

ловиях, экстраполяция по уравнению Штокмайера — Фиксмана)¹. Относительно высокое значение соответствующего параметра у ИПФБ обусловлено, по-видимому, затрудненным вращением звеньев из-за наличия объемного заместителя и, как следствие, большей вытянутостью макромолекул. Значительный вклад в увеличение невозмущенных размеров ИПФБ вносит также стереорегулярная микроструктура. Молекулярные параметры изотактических цепей могут превышать размеры атактических аналогов на 15–20% [1], что связано, в частности, с сохранением спирализации изотактических макромолекул в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 147, 245.
2. Cowie J. Polymer, 1966, v. 7, № 10, p. 487.
3. Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е. Ж. техн. физики, 1959, т. 29, № 9, с. 1117.
4. Шаговская Л. И., Титова Н. П., Краева Л. В. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 8, с. 620.
5. Эскин В. Е., Магарик С. Я., Григорьев А. И., Некрасова Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1037.
6. Мардыкин В. П., Антипова А. М. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977, вып. 6, с. 86.
7. Топчиеv A. B., Черный Г. И., Андронов В. Н. Докл. АН СССР, 1962, т. 146, № 4, с. 833.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, т. 271, 272, 285, 286.
9. Lin F. C., Stivala S. S., Biesenberger J. A. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 11, p. 3465.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
27.VII.1982

УДК 541.64:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТА В РАСТВОРАХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ РЕОЛОГИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

**Коган Е. Г., Волохина А. В., Платонов В. А.,
Куличихин В. Г., Папков С. П.**

Проведенные ранее исследования растворов жесткоцепных полимеров, таких как поли-*n*-бензамид (ПБА) и поли-*n*-фенилентерефталамид (ПФТА) в серной кислоте [1–3], выявили возможность образования этими полимерами с растворителем при определенных температурах и концентрациях аддитивных соединений — кристаллосольватов, выделяемых в виде твердой фазы. Возникновение их обусловлено наличием достаточно прочных энергетических связей между амидными группами полимера и молекулами H₂SO₄. Так как фазовые превращения протекают во времени, то при быстром охлаждении растворов до температур, лежащих под кривой ликвидуса, возможно в течение некоторого времени существование их в переохлажденном состоянии.

В данной работе изучали кинетику формирования твердой фазы кристаллосольвата в переохлажденных растворах сополимера на основе

¹ В цитированной работе ошибочно указано 10⁻¹⁰ вместо 10⁻⁸.

n-фенилендиамина в концентрированной H_2SO_4 . Для изучения процесса кристаллизации был выбран вискозиметрический метод, позволяющий следить за интегральным эффектом фазового перехода. При изотермическом течении переохлажденного раствора до появления новой фазы вязкость должна быть постоянной. Появление твердой фазы приводит к повышению вязкости системы. Количественной оценкой момента начала кристаллизации может служить длительность индукционного периода t_0 , т. е. времени до начала образования твердой фазы в переохлажденном растворе. В качестве критерия скорости кристаллизации может быть выбрана величина, характеризующая темп изменения вязкости во времени, т. е. $\Delta\eta/\Delta t$.

Методика проведения эксперимента состояла в следующем. Кристаллизующийся раствор помещали в рабочий узел «цилиндр – цилиндр» ротационного вискозиметра «Реостест» и выдерживали в течение 40 мин при 80° (выше температуры плавления кристаллосольватов), с тем, чтобы нивелировать в опыте термическую предысторию образца. Затем раствор охлаждали со скоростью 2 град/мин до температуры опыта. При этой температуре вели наблюдение за процессом кристаллизации путем регистрации изменения вязкости. Эксперименты проводили при 40 , 45 и 50° , что в соответствии с диаграммой состояния для системы на основе ПФТА отвечает состоянию раствора, находящегося под кривой ликвидуса, и при 55° , что отвечает равновесию жидкый кристалл – кристаллосольват [4].

На рис. 1 показана кинетика изменения вязкости при различных температурах и скорости сдвига $\dot{\gamma}=0,9 \text{ c}^{-1}$. Снижение температуры эксперимента, т. е. увеличение степени переохлаждения раствора, ведет к сокращению индукционного периода кристаллизации и даже к полному его исчезновению при 40° . Поведение раствора при 55° отличается принципиально: при этой температуре продолжительность достижения равновесного состояния и начало существенного изменения вязкости превосходят продолжительность эксперимента.

