ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXIV 1982 № 5

УДК 541(64+127):532.78

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СМЕСЕЙ И ПОЛИБЛОЧНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИАРИЛАТА

Годовский Ю. К., Шибанов Ю. Д.

Калориметрическим методом исследовали кинетику кристаллизации в бинарных системах (на примере смесей и блок-сополимеров ПЭО и полиарилата) с совместимыми компонентами, один из которых является аморфным. Присутствие аморфного компонента оказывает сильное влияние на кинетику кристаллизации, которое в блок-сополимерах проявляется сильнее, чем в смесях, в силу большей совместимости компонентов. При этом в бинарных системах, в отличие от чистого ПЭО, наблюдается изменение режима кристаллизации, обусловленное влиянием аморфного компонента на скорость зародышеобразования и поперечный размер кристаллита. При увеличении переохлаждения наблюдается скачкообразный рост поверхностной свободной энергии, который связан, по-видимому, с возрастанием напряженности незакристаллизованных участков цепей при больших степенях переохлаждения.

Изучение термодинамики кристаллизации бинарных смесей и блок-сополимеров с одним кристаллизующимся и другим аморфным компонентами указывает на то, что кристаллизация существенно зависит от совместимости компонентов [1—3]. Присутствие аморфного компонента часто приводит к таким особенностям, которые качественно отличают поведение смесей и блок-сополимеров от поведения чистых компонентов [3—11]. При этом кристаллизация в совместимых и несовместимых системах происходит, по-видимому, по разным механизмам, что должно отражаться на кинетике кристаллизации таких систем. В работах, посвященных изучению кинетики кристаллизации бинарных систем, в основном исследовались системы с несовместимыми компонентами [8—11]. Вместе с тем вопрос о влиянии аморфного компонента на кинетику кристаллизации полимер-полимерных систем с совместимыми компонентами изучен в недостаточной мере, особенно в области олигомеров, где совместимость компонентов резко возрастает. В связи с этим цель настоящей работы — подробное исследование кинетики кристаллизации смесей и полиблочных блок-сополимеров с совместимыми компонентами на примере олиго-(этиленоксид-арилата).

Исследования проводили на смесях и полиблочных блок-сополимерах ПЭО и полиарилата (**ПАр**). Характеристика методов получения систем и общая характеристика фазового разделения в них дана в работах [6, 7]. Изучали три ряда блок-сополимеров, каждый из которых представлял собой набор образцов с постоянной длиной ПАр-блока (его ММ составляла для каждого из рядов 2500, 4800 и 9300) и переменной длиной ПЭО. ММ ПЭО составляла 400, 600, 1000, 2000, 4000, 6000 и 15 000. Смеси также представляли собой три ряда с теми же ММ компонентов, что и в блок-сополимерах. Изменение составов образцов в широких пределах достигалось за счет изменения ММ компонентов.

Кинетические исследования проводили на калориметре ДАК-1 по известной методике [12]. Образцы предварительно отжигали при температуре 80° в течение 10 мин, а затем вносили в ячейку калориметра. Серия опытов была проведена на калориметре ДСК-2 «Перкин – Эльмер» по стандартной для этого прибора методике.

Рентгенографические исследования в больших углах проводили на установке ДРОН-1. Продольный и поперечный размеры кристаллитов определяли по полуширине рефлексов (007) и (110) по методике, описанной в работе [13].

Изотермы кристаллизации ПЭО в блок-сополимерах и смесях имеют обычный S-образный вид. На рис. 1 приведены типичные изотермы для блок-сополимера 5 : 136 в координатах Авраами. До степеней превращения α=0,7—0,9 они прямолинейны, а затем начинают отклоняться в сторону замедления кристаллизации. По изотермам кристаллизации были

Рис. 1. Изотермы кристаллизации в координатах Авраами для блок-сополимера 5 : 136 при температуре 30 (*1*), 33 (*2*), 36 (*3*), 38,6 (*4*), 40 (*5*) и 42° (*6*)

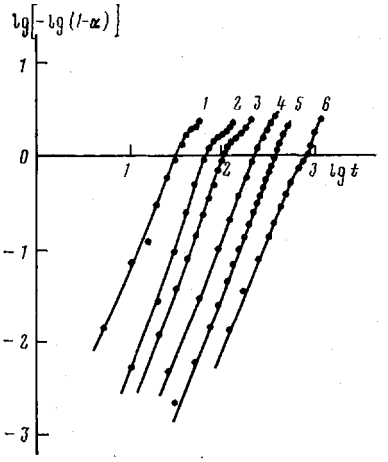

Рис. 1

Рис. 2. Зависимости скорости кристаллизации от переохлаждения для смесей (*а*) и сополимеров (*б*) состава 5 : 340 (*1*), 10 : 340 (*2*), 20 : 340 (*3*), 5 : 136 (*4*), 10 : 136 (*5*), 20 : 136 (*6*), 5 : 90 (*7*), 10 : 90 (*8*) и 5 : 45 (*9*). Пунктиром нанесены кривые для четырех образцов чистого ПЭО; совпадают кривые для степени полимеризации 23 и 45 (I), 90 и 136 (II)

