

УДК 541.64:532.78.

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
В ПРИСУТСТВИИ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА*Двояшкин Н.К., Маклаков А.И., Смирнов В.С.*

С помощью импульсного ЯМР исследована кинетика кристаллизации олигоэтиленгликоля в присутствии четыреххлористого углерода. Установлено, что скорость валовой кристаллизации и форма изотерм определяются как исходным содержанием растворителя в системе, так и изменением состава аморфной фазы в ходе протекания процесса. Показано, что полученные результаты могут быть качественно объяснены с точки зрения теории кристаллизации полимеров в присутствии низкомолекулярной жидкости.

Кинетика кристаллизации из расплавов в настоящее время изучена достаточно хорошо; несмотря на это, работ, посвященных изучению влияния низкомолекулярных жидкостей на этот фазовый период, весьма мало. Между тем кристаллизация полимеров в присутствии растворителей имеет ряд специфических особенностей [1, 2].

Цель данной работы — изучить влияние четыреххлористого углерода на кинетику кристаллизации олигоэтиленгликоля (ОЭГ) импульсным методом ЯМР.

Используемый ОЭГ имел среднечисленную $M=2000$, определенную по концевым группам CCl_4 марки ч.д.а. Измерения проводили на образцах, объемная доля олигомера Φ_2 в которых составляла 1,00 (1); 0,926 (2); 0,746 (3); 0,56 (4); 0,44 (5); 0,36 (6); 0,30 (7); 0,25 (8). В скобках указаны номера, которыми в дальнейшем будут обозначаться образцы. Смеси заданного состава готовили в стеклянных пробирках, запаивали и выдерживали в течение 10–12 час. при 70° [3], после чего хранили при комнатной температуре. Непосредственно перед измерениями образцы плавили при 70° и выдерживали при данной температуре 2 часа.

Изотермическую кристаллизацию осуществляли в интервале температур 7,5–40° непосредственно в датчике ЯМР-релаксометра [4] по методике, описанной в работе [5]. Температуру кристаллизации T_k контролировали с точностью $\pm 0,2^\circ$. В ходе кристаллизации измеряли динамическую степень кристалличности [5, 6] и времена протонной спин-спиновой релаксации T_2 [7]. Температуры плавления $T_{\text{пл}}$ изучаемых систем определяли на лабораторной установке ДТА по положению эндопика плавления [8].

Релаксация поперечной намагниченности в кристаллизующихся образцах может быть представлена уравнением

$$A(t) = A_{\text{oa}} \exp\left(-\frac{t}{T_{2a}}\right) + A_{\text{ob}} f(t),$$

где первое слагаемое с характеристическим временем T_{2a} и амплитудой A_{oa} описывает ядерную релаксацию протонов ОЭГ в аморфной фазе, $f(t)$ — сложная спадающая функция с амплитудой A_{ob} характеризует релаксационный процесс в образующихся кристаллах. Для характеристики $f(t)$ вводили времена T_{2b} , в течение которого $f(t)$ уменьшается в e раз относительно A_{ob} . Долю протонов в кристаллических областях образца или

динамическую степень кристалличности P_b определяли из соотношения [5]: $P_b = A_{0b}/(A_{0a} + A_{0b})$. Скорость валовой кристаллизации определяли величиной $\tau_{0\sigma}^{-1}$, где $\tau_{0,5}$ — полупериод кристаллизации [7].

На рис. 1 приведены типичные зависимости T_{2a} , T_{2b} и P_b от времени кристаллизации для образцов 1 (рис. 1, а) и 4 (рис. 1, б). Времена релаксации T_{2b} (кривые 1 и 1', рис. 1) практически не зависят от температуры и времени кристаллизации, а также от концентрации растворителя. Соединение времен T_{2b} свидетельствует о том, что кристаллографическая решетка олигомера сохраняется независимо от присутствия растворителя