Выбор скорости $0,9 \text{ c}^{-1}$ объясняется следующими причинами. Кривые течения анизотропных растворов ПБА и ПФТА имеют три характерных участка, отличающихся различными механизмами течения [5]. При малых скоростях существует предел текучести и прилегающая к нему область ориентационного снижения вязкости; при средних значениях $\dot{\gamma}$ реализуется так называемая «квазиньютоновская» вязкость, отвечающая агрегатному течению с высокой степенью молекулярной ориентации, и, наконец, при больших $\dot{\gamma}$ вязкость снижается с ростом скорости, что может быть связано с фрагментацией жидкого кристалла. Область квазиньютоновского течения для данного образца простирается от 10^{-1} до 10 c^{-1} , поэтому участки зависимостей $\eta(t)$ на рис. 1 до начала кристал-

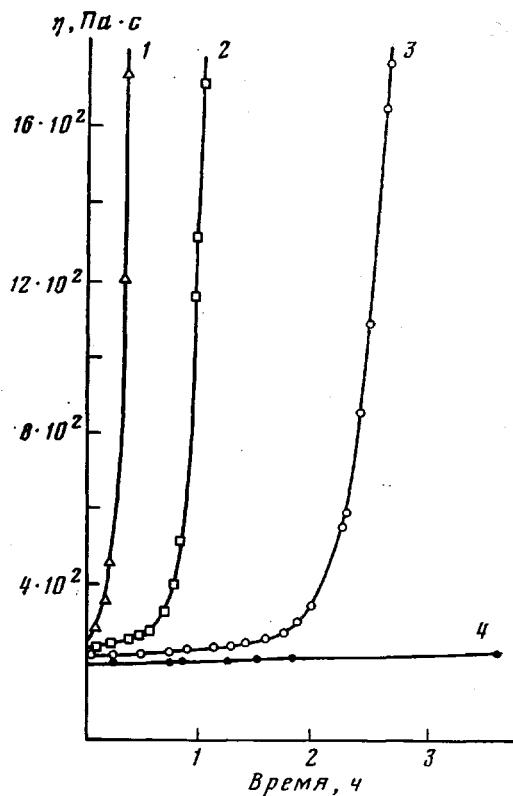


Рис. 1. Кинетика изменения вязкости во времени при температуре кристаллизации 40 (1), 45 (2), 50 (3) и 55° (4)

лизации соответствуют именно этой области течения, обычно используемой в сопоставительных целях (для построения концентрационных и температурных зависимостей вязкости).

Вопрос о влиянии скорости деформации на кинетику кристаллизации обсуждался в литературе в основном для гибкоцепных полимеров. В частности, было показано [6], что при деформировании таких систем уменьшается конформационная энтропия кристаллизующегося полимера, что ведет к повышению равновесной температуры фазового перехода. Можно

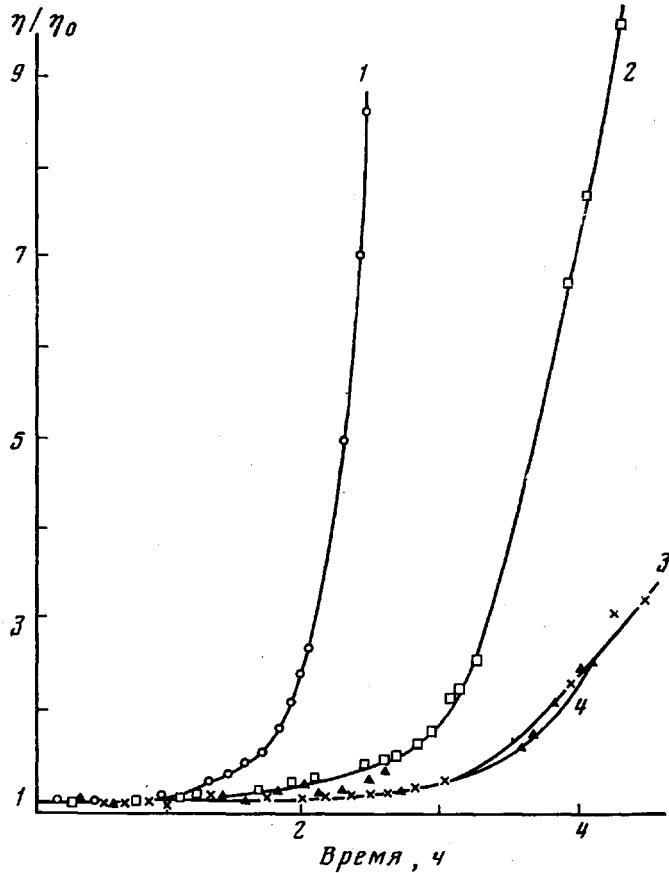


Рис. 2. Кинетика изменения вязкости во времени при 50° и скорости сдвига $0,9$ (1), $1,5$ (2), $2,7$ (3) и $8,1$ (4) с^{-1}

считать, что приложение механического поля к гибкоцепному полимеру действует аналогично увеличению его степени переохлаждения, а следовательно, приводит к ускорению кристаллизации.