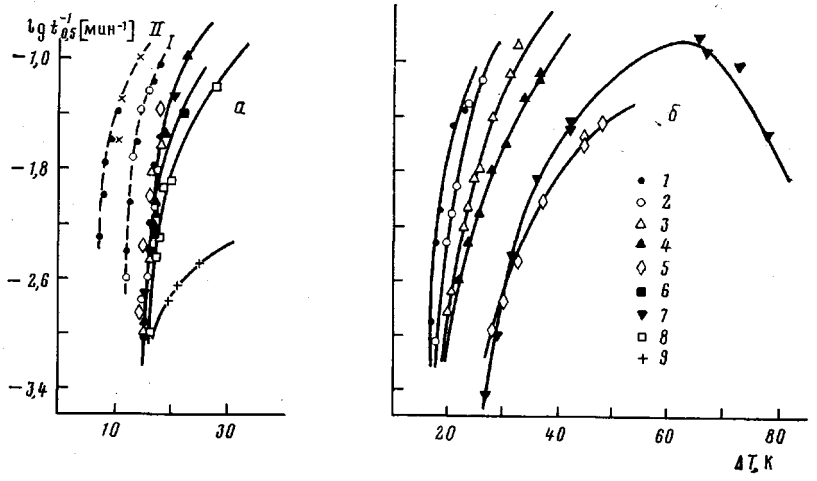

Рис. 2

определены периоды полукристаллизации $t_{0,5}$, а также значения показателей в уравнении Авраами n, которые и для смесей, и для блок-сополимеров принимают в основном дробные значения. У блок-сополимеров среднее значение показателя равно 2,4, а у смесей 2,1. Так же как и в случае гомополимера ПЭО, однозначного вывода о механизме кристаллизации ПЭО в смесях и блок-сополимерах на основании значений показателя n сделать не удается [4].

Сравнение зависимостей скорости кристаллизации от переохлаждения для гомополимеров и бинарных систем (рис. 2) позволяет выявить важные особенности. Значения степени переохлаждения определяли на основании значений равновесных температур плавления ПЭО $T_{пл}°$ [4].

$M \cdot 10^{-3}$	1	2	4	6	15
$T_{пл}$, °К	314	329	336	338	343

В смесях (рис. 2, *а*) увеличение содержания ПАр от 0 до 40% не влияет на зависимость скорости кристаллизации от переохлаждения. Дальнейшее увеличение содержания Пар приводит при больших переохлаждениях к появлению отклонений, увеличивающихся по мере возрастания содержания Пар. Из сравнения зависимостей для фракций ПЭО [4], с одной стороны и для смесей ПЭО — ПАр — с другой, видно, что в кинетике их кристаллизации существуют важные отличия. Во-первых, при одной и той же степени переохлаждения смеси кристаллизуются значительно медленнее гомополимеров. Во-вторых, в смесях уменьшение длины ПЭО в каждом из

трех рядов постепенно замедляет кристаллизацию во всей области переохлаждений. В то же время в гомополимерах уменьшение ММ приводит к скачкообразному симбатному сдвигу кривой вдоль оси температур, начиная с $M \simeq 4 \cdot 10^3$.

Эти отличия объясняются, по-видимому, тем, что расплавленный ПЭО совмещается с ПАр, который затрудняет кристаллизацию тем в большей степени, чем больше его содержание и чем меньше ММ компонентов [6, 7]. Загиб кривых вниз и соответствующее уменьшение максимальной скорости кристаллизации при увеличении содержания ПАр связано, как и в низкомолекулярных жидкостях [14], главным образом с увеличением энергии активации диффузии кристаллизующихся участков цепи. Однако в высокомолекулярных жидкостях кристаллиты могут обладать бо́льшим

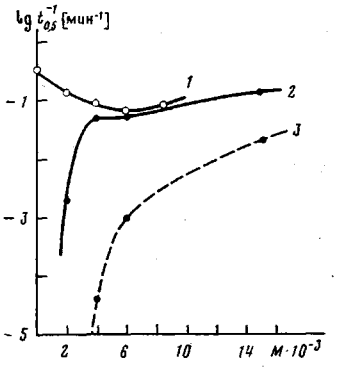

Рис. 3

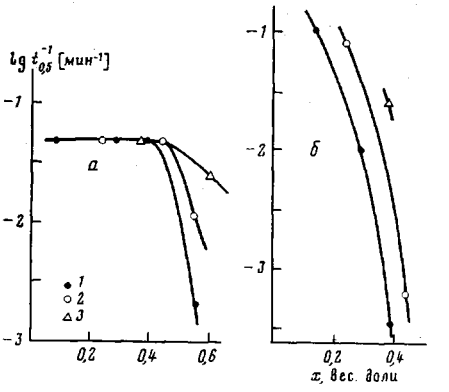

Рис. 4

Рис. 3. Зависимости скорости кристаллизации при $\Delta T = 20$ К чистого ПЭО (*1*), смеси (*2*) и блок-сополимера (*3*) от ММ ПЭО. Длина полиарилата=5

