

**ФОРМИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
В ПЛЕНКАХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

***В. А. Каргин, Т. И. Соголова, В. А. Белый,
Л. Л. Миронович, В. Г. Савкин***

Образование в полимерах различных по строению и размерам надмолекулярных структур в значительной степени зависит от температурно-временных параметров технологического процесса получения и переработки полимеров в изделия [1].

Определяющим фактором в развитии кристаллических образований является наличие в расплаве полимера зародышей кристаллизации, их количество, порядок и скорость возникновения, а также специфические особенности роста самих кристаллических структур на этих зародышах.

Как показали исследования [2—4], в полимерах существуют два типа зародышей кристаллизации: гомогенные и гетерогенные. Образование гомогенных зародышей происходит при определенных температурах в результате флюктуационных агрегаций самих полимерных цепей. Существование гетерогенных центров кристаллизации обусловлено присутствием в расплаве полимера неразрушенных собственных зародышей кристаллизации, примесей или искусственно вводимых в полимер включений.

Наличие различных по своей природе зародышей кристаллизации приводит к значительному усложнению всего процесса структурообразования в полимерах. Ниже на примере поликарбона (ПКА) рассмотрены некоторые аспекты этого вопроса, в том числе оценена эффективность действия гомогенных и гетерогенных зародышей структурообразования при изменении температурно-временных режимов кристаллизации.

На первом этапе исследований оценивали влияние продолжительности пребывания расплава полимера при повышенных температурах на процесс формирования надмолекулярных структур.

Исследования проводили на пленках толщиной 10—15 мк. Формирование пленок из порошка ПКА осуществляли в специальной нагревательной печи, обеспечивающей заданный тепловой режим при постоянном давлении формования. Температура формования пленок 300°; скорость нагрева и охлаждения — 1,5 и 3 град/мин соответственно. С целью предохранения полимера от интенсивного окисления кислородом воздуха и получения пленок, равномерных по толщине, формирование их осуществлялось между предметным и покровным стеклами.

Для исследований применяли порошок ПКА, полученный из гранул методом химического переосаждения его из раствора в ε-капролактаме. (Основные характеристики порошка: содержание мономера — 3,5%; удельная вязкость 0,5% раствора полимера в трикрезоле — 0,510; дисперсность — 150—250 мк; влажность — не более 0,2%; температура плавления — 216°.)

Изучение надмолекулярных структур в получаемых пленках осуществляли в проходящем поляризованном свете при помощи микроскопа МБИ-6.

На втором этапе исследований изучали устойчивость сферолитных образований полимера к тепловому воздействию. Исследования проводили на пленках ПКА.

Для исследования процессов плавления и вторичной кристаллизации надмолекулярных структур в пленках использовали нагревательную камеру, установленную непосредственно на предметном столике микроскопа. Нагревательная камера позволяла стабильно поддерживать и фиксировать температуру нагрева образца с точностью до $\pm 1^\circ$. Регистрацию характерных стадий процесса плавления и кристаллизации полимера проводили при помощи фотографического устройства, имеющегося на микроскопе. При фотографировании объекта осуществлялась автоматическая фиксация момента съемки на диаграммной ленте самопишущего потенциометра, регистрирующего температуру образца. Скорость нагрева и охлаждения образца в нагревательной камере задавали такими же, как и в первой серии опытов.

Известно, что при охлаждении расплава полимера до температуры несколько ниже температуры плавления полимера в нем хаотически возни-

кают зародыши кристаллизации, на которых происходит в дальнейшем рост сферолитных образований. Кинетика зародышеобразования и характер образующихся надмолекулярных структур для данного полимера зависят не только от условий охлаждения и кристаллизации, но и от всей предыстории полимерного образца. Например, значительное влияние на образование надмолекулярных структур оказывает время нахождения полимера в расплавленном состоянии при данной температуре (рис. 1). Так, нагрев образца при формировании пленки ПКА до 300° и охлаждение его без выдержки при этой температуре (рис. 1, а) приводит к образованию большого числа мелких, относительно однородных надмолекулярных образований. Это указывает на то, что в расплаве полимера к моменту его кристаллизации существовало значительное количество собственных центров кристаллизации.

Сохранение «зародышеобразующего» действия собственных центров кристаллизации объясняется тем, что время нахождения полимера в расплавленном состоянии было недостаточным для их полного разрушения.

Относительная однородность надмолекулярных образований свидетельствует о том, что зародышеобразующее действие центров кристаллизации проявилось почти мгновенно, как только была достигнута определенная температура кристаллизации, и оба типа зародышей гомогенные и гетерогенные — выступали в роли центров кристаллизации.

