неправильной формы небольшие кристаллиты (в силу неоднородности ветвлений), связанные друг с другом «перемычками». Распределение кристаллитов по всему объему образца должно быть более равномерным. Действительно, сравнение поляризационных микрофотографий, дающих общую морфологическую картину внутренней структуры образцов разных молекулярных весов, полностью подтверждает изложенные соображения (рис. 2). При низких молекулярных весах получаются кристаллиты ветвистого строения в виде центрита, аналогично работе [5], а при высоких значениях молекулярного веса реализуется мелкозернистая структура с взаимным переплетением.

Выводы

Изучена зависимость кристаллизации разветвленных молекул полихлорпрена от молекулярного веса. На основании полученных результатов высказаны предположения, что с ростом молекулярного веса изменяется природа кристаллитов. Кристаллиты, образованные упаковкой отдельных макромолекул, сменяются кристаллитами, образованными удлиненными ветвленими. Предложен механизм кристаллизации разветвленных молекул.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт полимерных продуктов

Поступила в редакцию
6 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Chiaug, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 13, 2857, 1961.
2. L. Mandelkern, J. Polymer Sci., C15, 129, 1966.
3. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. химич. ж., 19, 245, 1966.
4. B. H. Zimm, R. W. Kibb, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 6, 1022, 1964.