Таким образом, для растворов и расплавов гибкоцепных полимеров скорость кристаллизации должна возрастать с увеличением скорости деформирования. Однако приведенные в литературе экспериментальные данные (например, для растворов и расплавов поликапроамида [7]) показывают, что зависимость индукционного периода t_0 от скорости сдвига проходит через минимум. При небольших скоростях сдвига t_0 падает, а следовательно, и скорость нуклеации растет с увеличением скорости сдвига, тогда как при высоких $\dot{\gamma}$ скорость кристаллизации уменьшается. По-видимому, в общем случае наложение механического поля на кристаллизующийся полимер приводит к конкуренции двух процессов [8]: с одной стороны, повышение ориентации способствует кристаллизации, с другой — разрушение первичных зародышей и уменьшение скорости и вероятности

их роста из-за сокращения длительности контакта макромолекул с ранее образовавшимися зародышами препятствует кристаллизации. Опыт показывает, что для гибкоцепных полимеров при малых $\dot{\gamma}$ превалирует процесс ориентации, а при больших — дезагрегации, в результате чего t_0 в общем случае проходит через минимум.

Для жесткоцепных полимеров уменьшение энтропии за счет ориентации под влиянием деформирования невелико. Поэтому преобладает фактор разрушения зародышей кристаллизации под воздействием скорости сдвига. Кривые нарастания вязкости во времени при разных скоростях деформа-

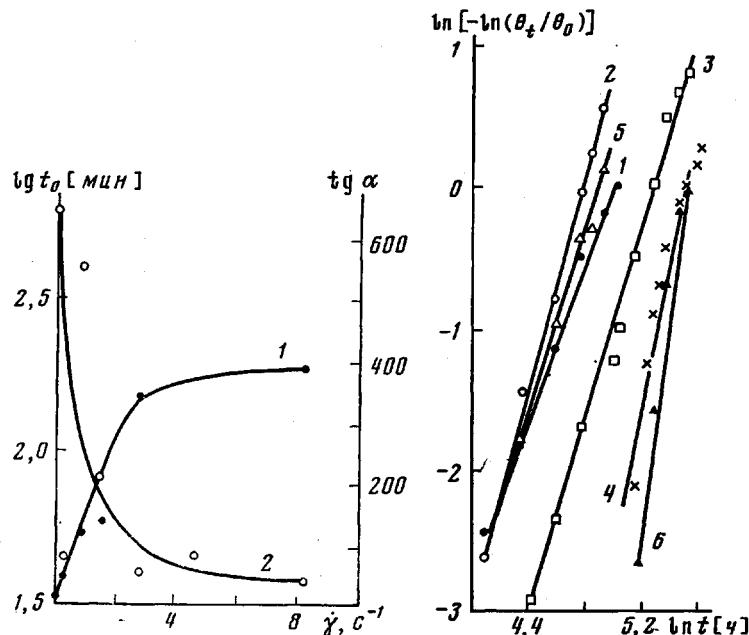


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость индукционного периода кристаллизации (1) и величины $\operatorname{tg} \alpha$ (2) от скорости сдвига

Рис. 4. Изменение вязкости во времени в координатах уравнения Аврами при 50° и при скоростях деформации $0,3$ (1), $0,9$ (2), $1,5$ (3), $2,7$ (4), $4,5$ (5) и $8,1 \text{ c}^{-1}$ (6)

ции приведены на рис. 2. На графике текущие значения вязкости нормировали по η_0 — начальной вязкости переохлажденного раствора. Как видно из рисунка, условия деформирования оказывают существенное влияние на кинетику кристаллизации.

