

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968, стр. 353, 364, 368.
2. В. М. Андреева, А. А. Аникеева, С. А. Вишков, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., Б12, 843, 1970.
3. R. Kosfeld, K. Goffloo, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 247, 801, 1971.
4. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 406.
5. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 206.
6. В. С. Дериновский, В. С. Смирнов, А. И. Маклаков, Сб. аспирантских работ, Изд-во КГУ, Казань, 1972, вып. 2, стр. 65.
7. А. И. Маклаков, В. С. Смирнов, В. П. Наконечный. Высокомолек. соед., А15, 1568, 1973.
8. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, В. Д. Скирда, Высокомолек. соед., А19, 281, 1977.
9. E. R. Andrew, R. G. Eades, Proc. Roy. Soc., A218, 537, 1953.
10. В. П. Архипов, Кандидатская диссертация, Казань, КГУ, 1978.
11. D. E. Woessner, J. Phys. Chem., 70, 1217, 1966.
12. J. E. Anderson, J. Chem. Phys., 43, 3975, 1966.
13. А. Абрагам. Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 407, 396, 282.
14. С. Н. Журков, Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 24, 797, 1954.
15. А. И. Маклаков, А. Г. Стежко, А. А. Маклаков, Высокомолек. соед., А19, 2611, 1977.
16. O. Yano, J. Wado, J. Polymer Sci., 9, A-2, 669, 1971.
17. Т. И. Борисова, Докторская диссертация, Ленинград, ИВС АН СССР, 1977.

УДК 541.64:532.3:536.7

ПЛАВЛЕНИЕ ДВУХОСНОРАСТЯНУТЫХ ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Беляев О.Ф., Кунижев Б.И., Зеленев Ю.В.

Влияние одноосного растяжения на температуру плавления частично-кристаллических полимеров довольно подробно исследовано как теоретически [1], так и экспериментально [2]. Что же касается двухосного растяжения, то экспериментальные исследования начаты сравнительно недавно [3], причем из-за трудностей исследования тонких образцов, получающихся при значительном растяжении, экспериментальные исследования ограничиваются лишь небольшими степенями деформации. Теоретические же исследования не проводились вообще. Поэтому настоящая работа посвящена, во-первых, теоретическому исследованию влияния двухосного растяжения на температуру плавления частично-кристаллических полимеров, а во-вторых, экспериментальному исследованию этого влияния в широком диапазоне растяжений.

При теоретическом исследовании, подобно Флори [1], малые деформации мы рассматривать не будем. Поэтому можно принять, что в системе при растяжении образуются в основном кристаллы из вытянутых цепей. Молекулам при кристаллизации термодинамически выгодней входить в такие кристаллы, направление осей молекул в которых совпадает с направлением вектора, соединяющего между собой точки присоединения молекулы к сетке.

Выражение для температуры плавления кристаллов из вытянутых цепей с осью молекул, направленных вдоль вектора, соединяющего между собой концы макромолекулы, получено в работе [4]. В настоящей работе для определения температуры плавления таких кристаллов мы используем несколько иной подход, отличающийся от подхода в работе [4] в основном способом нахождения изменения энтропии при кристаллизации.

Энтропия \bar{S}_a макромолекулы до вхождения части ее в кристалл в среднем равна [5]

$$\bar{S}_a = C - \frac{3}{2} k \cdot \frac{\langle R^2 \rangle}{ml^2}, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, $\langle R^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния в молекулах между спивками, m — число статистических сегментов в молекуле между спивками, l — длина статистического сегмента, C — постоянная, независящая от R .

В отсутствие деформации $\langle R^2 \rangle = ml^2$ [5], а $\langle S_a \rangle = km \ln \frac{z-1}{e}$ [6], где

z — координационное число решетки, e — основание натурального логарифма.

