

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Yasuiki, K. Yasuo, Uchino Norito, Bull. Fac. Text. Fibers Kyoto Univ. Industr. Arts and Text. Fibers, 5, 82, 1966.
2. A. Н. Несмеянов, А. М. Рубинштейн, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 135, 609, 1960.
3. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 2, 526, 1960.
4. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1950, 350.
5. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, Изд-во МГУ, 1957, вып. 2, стр. 45.
6. А. П. Григорьев, Практикум по технологии полимеризации пластмасс, «Высшая школа», 1964, стр. 24

УДК 541.64 : 539.2

О γ -РЕЛАКСАЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ В КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРАХ

Х. Г. Миндиляров, Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев

В кристаллических полимерах — ПЭ, ПП, полифтортрихлорэтилене и др. различными методами обнаруживается несколько релаксационных процессов, обусловленных подвижностью молекулярных цепей внутри кристаллитов (α_1 -процесс), сегментов в аморфных областях (α -процесс), концов цепей в дефектных областях кристаллитов (γ -процесс), вращением CH_3 -групп и другими механизмами [1].

Известно, что некоторые эластомеры — ПИБ, НК, СКД, СКИ и другие каучуки, имеющие стереорегулярные макромолекулы и твердые аморфные полимеры — поликарбонат (ПК), ПММА, ПС и др., при определенных условиях могут закристаллизовываться. Степень кристалличности, например, СКД, содержащего 97,4% звеньев 1,4-*cis*, может достигать 45% [2]. В этих полимерах четко фиксируются все переходы, проявляющиеся в аморфном состоянии, а также плавление кристаллитов. Однако до сих пор в закристаллизованных каучуках и стеклообразных полимерах не было обнаружено γ -релаксационного процесса, связанного с дефектностью кристаллических областей. Учитывая, что все полимерные кристаллы являются очень дефектными и что вблизи дефектов облегчена молекулярная подвижность, следует ожидать проявления γ -процесса во всех кристаллических полимерах, в том числе в закристаллизованных эластомерах. Экспериментальное изучение этого вопроса и составляет цель данной работы.

Объектами исследования были выбраны заведомо кристаллические полимеры — ПЭ и ПП, способные к кристаллизации эластомеры — ПИБ, СКД и НК; из стеклообразных полимеров был выбран ПК. Кристаллизацию эластомеров проводили в криостатах при различных температурах, а также под действием деформации растяжения, как описано в [3]. ПК марки «диллон» был пересажен из раствора в хлороформе ацетоном и спрессован при 270°; кристаллизацию осуществляли при 190° в течение 8 суток в ампулах, откаченных до давления 10^{-5} тор. Исследования проводили в основном методом радиотермолюминесценции (РТЛ) [4]. Все образцы откачивали до 10^{-5} тор и облучали γ -лучами на источнике Co^{60} дозой 1 Mrad при 77° К, после чего размораживали до комнатной температуры со скоростью 10—12 град/мин. Кристалличность образцов оценивали методами рентгенографии и ИК-спектроскопии.

На кривой РТЛ полимеров обычно наблюдается несколько максимумов, которые соответствуют определенным релаксационным и структурным переходам. В частности, у ПЭ четко проявляются максимумы в областях —40 — —60° и —90 — —125°, ответственные за α - и γ -процес-

сы соответственно [5, 6]. Указанные переходы наблюдаются и в изотактическом ПП [5]. Форма кривой высвечивания, т. е. интенсивность свечения в α - и γ -максимумах, их соотношение, а также температурное положение сильно зависят от степени кристалличности, от термической и механической предыстории. У высококристаллических образцов ПЭ и ПП α -максимум может вообще отсутствовать.

Как видно из рис. 1, a , b , у образцов с более высокой степенью кристалличности γ -максимум выше, что объясняется наличием у них повышен-

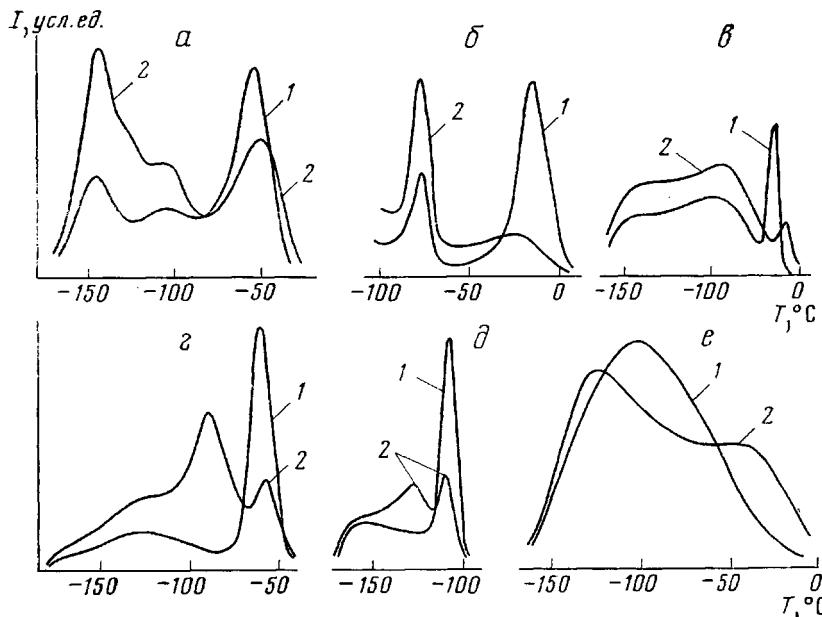


Рис. 1. Кривые РТЛ ПЭ со степенью кристалличности 35 (1) и 65 % (2) (a); ПП со степенью кристалличности 30 (1) и 55 % (2) (b); НК (c); ПИБ (d); СКД, содержащий 97,4 % 1,4-цис-звеньев (e) и ПК (f); 1 — аморфные; 2 — кристаллические образцы