Увеличение времени пребывания полимера в расплавленном состоянии до 0,5—1,5 час. (рис. 1, б) вследствие флуктуационных явлений приводит к разрушению некоторого количества собственных центров кристаллизации. Поэтому в момент кристаллизации на меньшем количестве сохранившихся зародышей возникает меньшее количество, но более крупных сферолитных образований. Возникновение новых центров кристаллизации не успевает произойти, так как до этого момента завершается полная сферолитизация всего объема полимера.

Увеличение времени пребывания полимера в расплавленном состоянии до 2 час. (рис. 1, в) приводит к дальнейшему разрушению менее устойчивых центров кристаллизации и соответствующему росту сферолитных образований на сохранившихся зародышах. Образующиеся сферолиты имеют примерно одинаковые линейные размеры. Это свидетельствует о мгновенном проявлении зародышеобразующего действия центров кристаллизации и постоянной скорости роста самих сферолитов. Следует отметить, что форма отдельных сферолитов определяется расположением центров кристаллизации и взаимным ограничением роста самих сферолитов. Дальнейшее увеличение времени пребывания полимера в расплавленном состоянии приводит к полному разрушению гомогенных и частичному разрушению неустойчивых гетерогенных центров кристаллизации. При охлаждении такого полимера сферолитные образования одновременно возникают на немногих сохранившихся гетерогенных центрах кристаллизации (крупные сферолиты на рис. 1, г). При охлаждении полимера до определенной, более низкой температуры (195—190°), в нем вновь начинает возникать в результате случайных флуктуаций большое количество собственных гомогенных центров кристаллизации, что приводит к быстрой сферолитизации оставшегося материала и образованию в этих местах мелких сферолитов.

Выросшие на гетерогенных центрах кристаллизации сферолиты имеют звездообразную форму. Это может быть объяснено тем, что в процессе роста сферолитов некристаллизующиеся или труднокристаллизующиеся примеси отбрасываются фронтом роста кристаллической фазы, локализующаясь на границах растущего кристаллического образования [5]. Происходит искажение фронта роста с образованием выступов, захватывающих материал, способный более легко кристаллизоваться на зародыше с параметрами кристаллической решетки, характерными для данного режима кристаллизации.

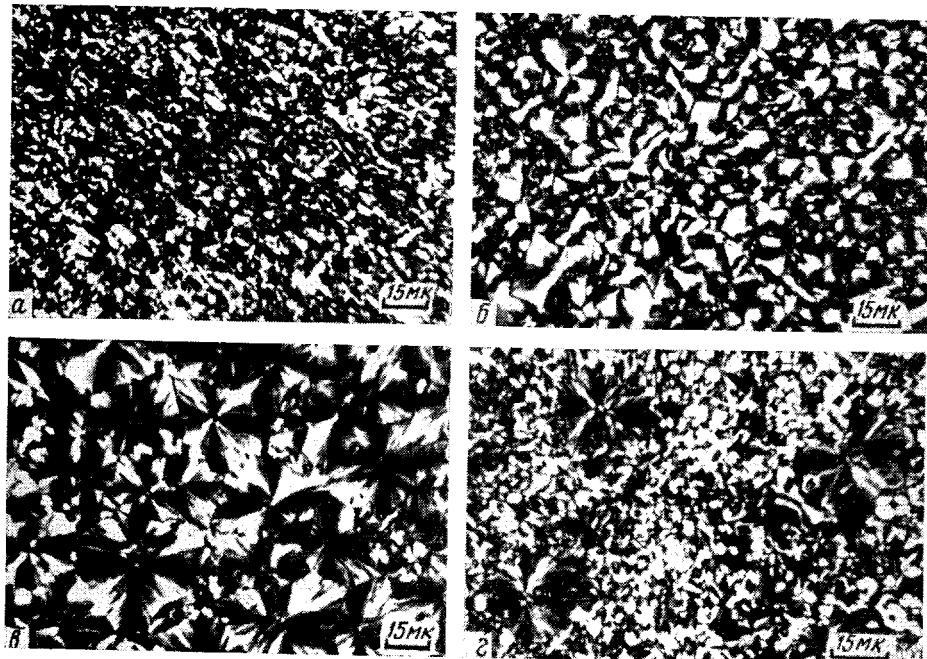


Рис. 1. Надмолекулярные структуры в пленках ПВА

Время выдержки при температуре формирования (300°): $a = 0$; $b = 1$; $c = 2$ и $d = 4$ часа