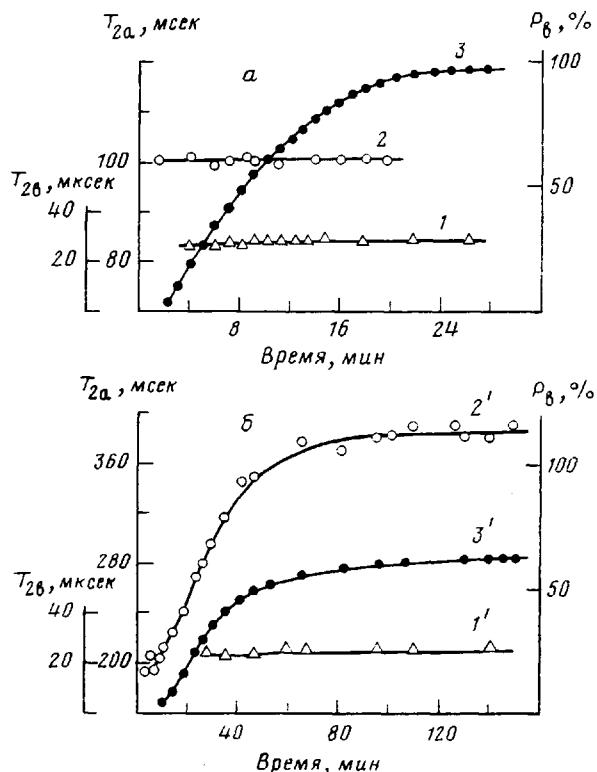


Рис. 1. Зависимости T_{2b} (1, 1'), T_{2a} (2, 2'), P_b (3, 3') от времени кристаллизации образца 1 (а) при $T_c=34^\circ$ и образца 4 (б) при $T_c=25^\circ$

в образцах и молекулы последнего в нее не входят. Наличие низкомолекулярной жидкости в системе существенным образом изменяет характер зависимостей T_{2a} (кривая 2', рис. 1, б) и P_b (кривая 3') от времени кристаллизации по сравнению с соответствующими зависимостями для кристаллизации из расплава (кривые 2 и 3, рис. 1, а). Для чистого ОЭГ T_{2a} остается в ходе процесса постоянным (кривая 2, рис. 1, а), тогда как при наличии растворителя в системе оно растет и выходит на плато при завершении перехода. Например, для образца 4 T_{2a} увеличивается более чем в 2 раза по мере роста кристаллической фазы при $T_c=25^\circ$. Рост T_{2a} наблюдался для всех остальных образцов, содержащих растворитель.

Сравнивая кривые, иллюстрирующие зависимость P_b от времени кристаллизации (кривые 3 и 3', рис. 1), нетрудно заметить, что наличие растворителя, во-первых, замедляет процесс кристаллизации, а во-вторых, приводит к отчетливо выраженной двухстадийности этого процесса. Сравнительно быстрая стадия кристаллизации, происходящая в данном случае в течение первых 35 мин., сменяется более медленной, приводящей к более плавному увеличению кристалличности.

Как показали эксперименты, скорость валовой кристаллизации изучаемых образцов существенно зависит от исходного содержания растворителя в них. На рис. 2 представлены температурные зависимости скорости валовой кристаллизации для образцов 1–5. Видно, что при одинаковых T_k скорость кристаллизации тем меньше, чем больше исходное количество растворителя в образце. Известно, что добавление низкомолекулярной жидкости понижает температуру плавления полимеров [8]. Для того чтобы провести сравнение скоростей при одинаковых степенях пере-

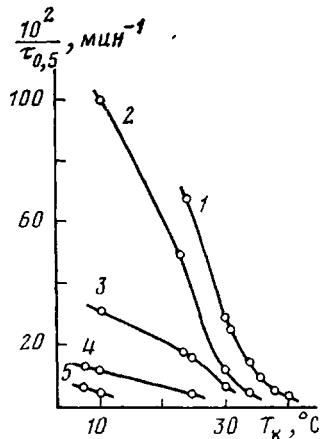


Рис. 2

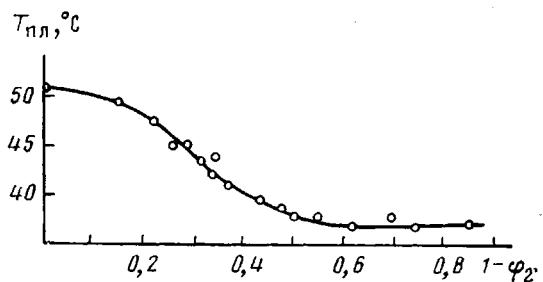


Рис. 3

Рис. 2. Температурные зависимости скорости кристаллизации образцов 1–5 (цифры у кривых)

Рис. 3. Зависимость температуры плавления системы ОЭГ – CCl_4 от содержания растворителя φ_2 , об. доля

охлаждения $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_k$, а также для последующего анализа кинетики кристаллизации, экспериментально была получена зависимость $T_{\text{пл}}$ системы ОЭГ – CCl_4 от концентрации компонентов (рис. 3), из которой видно, что с увеличением доли растворителя $T_{\text{пл}}$ системы уменьшается. Сравнение величин $\tau_{0,5}^{-1}$ в изучаемых нами образцах при одинаковых ΔT показало, что введение в систему CCl_4 замедляет процесс кристаллизации ОЭГ, причем увеличение исходной доли растворителя уменьшает скорость валовой кристаллизации (таблица).

