

при сохранении образцами способности к восстановлению начальных размеров без прогрева; область гистерезисных потерь при сохранении образцами задержанных деформаций, необратимых без прогрева, но полностью исчезающих при термообработке.

Поступила в редакцию
27 III 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, А. М. Кучерский, Коллоидн. ж., 32, 171, 1970.
2. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, 634.
3. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975, 201.
4. А. Т. Walter, J. Polymer Sci., 13, 207, 1954.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Коллоидн. ж., 19, 142, 1957.
6. К. Хосода, Когэ кагаку дзасси, 64, 935, 1961.
7. Б. Ф. Теплов, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., B10, 239, 1968.
8. Б. П. Штаркман, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1964.
9. В. В. Гузеев, Ж. И. Шкаленко, Ю. М. Малинский, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., B13, 958, 1971.
10. В. В. Гузеев, Ю. М. Малинский, Ж. И. Шкаленко, Высокомолек. соед., A17, 1843, 1975.

УДК 541.64:532.78

ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА СКОРОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛА

Двояшкин Н. Е., Маклаков А. И., Смирнов В. С.

Одна из основных особенностей кристаллизации полимеров из растворов — неодинаковое действие различных растворителей на скорость фазового перехода [1–3]. Подобные результаты были получены и при исследовании кристаллизации олигоэтиленгликоля (ОЭГ) в присутствии низкомолекулярных жидкостей [4, 5].

Цель данной работы — нахождение молекулярного параметра, изменение которого коррелировало бы с изменением скорости кристаллизации ОЭГ в различных растворителях. Метод исследований — импульсный ПМР.

Используемый ОЭГ описан в работе [4]. Низкомолекулярными компонентами были взяты дейтерированные бензол, ацетон, хлороформ и вода (содержание изотопа в изотопзамещенном положении $99,6 \pm 0,2\%$), полученные от Всесоюзного объединения «Изотоп», а также CCl_4 марки х.ч. Объемная доля олигомера φ_2 во всех образцах была взята равной 0,63.

Методика приготовления образцов, проведения эксперимента по изотермической кристаллизации, измерению коэффициентов самодиффузии D и определению $T_{\text{пл}}$ каждой из систем описаны ранее [4–7]. Интервал температур T кристаллизации изученных систем составил 0 – 41° . За скорость валовой кристаллизации, как и ранее [5], была взята величина, обратная времени $\tau_{0,2}^{-1}$, соответствующему достижению степени завершенности фазового перехода в системе, равной 20%.

На рис. 1 изображены зависимости валовой скорости кристаллизации ОЭГ от степени переохлаждения $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$ в образцах, содержащих различные растворители. Здесь же для сравнения приведена зависимость $\ln(\tau_{0,2}^{-1}) = f(\Delta T)$ (кривая 6), соответствующая кристаллизации из чистого ($\varphi_2 = 1,0$) расплава.

Если сравнения $\tau_{0,2}^{-1}$ проводить при температурах, равноудаленных от $T_{\text{пл}}$, то результаты экспериментальных исследований позволяют, во-первых, все используемые растворители расположить в последовательности возрастания или уменьшения скорости кристаллизации соответствующих систем ОЭГ — растворитель, а, во-вторых, с учетом кривой 6 (рис. 1)

разделить их на ускоряющие (бензол, ацетон) и замедляющие (CCl_4 , хлороформ, вода) кристаллизацию ОЭГ (таблица).

На основании работы [8] выражение температурной зависимости валовой скорости кристаллизации можно записать в виде

$$\tau_{0,2}^{-1} = A_0 \exp \left(-\frac{B \Delta F^*}{RT} \right) \exp \left(-\frac{E_D}{RT} \right), \quad (1)$$

где A_0 — зависящий от концентрации смеси предэкспоненциальный множитель, ΔF^* — изменение свободной энергии при образовании устойчивого