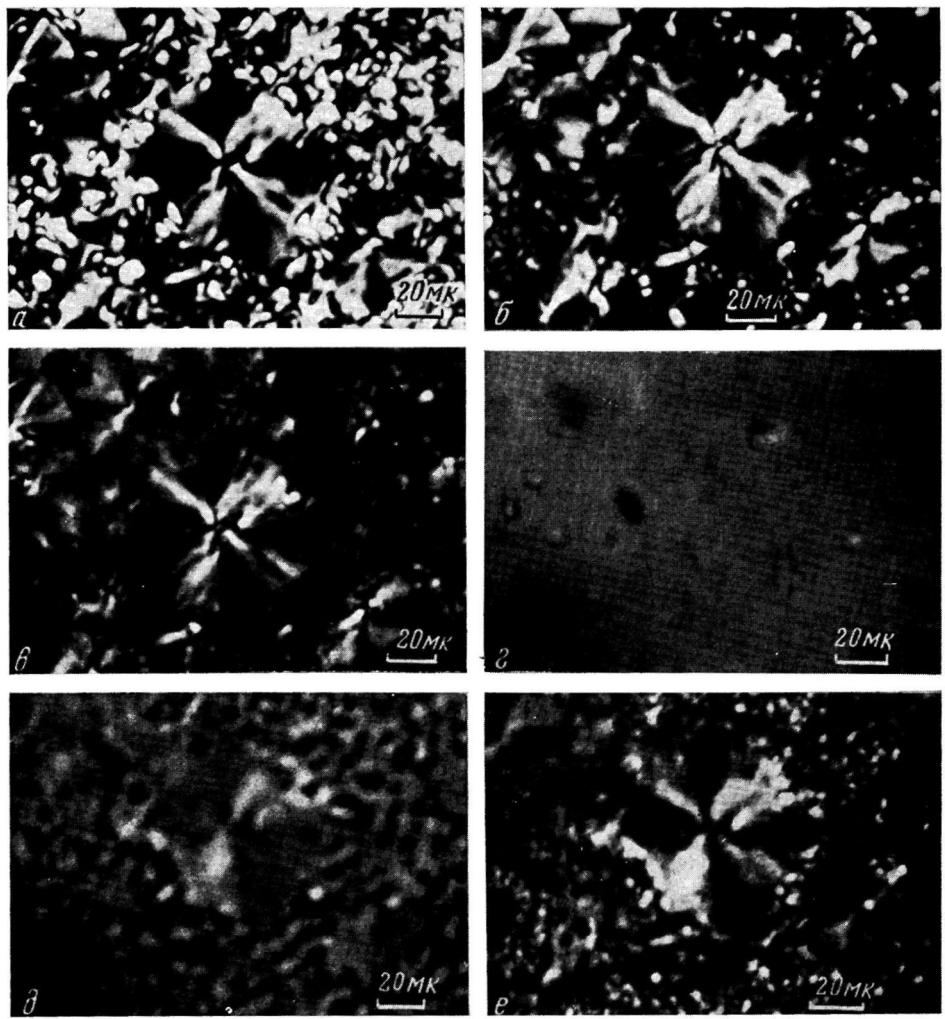


Рис. 2. Изменение сферолитной структуры пленки ПКА в процессе плавления (*a—e*) и кристаллизации (*e—e*)

Температура наблюдения: *a* — 20; *б* — 208; *в* — 212; *г* — 205; *д* — 190 и *е* — 20°

Следует отметить, что описанная выше картина изменения надмолекулярных структур в ПКА, вызванная различной продолжительностью пребывания полимера в расплавленном состоянии при данной температуре, наблюдается и при изменении температуры расплава. Так, например, характерные надмолекулярные структуры, приведенные на рис. 1, образуются также при постоянном времени выдержки расплава (2 часа), но при различных температурах [6].

Такая зависимость состояния надмолекулярных структур от режимов формирования, обусловленная флуктуационным характером зарождения и разрушения центров кристаллизации, указывает на наличие определенной температурно-временной суперпозиции, что открывает широкие возможности регулирования надмолекулярных структур технологическими приемами.

Существование устойчивых гетерогенных центров кристаллизации на некоторых включениях можно объяснить возникновением в пограничных с ними слоях напряжений, приводящих к созданию микроориентированных участков, способствующих началу процесса кристаллизации [7], и повышением температуры плавления полимера в этих областях вследствие адгезионных явлений [3]. В соответствии с этим сферолиты, выросшие на таких зародышах, имеют более высокую (на 3—5°) температуру плавления по сравнению со сферолитами, выросшими впоследствии на гомогенных центрах кристаллизации.