Величины скоростей кристаллизации $10^2 / \tau_{0,5}^{-1}$ (ми n^{-1}) в зависимости от исходной концентрации образцов φ_2 и переохлаждения ΔT

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	ф ₂ , об. доля							
	1,0	0,926	0,746	0,56	0,44	0,36	0,30	0,25
14	8,3	—	6,7	3,8	—	—	—	—
30	—	100	—	11	5	3,7	2,9	1,7

Известно [1], что процесс кристаллизации включает в себя образование первичных зародышей и рост кристаллов, регулируемый вторичным зародышеобразованием. Обычно лимитирующей стадией, определяющей скорость кристаллизации, является первичное зародышеобразование [2, 9]. Согласно кинетической теории кристаллизации, скорость первичного зародышеобразования \dot{N} можно представить в виде [9]

$$\dot{N} = N_0 \exp \left(-\frac{E_D}{RT_k} - \frac{\Delta F^*}{RT_k} \right), \quad (1)$$

где N_0 — константа, E_b — энергия активации переноса вещества через поверхность раздела жидкость — кристалл, ΔF^* — свободная энергия образования зародыша критического размера, R — газовая постоянная. Температурная зависимость скорости первичного зародышеобразования обычно имеет вид кривой с максимумом, причем при T_k выше значения, соответствующего максимуму, скорость зародышеобразования определяется главным образом членом, содержащим ΔF^* . Как показано Манделькерном [2], выражение для ΔF^* при кристаллизации полимеров в присутствии низкомолекулярных жидкостей имеет вид

$$\Delta F^* = \frac{8\pi\sigma_b^2\sigma_t - 4\pi RT_k\sigma_b^2 \ln \varphi_2}{(\Delta H_m \Delta T)^2} T_{pl}^2, \quad (2)$$

где σ_b и σ_t — боковая и торцевая поверхностные энергии цилиндрического зародыша соответственно, ΔH_m — энталпия плавления в расчете на мономерное звено.

Из уравнения (2) следует, что с увеличением исходной доли растворителя в системе значение ΔF^* будет увеличиваться в основном из-за члена, содержащего $\ln \varphi_2$, и уменьшения T_{pl} , показанного на рис. 3. Увеличение ΔF^* приводит к уменьшению \bar{N} (уравнение (1)), а следовательно, и скорости валовой кристаллизации. Такой качественный анализ объясняет полученный нами экспериментальный материал, касающийся замедления процесса кристаллизации ОЭГ при добавлении к нему растворителя.

Анализ характера зависимостей P_b от времени фазового перехода, как это часто делается, удобнее проводить в координатах: степень завершенности фазового перехода S — логарифм времени. В таком представлении вид изотерм при неизменных механизмах кристаллизации не зависит от температуры, в результате чего изотермы, снятые при различных T_k , могут быть совмещены путем сдвига по оси абсцисс [2]. В нашем случае величину S легко выразить через значение динамической степени кристалличности в ходе кристаллизации $P_b(t)$ и по окончании ее $P_b(\infty)$

$$S = \frac{P_b(\infty)}{P_b(\infty) - P_b(t)}$$

На рис. 4 приведены результирующие изотермы $S - \lg t$ для образцов 1, 2, 4, 5, 7, 8. Видно, что изотермы образцов 4, 5 существенно отличаются от изотерм образцов 1, 2 и 7, 8. Полученные экспериментально результаты указывают, что наиболее заметно влияние растворителя на форму изотермы наблюдается в области средних концентраций, в то время как малые его добавки и большие разбавления практически не изменяют формы изотермы, свойственной для кристаллизации из расплава. Аналогичные результаты получали и для полимеров [1, 2]. Следует также отметить, что если изотермы образцов 1, 2 и 7, 8 удовлетворительно описываются классическим уравнением Колмогорова — Аврами [1, 5], то кинетика кристаллизации образцов 3—6 вообще не подчиняется этой теории. В работе [2] было показано, что вид изотерм кристаллизации полимеров, содержащих растворитель, можно описать зависимыми от времени константами уравнения Колмогорова — Аврами, что в конечном счете сводится к зависимости скорости зародышеобразования от времени фазового перехода.