Рис. 4. Зависимости скорости кристаллизации смесей при $\Delta T = 20$ К (*а*) и блок-сополимеров при $\Delta T = 27$ К (*б*) от содержания ПАр (x) для трех рядов с m, равным 5 (*1*), 10 (*2*) и 20 (*3*)

поверхностным натяжением, и поэтому в них влияние поверхностного натяжения на максимальную скорость кристаллизации должно проявляться в большей степени. Таким образом, изменение максимальной скорости кристаллизации в зависимости от содержания ПАр может быть связано как с изменением энергии активации диффузии, так и с изменением поверхностного натяжения. Хотя кристаллизации смесей и блок-сополимеров качественно подобны, однако сравнение зависимостей их скорости кристаллизации от переохлаждения (рис. 2) позволяет отметить, что ПАр при одном и том же содержании влияет на кинетику кристаллизации в большей степени в блок-сополимерах, чем в смесях. Так например, при переохлаждении 20 К смеси 5 : 340 (14% ПАр) и 5 : 90 (39% Пар) кристаллизуются с одинаковой скоростью, а соответствующие блок-сополимеры — со скоростями, различающимися на три порядка. Различия в кинетике кристаллизации смесей и блок-сополимеров связаны с большей совместимостью компонентов в блок-сополимерах, чем в смесях [3, 6, 7].

Сильное влияние ПАр на кинетику кристаллизации ПЭО подтверждается также зависимостями скорости кристаллизации от ММ ПЭО (рис. 3). При постоянном переохлаждении уменьшение ММ ПЭО приводит к падению скорости кристаллизации как в смесях, так и в блок-сополимерах. Получить эти зависимости при одинаковых для смесей и блок-сополимеров переохлаждениях не удается, так как диапазоны переохлаждений, в которых времена полукристаллизации реально могут быть измерены, для них не перекрываются. Блок-сополимеры заданной ММ при одних и тех же переохлаждениях кристаллизуются значительно медленнее смесей.

Влияние аморфного компонента на кинетику кристаллизации бинарных систем особенно наглядно выявляется при сравнении зависимостей скорости кристаллизации гомополимера и бинарной системы от ММ. Кри-

вые скорости кристаллизации для чистого ПЭО имеют И-образный вид с минимумом в области $M=4\cdot10^3$, который соответствует переходу от кристаллизации с выпрямленными цепями к кристаллизации со сложенными цепями, причем глубина минимума уменьшается при увеличении переохлаждения [4]. Однако в смесях и блок-сополимерах в области $M=4\cdot10^3$ минимум отсутствует, причем уменьшение переохлаждения не приводит к его появлению.

Вместе с тем на кривых для блок-сополимеров и смесей отчетливо проявляется резкое падение скорости кристаллизации в области $M<4\cdot10^3$. Экстраполяция показывает, что скорость кристаллизации, по-видимому, стремится к нулю при критических ММ аморфно-кристаллического разделения, которая для ПАр с $M=2{,}5\cdot10^3$ составляет 600 для смесей и 1200 для блок-сополимеров [3]. Еще одним отличием от поведения чистого ПЭО является отсутствие левой ветви, которое связано с тем, что при ММ меньше критических ПЭО перестает кристаллизоваться, полностью растворяясь в ПАр. Эти отличия наглядно демонстрируют влияние аморфного компонента, увеличивающееся по мере уменьшения ММ кристаллизующегося компонента. В блок-сополимерах это влияние выражено в значительно более сильной форме, чем в смесях.

Блок-сополимеры и смеси с ММ ПАр, равной 4800 и 9300, ведут себя аналогично, причем увеличение ММ ПАр приводит к уменьшению скорости кристаллизации как в смесях (рис. 4, *а*), так и в блок-сополимерах (рис. 4, *б*), что по-прежнему связано с возрастанием затруднений для кристаллизации при увеличении содержания аморфного компонента.

Для более детального изучения особенностей кристаллизации ПЭО в смесях и блок-сополимерах был проведен анализ скорости кристаллизации с позиций кинетической теории кристаллизации полимеров [15].