Отсюда можно определить C . Подставляя его затем в выражение (1), получим

$$\langle S_a \rangle = km \ln \frac{z-1}{e} - \frac{3}{2} \left(\frac{\langle R^2 \rangle}{ml^2} - 1 \right) \quad (1a)$$

Если ξ статистических сегментов макромолекулы входят в кристалл, то, так как энтропия кристаллических сегментов равна нулю, энтропия такой макромолекулы \bar{S}_k определяется только энтропией ее аморфного участка. Поэтому

$$\langle S_k \rangle = k(m-\xi) \ln \frac{z-1}{e} - \frac{3}{2} \left[\frac{\langle (R-\xi l)^2 \rangle}{(m-\xi)l} - 1 \right] \quad (16)$$

Здесь $(m-\xi)$ — число статистических сегментов в аморфном участке макромолекулы; $\langle (R-\xi l)^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния между концами аморфного участка.

Учитывая выражения (1a) и (16), для изменения свободной энергии Δf при вхождении части макромолекулы в кристалл будем в среднем иметь

$$\Delta f = -h\xi + kT\xi \ln \frac{z-1}{e} + \frac{3}{2} kT \left[\frac{\langle (R-\xi l)^2 \rangle}{(m-\xi)l^2} - \frac{\langle R^2 \rangle}{ml^2} \right], \quad (2)$$

где h — теплота плавления на один статистический сегмент.

Если проинтегрировать уравнение (2) по ξ , приравняв производную нулю, то можем получить выражение для определения температуры плавления T_{pl} деформированного образца с кристаллами толщиной ξl

$$\frac{1}{T_{pl}} = \frac{1}{T_0} - \frac{k}{h} \left[3 \frac{\langle R \rangle - \xi l}{(m-\xi)l} - \frac{3}{2} \frac{\langle (R-\xi l)^2 \rangle}{(m-\xi)^2 l^2} \right] \quad (3)$$

Здесь $T_0 = \frac{h}{k \ln \frac{z-1}{e}}$ — температура плавления неспицового недеформированного образца с очень длинными макромолекулами; $\langle R \rangle$ — среднее по абсолютной величине расстояние между узлами в макромолекулах.

Можно показать, что увеличение ξ приводит к непрерывному уменьшению T_{pl} . Наибольшую величину T_{pl} имеет при $\xi=0$. Это — температура, при которой в системе в процессе нагревания исчезают последние следы кристалличности. Ее величину можно найти из соотношения (3), положив в нем $\xi=0$

$$\frac{1}{T_{pl}^0} = \frac{1}{T_0} - \frac{k}{h} \left(3 \frac{\langle R \rangle}{ml} - \frac{3}{2} \frac{\langle R^2 \rangle}{m^2 l^2} \right) \quad (4)$$

Рассчитаем значения $\langle R \rangle$ и $\langle R^2 \rangle$ для двухосного растяжения. Выберем сферическую систему координат. Полярную ось направим перпендикулярно к плоскости, в которой происходит растяжение. Можно показать, что эта ось будет являться осью симметрии, если растяжение осуществляется посредством деформации образца в одинаковое число раз в двух взаимно-перпендикулярных направлениях. Рассмотрением такого вида двухосного растяжения мы и ограничимся. Один из узлов молекулы совместим с началом координат. Положение второго узла до деформации образца будем характеризовать длиной радиуса-вектора ρ_0 и азимутальным углом θ . Второй угол (долготу) использовать не будем, поскольку система как до деформации, так и после — симметрична относительно полярной оси.

Число молекул $d\nu$, у которых второй узел до деформации образца попадал в элемент объема $d\tau = 2\pi\rho_0^2 \sin\theta \cdot d\rho_0 \cdot d\theta$, определяется соотношением [7]

$$d\nu = v \left(\frac{3}{2\pi m l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{3\rho_0^2}{2m l^2} \right) d\tau, \quad (5)$$

где v — общее число молекул в образце.