Поведение описанной выше сложной сферолитной системы при плавлении можно проследить непосредственно в процессе нагрева и охлаждения пленки полимера (рис. 2) в нагревательной камере, установленной на микроскопе. Как видно из рис. 2, б, в, при нагреве полимерной пленки в первую очередь происходит плавление мелких сферолитных образований, двулучепреломление которых исчезает в условиях данного опыта уже при температуре 208—210°, в то время как у сферолитов, выросших на гетерогенных зародышах, двулучепреломление начинает исчезать при температуре около 212°. При этом наблюдается одновременное изменение двулучепреломления по всей поверхности сферолита, что свидетельствует об однородности его строения. Полное исчезновение двулучепреломления в образце наблюдается при 215—216°.

Аналогичная картина изменения двулучепреломления, но в обратной последовательности, наблюдается при охлаждении полимера (рис. 2, г, д). Возникновение сферолитов происходит на прежних местах, при этом форма и размеры сферолитов, выросших на гетерогенных центрах кристаллизации, практически сохраняются. Некоторое изменение общей картины (рис. 2, а, г) сферолитных образований в последнем случае может быть объяснено незначительными отклонениями в условиях формирования структур. Проведенный эксперимент показал смещение по температурной шкале на 20—25° в сторону более низких температур отдельных стадий кристаллизации по сравнению с соответствующими стадиями плавления полимера, что удовлетворительно согласуется с данными [8].

Выводы

1. Характер надмолекулярных структур в кристаллических полимерах определяется наличием в расплаве полимера гомогенных и гетерогенных зародышей структурообразования, соотношение между которыми зависит от температурно-временных режимов кристаллизации.
2. Гетерогенные центры кристаллизации являются более устойчивыми к тепловому воздействию по сравнению с гомогенными.
3. Сферолитные образования, возникшие на гетерогенных центрах кристаллизации, имеют более упорядоченную кристаллическую структуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
3. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1968.
4. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
5. Н. Д. Keith, F. J. Padden, J. Appl. Phys., 35, 1270, 1964.
6. В. Г. Савкин, Диссертация, 1966.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 385, 1965.
8. В. О. Клесман, Диссертация, 1952.

УДК 678.01:54:678.743

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

B. С. Пудов, Р. А. Панко

Основным продуктом термической деструкции поливинилхлорида (ПВХ) является HCl. Влияние HCl на реакцию распада рассматривали в большинстве опубликованных работ по деструкции ПВХ. Сильное катализитическое действие HCl наблюдали в работах [1—4]. Кроме того, некоторые авторы исследовали влияние толщины пленки на кинетику образования HCl [1, 5]. К сожалению, в этих работах не было получено четких однозначных закономерностей.

Целью настоящего исследования было более подробное изучение влияния размеров образца на кинетику дегидрохлорирования ПВХ, так как теоретически можно предсказать существование «критических» явлений, обусловленных катализитическим действием хлористого водорода.

Экспериментальная часть

В опытах применяли суспензионный ПВХ, дважды переосажденный из раствора в тетрагидрофуране. Характеристическая вязкость раствора ПВХ в тетрагидрофуране, определенная при 25°, равнялась 1,1. Пленки приготавливали медленным испарением раствора ПВХ в очищенном от перекисей тетрагидрофуране. Приготовленную таким образом пленку выдерживали в вакууме (10^{-2} мм) в течение 30 мин. для удаления остатков растворителя и разрушения перекисей. После этого пленку прессовали в атмосфере азота при температуре 130° и давлении 100 атм; перед началом каждого опыта пленку вновь прогревали при 130°, после чего измеряли ее толщину. Такая обработка существенно уменьшала изменение размеров пленки во время опыта. Работу вели с пленками толщиной $5 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ см. HCl анализировали при помощи газожидкостной хроматографии по эквивалентному количеству CO₂, выделившемуся при реакции HCl с бикарбонатом натрия. Опыты проводили в циркуляционной установке при 200°.

Кинетика выделения HCl. Результаты опытов по исследованию кинетики выделения HCl для пленок разной толщины изображены на рисунке.

Как видно из рисунка, *a* (кривая 1), для тонких пленок скорость выделения HCl (W_{HCl}) уменьшается со временем до предельного значения, после чего становится постоянной во времени. С увеличением толщины пленки растет предельное значение W_{HCl} (рисунок, кривые 2, 3). Затем, начиная с некоторой толщины ($1,70$ — $1,80 \cdot 10^{-2}$ см), скорость образования HCl непрерывно растет, реакция становится автокатализитической (кривые 4, 5).

Обсуждение результатов

Так как HCl сильно катализирует реакцию дегидрохлорирования ПВХ, то при рассмотрении полученных результатов естественно было бы полагать, что скорость всего процесса может сильно зависеть от наличия HCl внутри образца полимера. Изменение концентрации HCl внутри