В соответствии с этой теорией кристаллический рост происходит посредством образования на поверхности подложки двумерного зародыша в виде сложенной цепи и последующим прикреплением остальных цепей в соседние с зародышем места вдоль поверхности кристаллита. Скорость кристаллизации в этом случае имеет вид

$$t_{0,5}^{-1}=A\exp\left(-\frac{\Delta F^*}{RT}-\frac{4ib\sigma\sigma_e T_{пл}^\circ}{kH_{пл}\rho_к T\Delta T}\right), \qquad (1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, ΔF^* – свободная энергия активации процесса переноса кристаллизующихся сегментов макромолекулы из расплава на поверхность кристаллита (в нашей работе определялась из соотношения Вильямса – Ланделла – Ферри), R – газовая постоянная, T – абсолютная температура изотермической кристаллизации, $T_{пл}^\circ$ – равновесная температура плавления, $\Delta T=T_{пл}^\circ-T$ – переохлаждение, k – постоянная Больцмана, b – толщина зародыша (параметр кристаллической решетки), $H_{пл}$ – удельная теплота плавления, $\rho_к$ – плотность кристалла, σ – боковая поверхностная свободная энергия кристаллита, σ_e – поверхностная свободная энергия торцевых поверхностей кристаллита; множитель i равен 1 для режима I кристаллизации (однозародышевый режим) и $^1/_2$ для режима II кристаллизации (многозародышевый режим).

Хотя это уравнение выведено для кристаллизации гомополимеров большой ММ, влияние аморфного компонента в бинарных системах можно учесть введением зависимости A и ΔF^* от состава и ММ компонентов, в то время как функциональный вид уравнения для больших ММ кристаллизующегося компонента остается, по-видимому, неизменным. Это дает основание применять его к анализу экспериментальных данных, полученных на бинарных системах, хотя использование этого уравнения для образцов малой ММ все еще проблематично [4, 16].

Анализ экспериментальных данных проводили в координатах $\lg t_{0,5}^{-1}+\Delta F^*/2{,}3RT$ и $T_{пл}^\circ/T\Delta T$ (рис. 5). Характерной особенностью является изменение наклона прямых при определенных степенях переохлаждения. Такой вид зависимостей характерен и для смесей (рис. 5, *а*), и для блок-сополимеров (рис. 5, *б*).

Рассмотрим возможные причины изменения наклона прямых. Образцы с большой ММ ПЭО как в смесях (5 : 340, 5 : 136, 10 : 340, 20 : 340, 10 : 90), так и в блок-сополимерах (5 : 340, 10 : 340) при уменьшении переохлаждения обнаруживают скачкообразное увеличение наклона $b\sim2$ раза (таблица). В смесях изменение наклона происходит в области переохлаждений 16—19 К и наблюдается до содержаний ПАр ~55%, а в блок-сополимерах

в области 18—19 К и наблюдается до ~35%. Для образцов с большим содержанием ПАр, в частности для блок-сополимера 20 : 340, такого переохлаждения достичь не удается.

В области малых переохлаждений энергия активации диффузии от температуры почти не зависит, и, следовательно, изменение наклона в этой области может быть связано только с изменением параметров в последнем слагаемом уравнения (1). Из этих параметров скачкообразно изменяться с температурой могут лишь $\sigma\sigma_e$ и i; $\sigma\sigma_e$ может измениться при уменьшении ΔT вследствие уменьшения количества складок на молекулу [4, 17]. Однако изучение рентгеновского рассеяния образца блок-сополимера 5 : 340 в больших углах [1] показывает, что продольный размер кристаллита остается практически неизменным (при ΔT=16,6 К он равен 17 нм, а при ΔT=50 К равен 16 нм). Постоянство продольного размера кристаллита говорит о том, что изменение наклона не может быть связано с изменением количества складок.

В связи с этим наиболее вероятной причиной скачкообразного уменьшения наклона прямых является переход от однозародышевого режима кристаллизации при малых ΔT к многозародышевому при больших ΔT. Об этом прежде всего свидетельствует тот факт, что, как и предсказывает теория [15], наклоны отличаются в ~2 раза (таблица).

Кроме того, следующий расчет показывает, что при малом переохлаждении возможна кристаллизация в режиме I, а при большом — в II. В соответствии с критерием Лауритцена [15, 18] безразмерный параметр

$$z = \left(\frac{L}{2a}\right)^2 \exp\left(-\frac{K_g T^\circ_{пл}}{iT\Delta T}\right) \quad (i = 1 \text{ для режима I, } i = {}^1/_2 \text{ для режима II}) \tag{2}$$

в режиме I должен быть меньше или равен 0,01, а во втором больше или равен 1. Исходя из этого поперечные размеры кристаллитов, соответствующие режиму I и II, можно рассчитать из измеренных значений наклонов. Такой расчет показывает, что поперечные размеры кристаллитов соответствуют реальным только в том случае, если кристаллизация при малых переохлаждениях идет в режиме I, а при больших — в II (таблица).