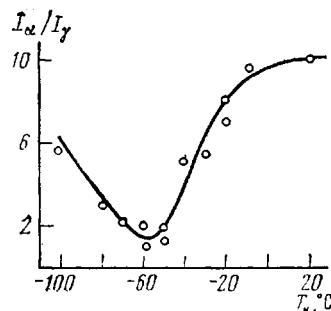
ной концентрации дефектов. Отжиг образцов ПЭ и ПП при температурах, близких к температуре их плавления, приводит к существенному возрастианию γ -максимума, так как при отжиге происходит утолщение пластин и образование новых дефектов [1].

В аморфном состоянии эластомеры НК, ПИБ и СКД характеризуются резким максимумом РТЛ при -70 , -52 и -105° соответственно, которые совпадают с температурами структурного стеклования T_c этих полимеров. На кривой РТЛ НК, закристаллизованного при -25° в течение 6 суток, резко проявляется максимум в области -95° ; у ПИБ, находившегося в криостате при -10° в течение 2 суток, дополнительный максимум наблюдается при -83° ; СКД, содержащий 97,4 % 1,4-цис-звеньев, после кристаллизации в течение 1 часа при -55° характеризуется новым максимумом, проявляющимся при -127° . Очевидно, указанные максимумы, обнаруживающиеся у изученных эластомеров только в закристаллизованном состоянии (рис. 1, c — d), отражают γ -релаксационный процесс, обусловленный подвижностью концов цепей в дефектных областях кристаллитов.

У кристаллического ПК также проявляется новый максимум РТЛ (при -45°), который, по-видимому, следует отнести к γ -процессу. Отметим, что у ПК T_c значительно выше комнатной температуры и поэтому α -максимум у него не проявляется вследствие температурного тушения [7]. Добавим, что с увеличением продолжительности отжига γ -максимум возрастает.

Приведенные выше данные относятся к полимерам, закристаллизованным при температурах, соответствующих максимальной скорости кристаллизации. Известно, что полимеры могут кристаллизоваться в довольно широком интервале температур (зависимость скорости кристаллизации от температуры описывается кривой с максимумом) [8]. Было проведено исследование влияния температуры кристаллизации T_k на соотношение интенсивностей свечения в α - и γ -максимумах (I_α/I_γ) при одном

Рис. 2. Зависимость интенсивности свечения в α - и γ -максимумах для СКД, содержащего 90% 1,4-циклоизопропиленов, от температуры кристаллизации; время кристаллизации 1 час



и том же времени кристаллизации на примере СКД, содержащего ~90% 1,4-циклоизопропиленов. Из рис. 2 видно, что зависимость I_α/I_γ от T_k , как и следовало ожидать, проходит через минимум при -55° , когда скорость кристаллизации максимальна [2]. Этот результат объясняется тем, что при неодинаковых T_k достигается разная степень кристалличности, следовательно, и разная концентрация дефектов в кристаллических областях полимера. Аналогичную картину ранее наблюдали в случае кристаллического ПИБ [3].

Таким образом, отношение I_γ/I_α может служить в первом приближении мерой степени кристалличности. Более строго для оценки степени кристалличности полимера по кривой РТЛ следовало бы брать в качестве критерия отношение площадей под γ - и α -максимумами, которые характеризуют запасенную в кристаллических и аморфных областях световую энергию. Однако, исходя из того, что эти площади пропорциональны соответствующим максимумам, для указанной цели в первом приближении можно пользоваться отношением интенсивностей γ - и α -максимумов.

Полученные результаты позволяют подходить к изучению релаксационных свойств кристаллических полимеров с единой позиции. Следует отметить высокую чувствительность метода РТЛ к различным видам молекулярной подвижности. По-видимому, другие методы обладают меньшей чувствительностью по сравнению с РТЛ и по этой причине γ -релаксационный процесс ранее наблюдался только в некоторых кристаллических полимерах. На наш взгляд, γ -релаксация должна проявляться во всех кристаллических полимерах.

Бирский государственный
педагогический институт

Поступила в редакцию
4 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968.
2. Л. П. Семенова, Диссертация, 1971.
3. Х. Г. Миндиэров, Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., A14, 2347, 1972.
4. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., A9, 2275, 1967.
5. Х. Г. Миндиэров, Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Сб. трудов 2-го Всесоюзного совещания по релаксационным процессам в полимерах, Баку, 1973.
6. В. А. Ауглов, Диссертация, 1971.
7. В. Г. Никольский, Диссертация, 1966.
8. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.