

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Rosen, H. A. Pohl, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1135, 1966.
2. R. D. Hartman, H. A. Pohl, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1135, 1968.
3. П. С. Киреев, Физика полупроводников, «Высшая школа», 1975, стр. 457.
4. H. A. Pohl, E. H. Engelhardt, J. Phys. Chem., 66, 2085, 1962.
5. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, «Мир», 1970, стр. 409.
6. А. В. Нетушил, Б. Я. Жуховичкий, В. Н. Кудин, Е. П. Парини, Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников, Госэнергоиздат, 1959, стр. 107.

УДК 541.64:539.3:532.78

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ СДВИГА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПОЛИКАПРОАМИДА ИЗ РАСТВОРА

Малкин А. Я., Куличихин С. Г.

Кристаллизация линейных полимеров в условиях наложения внешнего напряжения существенным образом отличается от кристаллизации, происходящей в стационарных условиях, как по кинетике процесса, так и по морфологии получаемого продукта [1–3]. Особый интерес к этой проблеме связан с тем, что ориентация при кристаллизации приводит к образованию кристаллов с выпрямленными цепями, которые играют роль зародыша при эпитаксиальном росте ламелей, а полимеры, обладающие такой структурой, обнаруживают комплекс необычных и важных свойств. Тем не менее центральный вопрос о характере влияния скорости сдвига на кинетику кристаллизации остается дискуссионным. Действительно, обычно увеличение скорости сдвига ускоряет кристаллизацию, что объясняется повышением температуры плавления T_m и возрастанием степени переохлаждения [1, 4]. Но в работе [5] отмечалось, что при малых степенях переохлаждения возрастание скорости сдвига практически не влияет на скорость кристаллизации, а, возможно, даже уменьшает ее. Можно полагать, что неопределенность результатов связана с весьма узким кругом полимеров, вовлекаемых в такое исследование. Почти всегда речь идет о полиэтилене, полиоксиэтилене или полипропилене.

В этой связи при постановке настоящей работы был использован новый объект — поликапроамид (ПКА). Его кристаллизация из раствора при деформировании ранее не исследовалась. Переход к новому полимеру позволил наблюдать ранее не описанную зависимость интенсивности кристаллизации от скорости сдвига, которая, как оказалось, в действительности носит экстремальный характер.

В качестве объекта исследования был взят ПКА с удельной вязкостью 1%-ного раствора в H_2SO_4 , равной 2,14. Полимер был получен методом активированной анионной полимеризации с использованием в качестве катализатора Na и активатора — ацетилкапролактама. Опыты проводили с 30%-ным раствором ПКА в капролактаме. Измерения, выполненные оптическим методом, показали, что температура начала кристаллизации такого раствора составляет 155°.

Методика измерений состояла в следующем. Раствор помещали в ротационный вискозиметр «Реотест-2» (ГДР) с рабочим узлом цилиндр — цилиндр и выдерживали в течение 1 часа. Затем раствор за 3—5 мин. охлаждали до требуемой температуры, которую поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ$. При этой температуре осуществляли деформирование с постоянной скоростью сдвига $\dot{\gamma}$. О начале кристаллизации судили по моменту резкого возрастания напряжения сдвига, т. е. вязкости раствора. За характеристику кинетики процесса кристаллизации принимали t_k — продолжительность индукционного периода — от задания $\dot{\gamma}$ до начала кристаллизации. Эксперимент состоял в измерении зависимости t_k от температуры и скорости сдвига.

Основные экспериментальные результаты представлены на рис. 1, из которого видно, что увеличение $\dot{\gamma}$ до 50 $сек^{-1}$ приводит к снижению t_k .

Наблюдаемая зависимость t_u от $\dot{\gamma}$ при $\dot{\gamma} < 50 \text{ сек}^{-1}$ описывается экспоненциальной функцией $t_u = K \exp(-\theta \dot{\gamma})$, где K и θ — константы, зависящие от температуры. При увеличении $\dot{\gamma}$ выше 50 сек^{-1} влияние деформирования на t_u уменьшается тем заметнее, чем выше температура кристаллизации. В области $\dot{\gamma} = 100 - 130 \text{ сек}^{-1}$ наблюдается инверсия зависимости t_u от $\dot{\gamma}$.

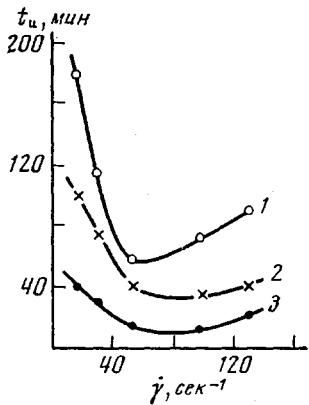


Рис. 1

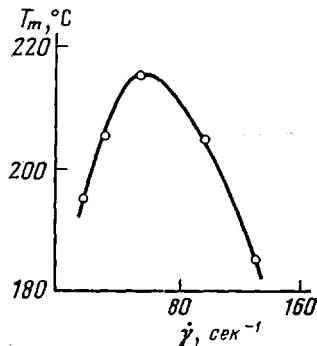


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость индукционного периода кристаллизации ПКА из раствора от скорости сдвига при температурах $167,5$ (1), 165 (2) и $162,5^\circ$ (3)