Объяснение этому может заключаться в следующем. Режим кристаллизации определяется соотношением скоростей поверхностного зародышеобразования и заполнения подложки в плоскости роста, а также длиной подложки [15, 18]. Если скорость зародышеобразования выше скорости заполнения или длина подложки велика, то полимер кристаллизуется в режиме II. Если в этот полимер добавить полимер, совместимый с кристаллизующимся, то скорость зародышеобразования должна упасть, так как аморфный компонент препятствует кристаллизации. Скорость же заполнения вряд ли существенно изменится, и поэтому можно ожидать, что в бинарных совместимых системах режим I станет реально достижимым. На появление режима I в нашей системе в большой степени влияет также то, что в ней поперечный размер кристаллита (30—80 нм) значительно меньше, чем в гомополимере (10^3 нм). Таким образом, приведенные соображения позволяют считать, что наблюдаемое при увеличении переохлаждения скачкообразное уменьшение наклонов обусловлено переходом от режима I кристаллизации к II. Отметим, что в гомополимере ПЭО такого перехода до сих пор не наблюдалось [4, 17].

С учетом того, что наклон определяется формулой

$$K_g = \frac{i4b\sigma\sigma_e}{kH_{пл}\rho_к}, \tag{3}$$

где i=1 для режима I и i=$^1/_2$ для режима II, были рассчитаны значения $\sigma\sigma_e$ (таблица). При расчетах принимали следующие значения параметров для ПЭО: b=0,465 нм, $H_{пл}$=1,88·10^2 Дж/г, $\rho_к$=1,239 г/см^3. На рис. 6 значения $\sigma\sigma_e$ построены как функция переохлаждения с учетом того, что при малых ΔT кристаллизация идет в режиме I, а при больших — в II.

[1] Малоугловая рентгенограмма не содержит рефлексов, что, скорее всего, связано с отсутствием периодичности в пространственном расположении кристаллитов.

Анализ этих зависимостей позволяет отметить следующее. Все блок-сополимеры обнаруживают скачкообразный рост $\sigma\sigma_e$ при увеличении переохлаждения, связанный с изменением наклона прямых (рис. 5) при больших переохлаждениях. В смесях такой скачок наблюдается только для образца 10 : 90. В остальных смесях переохлаждения, соответствующие переходам, вследствие очень высокой скорости кристаллизации не достигаются. Как отмечалось выше, число складок не зависит от $T_{кр}$. Поэтому нам представляется, что наиболее вероятной причиной существования этого скачка является изменение расстояния между входами цепи в кристалл: при малом переохлаждении образуется структура с небольшим расстоя-

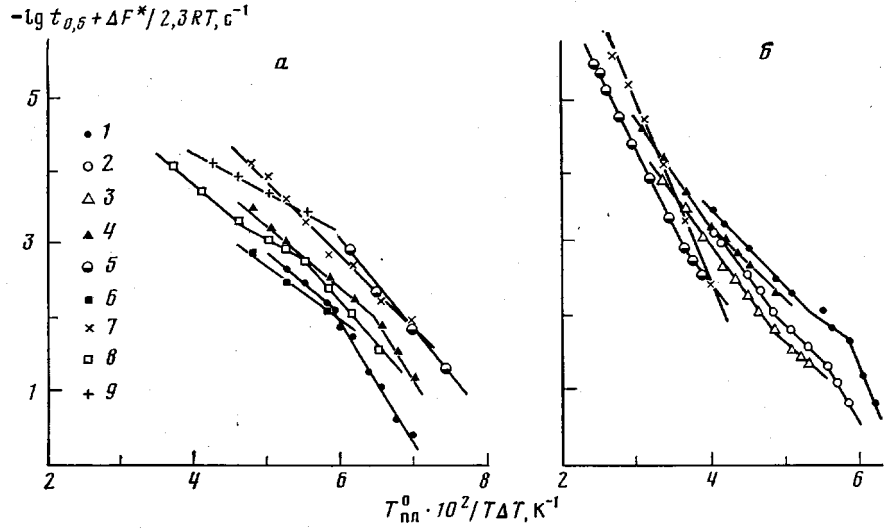

Рис. 5. Зависимости скорости роста от температурного параметра для смесей (*а*) и блок-сополимеров (б) состава: 5 : 340 (*1*), 10 : 340 (*2*), 20 : 340 (*3*), 5 : 136 (*4*), 10 : 136 (*5*), 20 : 136 (*6*), 5 : 90 (*7*), 10 : 90 (*8*) и 5 : 45 (*9*)

нием между входами (рис. 7, *а*), а при большом — с бóльшим расстоянием (рис. 7, *б*).

Этот рисунок построен в масштабе. Продольный размер кристаллита 16,0 нм. Длина цепи ПЭО 0,278·340=94,5 нм. Общая длина закристаллизованных участков на один блок 94,5·0,65=61,4 нм (0,65 – степень кристалличности). Общая длина аморфных участков 94,5–61,4=33,1 нм. Число прохождений одной цепи через кристалл 61,4 : 16,0≅4. Выделены наиболее вероятные конформации блоков ПЭО.

Первая структура обладает меньшим поверхностным натяжением, а вторая — бóльшим [19]. И в том и в другом случае доля цепей с соседними входами, по-видимому, мала, т. е. структура кристаллита ближе к модели занятого коммутатора Флори [20].