Более наглядно это представлено на рис. 3, на котором приведены зависимости индукционного периода и тангенса угла наклона, рассчитанного для прямолинейного участка зависимости $\eta(t)$, от скорости сдвига. Обе зависимости имеют монотонный характер: увеличение скорости сдвига ведет к возрастанию индукционного периода и снижению скорости кристаллизации, а при $\dot{\gamma}$ выше $3-4 \text{ c}^{-1}$ зависимость указанных характеристик процесса от скорости сдвига становится менее значительной. По-видимому, для жесткоцепных полимеров медленное деформирование ухудшает условия кристаллизации, сокращая время контакта соответствующих участков сольватированных макромолекул. Поскольку макромолекулы являются настолько жесткими, что их деформации в поле сдвига не происходит, фактор снижения продолжительности контакта остается основным, снижающим скорость кристаллизации.

Для описания кинетики кристаллизации достаточно часто используется уравнение Аврами, причем в качестве характеристики степени кристаллич-

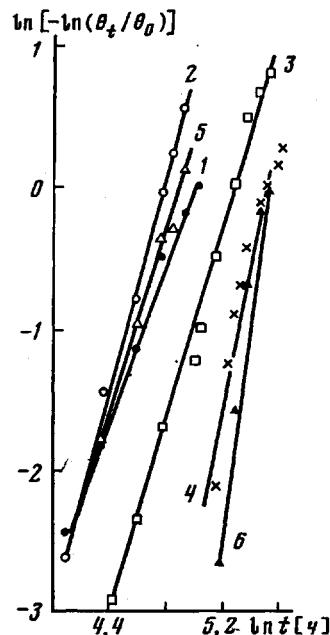


Рис. 4

ности могут быть приняты и реологические показатели [9]. В данной работе мы сделали попытку использования модифицированного уравнения Аврами в виде

$$\frac{\theta_t}{\theta_0} = e^{-kt^n},$$

где θ_0 и θ_t — текучести в начальный момент времени и в момент времени t ; k и n — постоянные. Приближенно можно принять, что отношение θ_t/θ_0 отражает изменение содержания незакристаллизованного раствора. Зависимости $\ln \left[-\ln \left(\frac{\theta_t}{\theta_0} \right) \right]$ от $\ln t$ для различных скоростей деформации оказались практически линейными (рис. 4). Рассчитанные из графиков значения n в большинстве случаев оказались равными 3–4. Если придать n , как и в случае низкомолекулярных веществ, смысл характеристики формы зародыша кристаллизации, то можно считать, что она не зависит от скорости деформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бандурян С. И., Иовлева М. М., Иванова Н. А., Ханин З. С., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2300.
2. Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2163.
3. Папков С. П., Иовлева М. М., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Андреева И. Н., Калмыкова В. Д., Волохина А. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 656.
4. Куличихина Т. А., Платонов В. А., Васильева Н. В., Коган Е. Г., Куличихин В. Г., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 964.
5. Куличихин В. Г., Васильева Н. В., Серова Л. Д., Платонов В. А., Милькова Л. П., Андреева И. Н., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 590.
6. Kobayashi K., Nagasawa T. J. Macromolec. Sci. B, 1970, v. 4, № 2, p. 331.
7. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 9, с. 701.
8. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А. Я.. Папкова С. П. М.: Химия, 1980, с. 124.
9. Малкин А. Я., Браверман Л. П., Плотникова Е. П., Куличихин В. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2596.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
3.VIII.1982

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ОБЛАСТЕЙ В ЧАСТИЧНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОЛИГОЭФИРАХ

Чирко Е. П., Маклаков А. И.

В работах [1–3] было показано, что в частично-кристаллических олигоэфирах наряду с аморфными и кристаллическими областями существуют области с промежуточной упорядоченностью. Было установлено [4], что их существование определяется достаточно широким ММР изученных образцов. Цель данной работы — выяснение структуры промежуточных областей в частично-кристаллических олигоэфирах.

Исследовали узкие фракции олигоэтиленгликоля (ОЭГ) с $M_n=600-4000$, температурами плавления $T_{пл}$ от 299 до 331 К и ММР, характеризуемым отношением $M_w/M_n \approx 1,02-1,04$ [5], олигобутиленгликольадипинат (ОБГА) с $M_n=1700$, $T_{пл}=325$ К и $M_w/M_n \approx 1,6$ [6] и образец ОЭГ с искусственно созданным ММР (ОЭГ-М), представляющий собой механическую смесь узких фракций ОЭГ, весовая доля каждой из которых следующая: 600 – 0,09; 1000 – 0,13; 1500 – 0,17; 2000 – 0,18; 3000 – 0,26; 4000 – 0,17. Состав этого образца подбирали таким образом, чтобы ширина ММР была по возможности близка к ширине ММР в ОБГА. Образец ОЭГ-М имел следующие характеристики: $M_n=1640$, $M_w/M_n=1,42$.