Рис. 2. Зависимость расчетной температуры плавления от скорости сдвига

Ориентация кристаллизующегося полимера уменьшает его конфигурационную энтропию, что приводит к повышению температуры фазового перехода T_m [1, 3, 4]. Значения T_m в этом случае, согласно [6, 7], можно определить из кинетических данных по уравнению Тёрнбулла — Фишера

$$N = N_c \exp \left[-\frac{\Delta E}{RT} - K \frac{T_m^\alpha}{T(T_m - T)^\alpha} \right], \quad (1)$$

где скорость зародышеобразования N пропорциональна t_u^{-1} . Константа $\alpha = 1$ или 2 в зависимости от механизма зародышеобразования, а константы N_c , ΔE и K , входящие в это уравнение, имеют определенный физический смысл. За температуру плавления раствора при заданном $\dot{\gamma}$ принимали наименьшую температуру T_m , при которой зависимость t_u от температуры спрямлялась в координатах

$$\lg \frac{1}{t_u} - \frac{T_m^\alpha}{T(T_m - T)^\alpha}.$$

На рис. 2 приведена зависимость $T_m(\dot{\gamma})$, где T_m находили по уравнению (1), принимая $\alpha = 1$. Естественно, что экстремальный характер изменения t_u соответствует существованию максимума T_m .

Обнаруженное замедление кристаллизации при высоких $\dot{\gamma}$ усиливается с повышением температуры. В работе [5] предполагалось, что этот эффект связан с разрушением зародышей кристаллизации при высоких скоростях. Увеличение температуры приводит к возрастанию критического размера зародыша, что делает более вероятным его разрушение при деформировании. Поэтому минимум на зависимости $t_u(\dot{\gamma})$ оказывается тем более резко выраженным, чем выше температура.

Можно полагать, что наложение сдвиговых деформаций на кристаллизующийся полимер (или его раствор) приводит к конкуренции двух процессов. С одной стороны, ориентация и уменьшение конфигурационной энтропии способствует кристаллизации. С другой — разрушение первич-

ных зародышей и (или) уменьшение вероятности их роста из-за сокращения длительности контакта макромолекул с ранее образовавшимися зародышами препятствует кристаллизации.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
9 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. T. W. Haas, B. Maxwell, *Polymer Engng Sci.*, **9**, 225, 1969.
2. I. H. Southern, R. S. Porter, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 2305, 1970.
3. A. Peterlin, *Polymer Engng Sci.*, **16**, 126, 1976.
4. W. R. Krigbaum, R-I. Roe, *J. Polymer Sci.*, **2**, A-2, 4391, 1964.
5. A. K. Fritzche, F. R. Price, R. D. Ulrich, *Polymer Engng Sci.*, **16**, 182, 1976.
6. H. Kim, L. Mandelkern, *J. Polymer Sci.*, **6**, A-2, 695, 1968.
7. V. Tan. C. G. Gogos, *Polymer Engng Sci.*, **16**, 512, 1976.

УДК 541.64:547.381

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -ЭТОКСИАКРОЛЕИНА

Воронков М. Г., Анненкова В. З., Андреева Н. И.,
Абзаева К. А., Кейко Н. А., Мусорина Т. Н.,
Анненкова В. М.

Технологический синтез α -этоксиакролеина (ЭА) по реакции Манниха [1] позволяет получать этот мономер с количественными выходами и высокой степенью чистоты.

Благодаря особенностям своего строения α -этоксиакролеин $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CHO}$ вызывает несомненный интерес как перспективный мономер. Это соединение формально можно рассматривать как своеобразный гибрид акролеина и винилэтилового эфира. По аналогии с акролеином можно ожидать, что ЭА должен полимеризоваться как по радикальному, так и по ионному механизмам. Однако наличие этоксигруппы в его молекуле так изменяет распределение электронной плотности, что ЭА по своей реакционной способности приближается к винилалкиловым эфирам [2], полимеризующимся преимущественно по катионному механизму.

Нами изучена полимеризация ЭА под влиянием некоторых радикальных инициаторов и катионных катализаторов.

α -Этоксиакролеин (т. кип. $27^\circ/6 \text{ tor}$, $n_D^{20} 1,4450$) применяли свежеперегнанным (степень чистоты 99,95%). Инициаторы и катализаторы очищали по обычным методикам.

Полимеризацию ЭА в присутствии радикальных инициаторов проводили по методике, обычно используемой для акролеина и его α -замещенных [3].

Ионную полимеризацию осуществляли в ампулах емкостью 20 мл. Катализатор и мономер смешивали в ампуле при -78° , ампулы запаивали и термостатировали при заданной температуре. По окончании полимеризации содержимое ампулы растворяли в дихлорэтане, полимер высаживали гептаном, промывали спиртом, эфиrom и высушивали над P_2O_5 . ИК-спектры полимеров снимали на спектрометре UR-10 в таблетках из КВг.

При нагревании ЭА в течение 100 час. в присутствии перекиси бензоила, ДАК, а также с редокс-системой $\text{FeSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ выходы полимеров оказались незначительными (3–5%). С $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ при 60° за 15 час. поли-ЭА получен с выходом 15% в виде белого порошка, растворимого в хлорированных углеводородах. В ИК-спектрах полимеров (рисунок, а) имеются полосы поглощения двойных связей $\text{C}=\text{C}$ ($710, 790$ и 1650 cm^{-1}), альдегидных групп (1720 cm^{-1}) и эфирных связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (900 – 1100 cm^{-1}).