С уменьшением ММ ПЭО и увеличением содержания ПАр в блок-сополимерах растет также и величина скачка $\Delta\overline{\sigma\sigma_e}$ (таблица). Это, по-видимому, связано с тем, что возрастающая при этом совместимость все более затрудняет кристаллизацию, приводя к тому, что все бóльшая часть цепи ПЭО исключается из кристаллизации и все большее расстояние образуется между входами цепи в кристалл. При малом переохлаждении все образцы (кроме 10 : 136) имеют примерно одинаковое значение $\overline{\sigma\sigma_e}$ (среднее значение равно 728 мДж^2/м^4), что может быть связано с тем, что существует область длин аморфных участков, в которой при определенных расстояниях между входами σ_e' изменяется мало [19] [2].

[2] Как и в [19], мы полагаем, что $\sigma_e=\sigma_e^0+\sigma_e'$, где σ_e^0 – обычная торцевая поверхностная свободная энергия на границе кристалл – расплав, а σ_e' учитывает энтропийный вклад в σ_e, обусловленный изменением конформаций незакристаллизованных участков цепей, выходящих из кристалла по отношению к конформациям, которые бы они имели, если бы были оторваны от кристалла.

Некоторые кинетические параметры кристаллизации бинарных систем

Соотношение длин компонентов	$T_{кр}^{\circ}$	$\Delta T = T_{пл}^{\circ} - T_{кр}$, К	K_g, К	$\frac{K_{g2}}{K_{g1}}$	L^{I}, нм ($\leqslant$)	L^{II}, нм ($\geqslant$)	Режим кристаллизации	$\sigma\sigma_e$, мДж^2/м^4	$\overline{\sigma\sigma}_e^*$, мДж^2/м^4	$\Delta\overline{\sigma\sigma}_e$, мДж^2/м^4	σ_e, мДж/м^2
					Смеси						
5 : 340	50–52	18–20	92,7	1,88	1,1–1,5	$(1,3–2,3)\,10^4$	II	737,9	716,4	–	66,3
	52–55	15–18	174,6		16,8–40,8	$(3–18)\,10^4$	I	694,9			
5 : 136	43–49	16–22	86,7	1,90	0,8–1,5	$(6,3–64)\,10^4$	II	690,1	673,2	–	62,3
	49–50	15–16	164,9		$(1,8–3)\,10^1$	$(1,5–2,8)\,10^5$	I	656,3			
5 : 90	41–48	15–22	98,0	–	1,0–2,9	$(1–8,9)\,10^2$	II	780,0	780,0	–	72,2
5 : 45	31–37	19–25	54,6	–	0,3–0,4	9,9–19,7	II	434,6	434,6	–	40,2
10 : 340	50–52	18–20	92,7	1,88	1,1–1,5	$(1,3–2,3)\,10^4$	II	737,9	716,4	–	66,3
	52–55	15–18	174,6		16,8–40,8	$(3–18)\,10^4$	I	694,9			
10 : 136	48–51	14–17	131,0	–	5,4–12,2	$(1,6–3)\,10^3$	I	521,4	521,4	–	48,2
10 : 90	34–40	23–29	85,4	2,10	0,5–0,7	$(2,3–5,0)\,10^4$	II	679,8	679,8	215,1	62,9
	40–44	19–23	56,9		0,4–0,5	$(1,3–2,2)\,10^4$	II	452,9	464,7		–
	44–47	16–19	119,7		2,6–4,7	$(7,4–24)\,10^2$	I	476,4			43,0
20 : 340	50–52	18–20	92,7	1,88	1,1–1,5	$(1,3–2,3)\,10^4$	II	737,9	716,4	–	66,3
	52–55	15–18	174,6		16,8–40,8	$(3–18)\,10^4$	I	694,9			
20 : 136	43–47	18–22	76,3	–	0,6–0,9	$(3,8–8,2)\,10^4$	II	607,3	607,3	–	56,2
					Блок-сополимеры						
5 : 340	43–48	22–27	105,0	2,78	0,8–1,2	$(6,3–15)\,10^4$	II	835,8	835,8	47,3	77,4
	48–52	18–22	82,8		0,7–1,1	$(5–12)\,10^4$	II	659,1	788,5		73,0
	52–53	17–18	230,6		79,0–120,0	$(6,7–15)\,10^5$	I	917,8			
5 : 136	29–38	27–36	147,9	–	0,9–1,8	$(9–36)\,10^4$	II	1177,3	1177,3	483,0	109,0
	38–44	21–27	85,9		0,5–0,8	$(3–7)\,10^4$	II	683,8	683,8		63,3
5 : 90	–20–6	57–83	706	1,75	$(2,6–18)\,10^4$	$(7,5–360)\,10^5$	II	5612,7	5612,7	3705,0	520
	6–36	27–57	240		1,2–12,0	$(1,6–150)\,10^2$	II	1908,0	1908,0		177
10:340	43–48	22–27	134,1		1,4–2,5	$(2,0–6,6)\,10^2$	II	1067,4	1067,4	334,4	98,8
	48–51	19–22	98,0		1,0–1,4	$(1,1–2,2)\,10^2$	II	780,1	733,0		
	51–52	18–19	172,3		11,3–14,5	$(1,4–2,3)\,10^4$	I	685,8			67,9
10 : 136	18–35	30–47	203,3		1,2–3,8	$(1,4–16)\,10^2$	II	1618,3	1618,3	502,0	149,8
	35–37	28–30	140,2		1,2–1,4	$(1,6–2)\,10^2$	II	1116,0	1116,0		103,3
20 : 340	37–48	22–33	134,5	–	0,9–2,5	$(8,4–68)\,10^4$	II	1070,6	1070,6	365	99,1
	48–50	20–22	88,7		0,8–1,0	$(7–10)\,10^4$	II	706,1	706,1		65,4