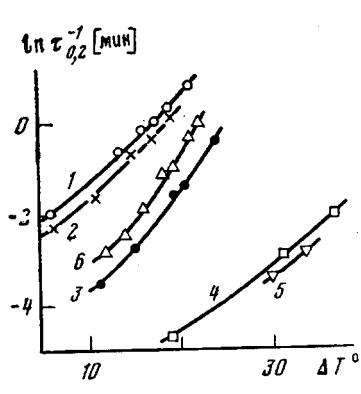


Рис. 1

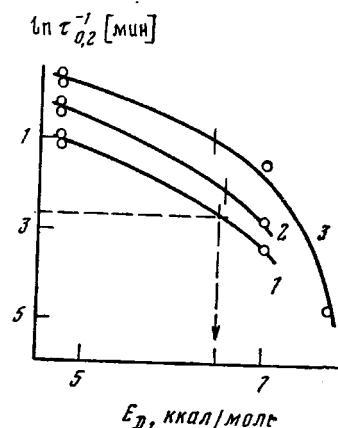


Рис. 3

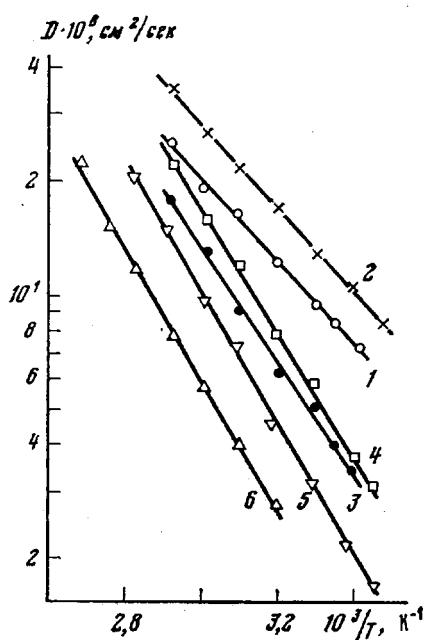


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости валовой скорости кристаллизации $\ln (\tau_{0,2}^{-1})$ от степени переохлаждения ΔT для образцов, содержащих бензол (1), ацетон (2), CCl_4 (3), хлороформ (4), воду (5) и для чистого ($\varphi_2=1,0$) ОЭГ (6)

Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии D молекул ОЭГ в смесях с бензолом, ацетоном, CCl_4 , хлороформом, водой (1-5), а также в чистом расплаве (6)

Рис. 3. Зависимости $\ln (\tau_{0,2}^{-1})$ от энергии активации самодиффузии E_D молекул ОЭГ в смесях с растворителями при $\Delta T=11$ (1), 15 (2) и 19° (3). Вертикальная стрелка соответствует E_D^0

первичного зародыша, B — безразмерный параметр, $0,25 \leq B \leq 1$ [8], R — газовая постоянная, E_D — энергия активации переноса через поверхность раздела жидкость — кристалл. В дальнейшем за E_D будем принимать энергию активации поступательного движения молекул ОЭГ в аморфной фазе образцов [5].

Параметры, определяющие скорость кристаллизации в системе
ОЭГ – низкомолекулярная жидкость ($\Delta T=19^\circ$)

Растворитель	$\ln(\tau_{0,2}^{-1})$ ($\tau_{0,2}$, мин)	$B\Delta F^*$, ккал/моль ($B=0,25$ [8])	$T_{пл}$, $^\circ$ С	E_D , ккал/моль	Действие раство- рителя на кристал- лизацию ОЭГ
Бензол	0,3	22,7	38	4,8	Ускоряет
Ацетон	0,1	22	34	4,8	»
CCl_4	-1,53	23,6	41	7,0	Замедляет
Хлороформ	-4,81	22,5	37	7,7	»
Вода	-	22	34,5	8,2	»

Рассмотрим в отдельности возможное влияние на изменения $\tau_{0,2}^{-1}$ каждого из параметров, входящих в уравнение (1). Поскольку в данной работе изучается кристаллизация образцов с одинаковыми $\varphi_2=0,63$, можно допустить, что значения A_0 для всех систем ОЭГ – растворитель равны. Поэтому влияние A_0 на $\tau_{0,2}^{-1}$ в данном случае можно не рассматривать.

Изменение свободной энергии при образовании критического зародыша рассчитывалось по уравнению работы [9]: $\Delta F^* = \pi^{1/2} \sigma_b \rho^{*1/2} \xi^*$, здесь ξ^* и ρ^* – продольный и поперечный размеры устойчивого зародыша, определяемые соответственно уравнениями

$$\frac{\xi^*}{2} \left[\frac{\Delta H_m \Delta T}{T_{пл}} - \frac{RT}{x} \varphi_2 + \frac{RT}{x - \xi^* + 1} \right] = 2\sigma_t - RT \ln \varphi_2 - RT \ln \left(\frac{x - \xi^* + 1}{x} \right);$$

$$\rho^{*1/2} = \frac{2\pi^{1/2} \sigma_b}{\frac{\Delta H_m \Delta T}{T_{пл}} - \frac{RT}{x} \varphi_2 - \frac{RT}{x - \xi^* + 1}}, \quad (2)$$

где σ_b и σ_t – его боковая и торцевая поверхностные энергии соответственно, ΔH_m – энтальпия плавления в расчете на мономерное звено, x – степень полимеризации. Значения σ_b , σ_t и ΔH_m взяты из работ [8, 10]. Проведенный расчет в области $\Delta T=15-34^\circ$ показал, что значения ΔF^* для каждой пары ОЭГ – растворитель при равных ΔT практически не отличаются друг от друга (максимальный разброс не превышает 10%). Такой результат расчетов ΔF^* позволяет сделать вывод, что работа образования стабильных зародышей кристаллизации вряд ли может служить критерием разделения рассматриваемых систем ОЭГ – растворитель на быстро- и медленнокристаллизующиеся.