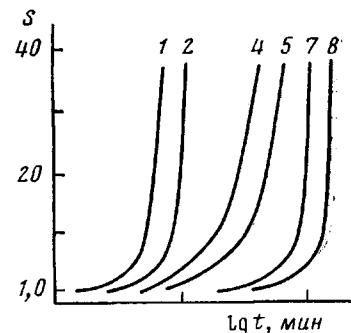


Рис. 4. Результирующие изотермы кристаллизации образцов 1, 2, 4, 5, 7, 8 (цифры у кривых)

Положение изотерм относительно оси абсцисс произвольно; короткие штрихи на оси $\lg t$ указывают десятичные порядки

Необходимо заметить, что одной из основных особенностей, определяющих кинетику кристаллизации из растворов, является изменение состава аморфной фазы, а именно уменьшение в ней концентрации кристаллизующегося вещества [2, 10]. Рост времени T_{2a} (кривая 2, рис. 1, б) по мере кристаллизации образцов, содержащих растворитель, является подтверждением этого положения для наших экспериментов. Из уравнения (2) следует, что уменьшение концентрации ОЭГ в аморфной фазе в ходе кристаллизации образца с растворителем должно привести к возрастанию ΔF^* со временем, причем, как показали наши оценки, главным образом из-за изменения $T_{пл}$ системы. Наиболее сильная зависимость $T_{пл}$ от содержания растворителя приходится на область с $\varphi_2=0,4-0,9$ (рис. 3). Например, для образца 3 при $T_k=26^\circ \Delta T$ в ходе кристаллизации уменьшается от 20 до 12°. Такое значительное уменьшение $T_{пл}$ системы, находящейся в изотермических условиях, будет заметно уменьшать \dot{N} (а следовательно, и валовую скорость кристаллизации). Сильная зависимость \dot{N} от времени в ходе кристаллизации данного образца будет существенно изменять форму изотермы, свойственной кристаллизации из расплава, т. е. случаю, когда \dot{N} на протяжении большей части фазового перехода остается неизменной. Вместе с тем при очень малых (образец 2) или больших (образцы 7, 8) содержаниях CCl_4 в системе, ее $T_{пл}$ практически не зависит от концентрации растворителя (рис. 3), а это в свою очередь не может привести к заметным увеличениям ΔF^* , а следовательно, и к уменьшению скорости зародышеобразования по мере роста кристаллической фазы в данных образцах. Изотермы кристаллизации вновь напоминают изотерму, характерную для чистого ОЭГ (кривые 1, 2 и 7, 8, рис. 4).

Таким образом, валовая скорость кристаллизации и форма изотерм определяются не только исходной концентрацией растворителя в образцах, но и изменением состава аморфной фазы в ходе кристаллизации. Эти результаты качественно согласуются с существующей теорией кристаллизации полимеров в присутствии низкомолекулярных жидкостей [2].

В свою очередь, импульсный метод ЯМР может успешно применяться в изучении кинетики кристаллизации систем олигомер — растворитель.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
5 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *L. Mandelkern*, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 221, 265.
2. *L. Mandelkern*. J. Appl. Phys., 26, 443, 1955.
3. *J. E. Tanner, Kang-Jen Liu, J. E. Anderson*, Macromolecules, 4, 566, 1971.
4. *B. С. Дериновский, В. С. Смирнов, А. И. Маклаков*, Сборник аспирантских работ, Изд-во КГУ, Казань, 1972, вып. 2, стр. 66.
5. *В. С. Смирнов, А. И. Маклаков, Е. П. Чирко, Ф. А. Голикова*, Высокомолек. соед., A19, 317, 1977.
6. *И. Я. Слоним, А. М. Любимов*, ЯМР в полимерах, «Химия», 1966, стр. 164.
7. *А. И. Маклаков, В. С. Смирнов, В. П. Наконечный*, Высокомолек. соед., A15, 1568, 1973.
8. *Б. Ки*, В сб. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966, стр. 310.
9. *Х. Кейт*, В сб. Физика и химия твердого состояния органических соединений, под ред. Ю. А. Пентина, «Мир», 1967, стр. 410.
10. *М. А. Асаубеков, Н. П. Красникова, В. А. Каргин*, Высокомолек. соед., A14, 30, 1972.

STUDY OF CRYSTALLIZATION OF OLIGOETHYLENE GLYCOL
IN THE PRESENCE OF CARBON TETRACHLORIDE

Dvoyashkin N. K., Maklakov A. I., Smirnov V. S.

S u m m a r y

The crystallization kinetics of oligoethylene glycol in the presence of carbon tetrachloride was investigated using the impulsive NMR method. It was found that the rate of crystallization and the shape of isotherms are determinated as by the initial content of the solvent in the system, as by variation of composition of amorphous phase during the course of process. It was shown that the results can be qualitatively explained using the view point of the theory of polymer crystallization in the presence of low-molecular liquids.