После двухосного растяжения в α раз вдоль каждой оси положение второго узла, как легко убедиться, будет характеризоваться радиусом-вектором длиной ρ

$$\rho = \rho_0 \left[\alpha^2 - \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha^4} \right) \cos^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Значения $\langle R \rangle$ и $\langle R^2 \rangle$ можно определить из следующих выражений:

$$\langle R \rangle = \frac{\int \rho d\nu}{v} \quad (7a)$$

$$\langle R^2 \rangle = \frac{\int \rho^2 d\nu}{v} \quad (7b)$$

Интегрирование производится по всем молекулам (по всему объему образца). Пределы интегрирования для ρ_0 от 0 до ∞ , для θ — от 0 до π . Интегралы (7a) и (7b) легко берутся и в результате получаем

$$\langle R \rangle = \left(\frac{2m}{3\pi} \right)^{\frac{1}{2}} l \left\{ \frac{1}{\alpha^2} + \frac{\alpha^4}{(\alpha^6 - 1)^{\frac{1}{2}}} \arcsin \left(1 - \frac{1}{\alpha^6} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (8a)$$

$$\langle R^2 \rangle = \frac{ml^2}{3} \left(2\alpha^2 + \frac{1}{\alpha^4} \right) \quad (8b)$$

Подставляя выражения (8a), (8b) в соотношение (4) и переходя к мольным величинам, окончательно имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{\text{пп}}^{-\theta}} &= \frac{1}{T_0} - \\ &- \frac{R}{\Delta H} \left\{ \left(\frac{6}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{\alpha^2} + \frac{\alpha^4}{(\alpha^6 - 1)^{\frac{1}{2}}} \arcsin \left(1 - \frac{1}{\alpha^6} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \frac{\alpha^2}{2m} - \frac{1}{2\alpha^4 m} \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

Формула (9) получена без учета поверхностной энергии кристаллов. Можно показать, что учет поверхностной энергии вида формулы (9) не меняет.

Экспериментальные данные, имеющиеся в литературе, относятся только к малым степеням растяжения. Формула же (9) получена для больших степеней растяжения. Поэтому для сопоставления формулы (9) с экспериментом необходимо иметь данные для больших степеней растяжения. При

больших степенях растяжений пленки обычно получаются очень малой толщины. В связи с этим нами для исследования плавления таких пленок был применен диэлектрический метод, который в отличие от рентгеноструктурного, дилатометрического и ряда других методов не накладывает ограничений на толщину исследуемых образцов.

В качестве объекта исследования был использован полярный каучук полихлоропрен. Пленки для исследования готовили путем заливки латекса ЛНТ-1 на подложку, высыпывания при нормальных условиях в течение 3 суток и дальнейшего вакуумирования (10^{-3} тор) в течение 2 суток для удаления остатков влаги. Затем пленки подвергали термовулканизации в парах азота при 140° в течение 40 мин. Число статистических сегментов между швивками, определенное методом равновесного набухания, оказалось равным 300. Вулканизованный образец прогревали при 80° в течение 10 мин. для плавления образовавшихся кристаллитов, растягивали в необходимое число раз на специальном приспособлении и затем кристаллизовали в растянутом состоянии при 25° . Закристаллизованные образцы помещали между обкладками плоского конденсатора, находящегося в термостате. После этого температуру системы повышали линейно со скоростью 0,3 град/мин и снимали зависимость емкости конденсатора от температуры образца. Измерения емкости проводили на установке с использованием моста емкостей Е8-2, генератора сигналов Г3-33 и индикатора нуля Ф-510 в диапазоне частот от 0,2 до 20 кГц .

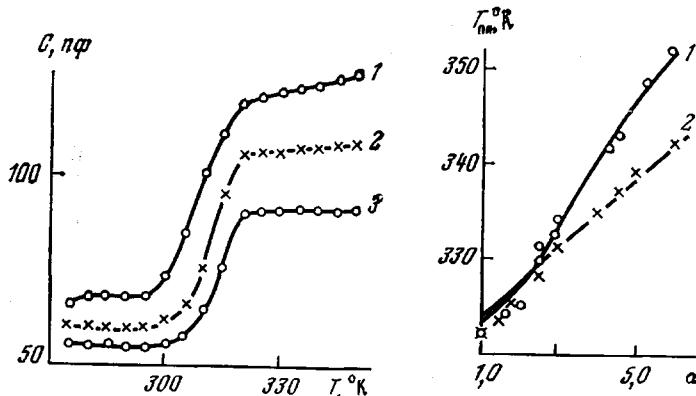


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Изменение емкости плоского конденсатора с исследуемым образцом от температуры при частотах: 1 — 0,16, 2 — 1,6, 3 — 16 кГц