Иногда, влияние различных растворителей на скорость кристаллизации полимера объясняют различием в $T_{пл}$ соответствующих смесей [2]. Считают, что при условии равенства ΔT и φ_2 более высокоплавкие смеси должны кристаллизоваться быстрее и наоборот. Из наших результатов (таблица) следует, что значения $\tau_{0,2}^{-1}$ изученных образцов ни в коей мере не симметричны их $T_{пл}$. Следовательно, $T_{пл}$ также не может служить очевидным критерием оценки скорости кристаллизации ОЭГ в присутствии того или иного растворителя.

Рассмотрим влияние на $\tau_{0,2}^{-1}$ параметра E_D , определяющего процесс поступательного перемещения (самодиффузии) молекул кристаллизующегося компонента в аморфной фазе исследованных образцов. Экспериментальные зависимости $\lg D=f(1/T)$ (рис. 2, кривые 1–6) в области от 100° и до температур, соответствующих переохлажденным (но еще не начавшим кристаллизоваться) смесям, оказались практически линейными, что позволило по уравнению работы [7] $D=D_0 \exp(-E_D/RT)$ определить значения E_D (таблица).

Для чистого расплава $E_D \approx 8,2$ ккал/моль. Из таблицы следует, что введение различных растворителей по разному влияет на E_D молекул ОЭГ.

Так, добавление воды к ОЭГ вообще оставляет E_D неизменным. Хлороформ и CCl_4 уменьшают ее незначительно, в то время как добавление бензола и ацетона приводит к существенным понижениям E_D по отношению к чистому расплаву. Если теперь сравнить значения $\tau_{0,2}^{-1}$ (например, при $\Delta T=19^\circ$ (таблица)) образцов с соответствующими E_D , то оказывается, что порядок возрастания $\tau_{0,2}^{-1}$ в точности совпадает с последовательностью уменьшения значений E_D . Это позволяет говорить о непосредственной связи между процессом переноса молекул кристаллизующегося компонента в аморфной фазе и их скоростью кристаллизации, а именно, большая степень понижения E_D с введением растворителя приводит к более высоким скоростям кристаллизации в системе ОЭГ — низкомолекулярная жидкость. Этот вывод согласуется с уравнением (1), из которого следует, что при равных A_0 и ΔF^* изменения $\tau_{0,2}^{-1}$ будут определяться целиком изменениями E_D .

Разделение растворителей на ускоряющие и замедляющие кристаллизацию ОЭГ (при $\varphi_2=0,63$) можно проводить с помощью введения критического значения E_D^{kp} , соответствующего смеси ОЭГ с таким растворителем, который бы не вызвал изменений $\tau_{0,2}^{-1}$ чистого расплава. При этом системы с $E_D < E_D^{kp}$ должны кристаллизоваться быстрее, а с $E_D > E_D^{kp}$ — медленнее, чем чистый ОЭГ. Значение E_D^{kp} можно найти из графиков зависимостей $\ln(\tau_{0,2}^{-1})=f(E_D)$ по абсциссам тех точек на них, ординаты которых равны скоростям кристаллизации чистого расплава при соответствующих ΔT (рис. 3). Найденные таким образом значения E_D^{kp} при $\Delta T = -11,15$ и 19° отмечены на кривых $\ln(\tau_{0,2}^{-1})=f(E_D)$ вертикальными штрихами (рис. 3, кривые 1–3) и равны $\approx 6,5$ ккал/моль. Следовательно, можно заключить, что смеси в которых у молекул ОЭГ $E_D > 6,5$ ккал/моль должны кристаллизоваться медленнее, чем чистый переохлажденный расплав, а при $E_D < 6,5$ ккал/моль — быстрее, что согласуется с результатами, приведенными в таблице.

Таким образом, изменение валовой скорости кристаллизации ОЭГ с введением в него растворителя обусловлено сопровождающимся при этом изменением характера процесса переноса молекул кристаллизующегося компонента, а параметром, с помощью которого можно оценить влияние низкомолекулярных жидкостей на скорость кристаллизации ОЭГ, является энергия активации поступательного движения молекул олигомера.

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

Поступила в редакцию
2 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973, стр. 144.
2. N. L. Jain, Indian J. Technol., 11, 324, 1973.
3. K. Ueberreiter, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 237, 200, 1970.
4. Н. К. Двояшкин, А. И. Маклаков, В. С. Смирнов, Высокомолек. соед., A21, 2302, 1979.
5. Н. К. Двояшкин, А. И. Маклаков, Тезисы докл. 2-го Всесоюзного совещания «Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела», ОИХФ АН СССР, 1979, стр. 54.
6. В. С. Смирнов, А. И. Маклаков, Е. П. Чирко, Ф. А. Голикова, Высокомолек. соед., A19, 317, 1977.
7. А. И. Маклаков, А. Г. Стежко, А. А. Маклаков, Высокомолек. соед., A19, 2611, 1977.
8. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 126, 250.
9. J. G. Fatou, E. Riande, R. Garcia Valdecasas, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 2103, 1975.
10. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Н. М. Гарбар, Высокомолек. соед., A15, 813 1973.