* Поскольку для каждого полимера значения $\sigma\sigma_e$ до изменения наклона и после него немного различаются, в этой колонке приведены средние значения $\overline{\sigma\sigma}_e = [(\sigma\sigma_e)' + (\sigma\sigma_e)'']/2$.

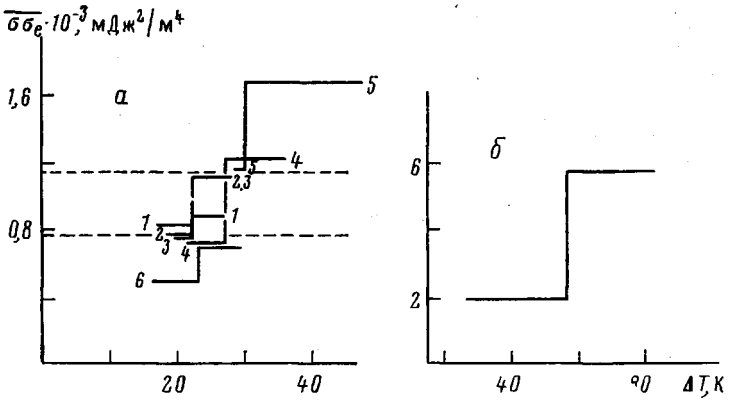

Рис. 6. Зависимости произведения поверхностных энергий $\overline{\sigma\sigma_e}$ от степени переохлаждения для блок-сополимеров (*а*) состава 5 : 340 (*1*), 10 : 340 (*2*), 20 : 340 (*3*), 5 : 136 (*4*), 10 : 136 (*5*), смеси состава 10 : 90 (*б*) и блок-сополимера состава 5 : 90 (*б*). Пунктирной линией выделены два уровня, вблизи которых в пределах экспериментальной погрешности группируются значения $\overline{\sigma\sigma_e}$

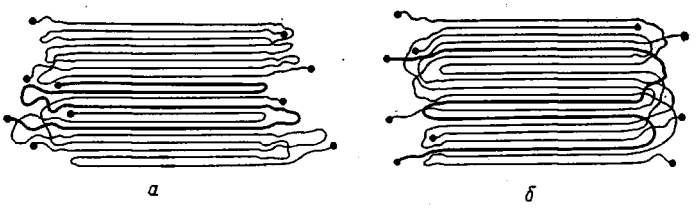

Рис. 7. Модели кристаллитов блок-сополимера 5 : 340 при разных переохлаждениях: 17—21 (*а*) и 22—25 К (*б*)

Наиболее сильное отличие как от гомополимеров, так и от других блок-сополимеров обнаруживает образец блок-сополимера 5 : 90 (рис. 6, *б*). Поэтому он заслуживает отдельного рассмотрения. Высокое значение $\overline{\sigma\sigma_e}$ при малом переохлаждении (σ_e=177 мДж/м²) может быть связано с тем, что незакристаллизованные участки ПЭО (петли и концы) оказываются сильно натянутыми либо из-за большого расстояния между входами в кристалл, либо из-за большого числа топологических зацеплений. Еще в большей степени это относится к значениям при больших переохлаждениях (σ_e=520 мДж/м²). Большие значения $\overline{\sigma\sigma_e}$ являются следствием того, что при малых ММ компонентов (как в образце 5 : 90) возрастает совместимость компонентов, которая затрудняет кристаллизацию. Особенно сильным влияние совместимости становится при больших переохлаждениях, когда кристаллизация протекает достаточно быстро и возникающие напряжения не успевают отрелаксировать.

Согласно оценкам работ [4, 17], для ПЭО σ=10,8 мДж/м². Поделив на эту величину значения $\overline{\sigma\sigma_e}$, получаем значения σ_e (таблица). Величины σ_e для больших ММ в смесях в среднем на 16 мДж/м² превышают значение σ_e в чистом ПЭО со сложенными цепями (45 мДж/м²) [3].