Рис. 2. Зависимость $T_{\text{пл}}$ ° полихлоропренового каучука от степени деформации:

1 — теоретическая кривая для двухосной деформации, рассчитанная по уравнению (9); 2 — кривая, рассчитанная для одноосной деформации по уравнению Флори [1]. Точки — экспериментальные данные

Наиболее типичная картина изменения емкости с температурой при различных частотах представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, кривые изменения емкости конденсатора с температурой можно разделить на три участка. На первом участке емкость меняется слабо, на втором — значительно сильнее и на третьем опять наблюдается слабое изменение емкости при изменении температуры. Очевидно, быстрое изменение емкости связано с плавлением кристаллической фазы. Тогда температуру на конце второго участка можно принять за температуру исчезновения последних следов кристалличности в образце. Эта температура от частоты не зависит, но она более четко выражена при высоких частотах.

На рис. 2 представлено изменение указанной температуры при изменении степени одноосного и двухосного растяжения образца.

Сравнивая экспериментальные результаты для одноосного и двухосного растяжений, следует отметить, что при одних и тех же степенях растяжений температура плавления двухоснорастянутого образца выше, чем

$T_{\text{пп}}$ однооскоростянутого, что связано с большей деформацией макромолекул при двухосном растяжении.

На рис. 2 представлены также теоретические кривые для двухосного и одноосного растяжений, полученные при расчетах по формуле (9) и по формуле Флори [1] при $t=300$. При расчете было использовано значение $\Delta H=3,93 \text{ ккал/моль}$, что соответствует примерно двум мономерным единицам в статистическом сегменте. Для полихлоропрена число мономерных единиц в статистическом сегменте в литературе обычно принимают от 2,3 [8] до 5,5 [9].

Как видно из рис. 2, за исключением малых деформаций, наблюдается хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными результатами. Возможная причина различий при малых степенях растяжений связана, очевидно, с образованием в этих условиях кристаллов не из вытянутых, а из сложенных цепей.

Таким образом, формула (9) вполне может быть использована для расчета температур плавления двухоскоростянутых полимеров.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
21 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 15, 397, 1947.
2. H. G. Kim, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., 6, A-2, 181, 695, 1968.
3. Oono Ryo, Miyasaka Keizo, Ishikawa Kinzo, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1477, 1973.
4. G. K. Elyashevich, V. G. Baranov, S. Ya. Frenkel, J. Macromolec. Sci., B13, 255, 1977.
5. M. B. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
6. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 223, 1949.
7. B. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
8. В. Г. Баранов, Г. Т. Ованесов, К. А. Гаспарян, Ю. К. Кабалян, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР. 217, 119, 1974.
9. A. N. Gent, J. Polymer Sci., A3, 3787, 1965.

УДК 541.64:547(39+532)

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВЫХ ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ БЕНЗИЛОВОГО РЯДА В БЕНЗОЛЕ И ГЕКСАФТОРБЕНЗОЛЕ

Суровцев Л. Г., Булатов М. А.

Исследование радикальной полимеризации в массе метакриловых эфиров ароматических спиртов бензилового ряда [1] показало, что они имеют необычно высокую константу скорости роста цепи по сравнению с алифатическими метакрилатами. Для незамещенного бензилметакрилата это обстоятельство отмечалось и ранее [2]. Авторы последней работы в дальнейшем исследовали полимеризацию бензилметакрилата также в бутаноле и бензилбутирате [3], которые по вязкости близки к мономеру. Они нашли, что константа скорости роста цепи при полимеризации в растворе остается столь же высокой, как и в массе. Причины высокой скорости остались неясными.

Мы исследовали кинетику полимеризации в растворе бензилметакрилата (БМА), 4-феноксибензилметакрилата (ФБМ) и 2,3,5,6-тетраметилбензилметакрилата (ТМБМ), полимеризация которых в массе была изучена ранее [1].