В блок-сополимерах нижний уровень σ_e на 24 мДж/м² выше, чем в гомополимерах. Повышенные значения σ_e в бинарных системах связаны с тем, что в них вклад в σ_e оказывают длинные незакристаллизованные участки цепей, изменяющие свою конформацию при кристаллизации. Более высокие, чем в смесях, значения торцевого поверхностного натяжения

[3] В работе [4] значение σ_e для больших ММ определялось как 22,5 мДж/м². Эта работа была выполнена до того, как появились работы [18, 21], в которых говорилось о возможности кристаллизации в двух режимах. Как показывают расчеты по критерию Лауритцена, кристаллизация в чистом ПЭО идет, по-видимому, в режиме II. Для этого режима приведенное значение нужно умножить на 2, что приводит к σ_e=45 мДж/м².

в блок-сополимерах связаны с наличием в них химических соединений между блоками, вносящих дополнительные энтропийные ограничения.

Таким образом, изучение кинетики кристаллизации смесей и блок-сополимеров ПЭО — ПАр показало, что на кинетику кристаллизации сильное влияние оказывает присутствие аморфного компонента, совместимого с кристаллизующимся, которое возрастает по мере увеличения его содержания. В блок-сополимерах это влияние проявляется сильнее в силу большей совместимости компонентов. В отличие от чистого ПЭО, который в исследуемом интервале, по-видимому, кристаллизуется в режиме II, в бинарных системах наблюдается переход от режима I при высоких температурах к режиму II при низких температурах. Появление этого перехода связано с влиянием аморфного компонента на скорость зародышеобразования и поперечный размер кристаллита. Кроме того, значения $\sigma\sigma_e$ скачкообразно возрастают при увеличении переохлаждения. Существование этого скачка, скорее всего, связано с переходом от кристаллизации с одним расстоянием между входами к кристаллизации с другим расстоянием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Polymer Blends/Eds Newmann S., Paul D. R. v. 1, N. Y.: Acad. Press, 1978, p. 1.
2. *Ношей А., Мак-Грат Дж.* Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 14.
3. *Годовский Ю. К., Шибанов Ю. Д.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 866.
4. *Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбар Н. М.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 813.
5. *Shimura J., Hatakeyama T.* J. Polymer Sci., 1975, v. 13, № 3, p. 653.
6. *Годовский Ю. К., Валецкий П. М., Брауде Л. М., Левин Е. И., Шибанов Ю. Д., Виноградова С. В., Коршак В. В.* Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1149.
7. *Годовский Ю. К., Брауде Л. М., Шибанов Ю. Д., Левин Е. И., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 127.
8. *Zachmann H. G.* Angew. Makromolek. Chem., 1977, № 60/61, S. 249.
9. *Калашникова В. Г.* Особенности структурообразования в кристаллизующихся блок-сополимерах. Серия: Научно-технические прогнозы в области полимеров, М.: НИИТЭХим, 1978.
10. *Seow P. K., Galott Y., Skoulios A.* Makromolek. Chem., 1976, v. 177, № 1, p. 177.
11. *Neidlinger H., Zachmann H. G., Hocker H.* Crystallisation, Melting and Swelling Behavior of Polyethyleneoxide Polystyrene — Polyethyleneoxide Block Copolymers.— Prepr. Papers IUPAC Symp. XXIII, Madrid, 1974, v. 2, p. 686.
12. *Годовский Ю. К.* Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
13. *Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
14. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975, с. 456.
15. *Hoffman J. D., Davis G. T., Lauritzen J. I., Jr.* In: Treatise of Solid State Chemistry. v. 3/Ed. Hanney N. B. N. Y.: Plenum Press, 1976, p. 497.
16. *Point J. J., Kovacs A. J.* Marcomolecules, 1980, v. 13, № 2, p. 399.
17. *Kovacs A. J., Gonthier A.* Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1972, B. 250, № 5, S. 530.
18. *Lauritzen J. I., Jr.* J. Appl. Phys., 1973, v. 44, № 10, p. 4353.
19. *Zachmann H. G.* Pure and Appl. Chem., 1974, v. 38, № 1—2, p. 79.
20. *Flory P. J.* J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 5, p. 2857.
21. *Lauritzen J. I., Jr., Hoffman J. D.* J. Appl. Phys., 1973, v. 44, № 10, p. 4340.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию 9.XII.1980

KINETICS OF CRYSTALLIZATION OF MIXTURES AND POLYBLOCK BLOCK COPOLYMERS OF POLYETHYLENE OXIDE AND POLYARYLATE

Godovskii Yu. K., Shibanov Yu. D.

Summary

The kinetics of crystallization in binary systems with compatible components one of which is amorphous has been studied by calorimetric method for mixtures and block copolymers of PEO and polyarylate. The presence of amorphous component affects essentially the kinetics of crystallization. In block copolymers this effect is more pronounced than in mixtures as a result of higher compatibility of components. In binary systems unlike pure PEO the change of the regime of crystallization is observed due to the influence of amorphous component on the rate of nucleation and on the cross-section dimensions of the crystallite. When supercooled the sharp increase of the surface free energy is observed related apparently with increasing of the stress of non-crystallized parts of chains under high degrees of supercooling.