

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: $M_n=1640$, $M_w/M_n=1,42$.

Исследовали рентгенограммы образцов, полученные методом дифракции рентгеноносных лучей под малыми углами на установке КРМ-1 с медным излучением и никелевым фильтром. Все эксперименты проводили при комнатной температуре. Перед измерениями образцы плавили при 353 К в течение 15 мин, затем в течение 1 ч кристаллизовали при комнатной температуре.

Определение температур плавления проводили методом ДТА.

На рентгенограммах образцов, кроме ОЭГ-М, наблюдается один рефлекс. На рис. 1 представлена молекулярно-массовая зависимость большого периода d , вычисленного по уравнению Брэгга из дифрактограмм, и длины a молекул ОЭГ, обладающих в кристаллическом состоянии спиральной

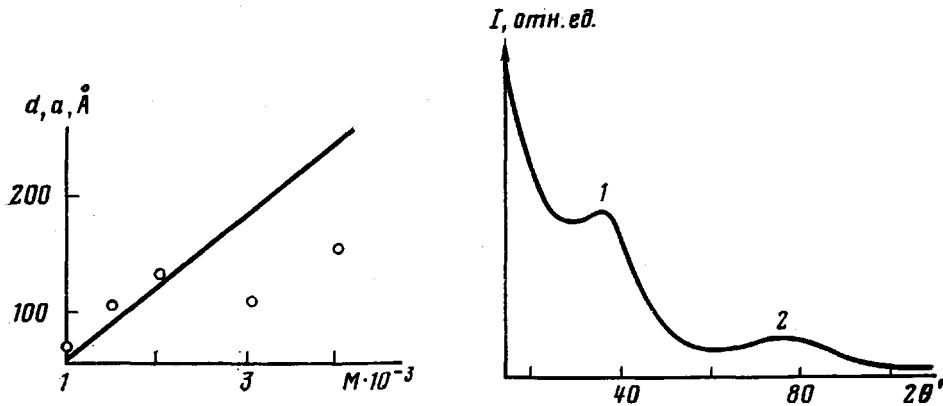


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость длины молекулы a (сплошная линия) и большого периода d (точки) от ММ закристаллизованных фракций ОЭГ

Рис. 2. Малоугловая рентгенограмма образца ОЭГ-М

конформацией типа 7/2, которая определяется выражением

$$a = \frac{cM_n}{nM_0}, \quad (1)$$

где c — период идентичности кристаллической решетки ОЭГ вдоль оси спирали, равный 19,3 Å; n — число мономерных звеньев в периоде идентичности c , равное 7 [7]; M_0 — молекулярная масса мономерного звена. Из рисунка видно, что для образцов с ММ до 2000 большой период близок к длине молекул, что позволяет утверждать, что ламелярные кристаллиты образованы вытянутыми молекулами. В образцах ОЭГ с $M=3000$ и 4000 большой период в ~ 2 раза меньше длины молекул. Как известно [8], именно начиная с этих ММ при кристаллизации при комнатной температуре происходит образование ламелярных кристаллитов из сложенных молекул. При этом концы молекул находятся на поверхности кристаллитов [9]. Для образца ОБГА также получено, что кристаллизация в нем происходит с образованием ламелярных кристаллитов из вытянутых молекул.

Известно [10], что величина большого периода в частично-кристаллических полимерах включает в себя как размеры собственно кристаллитов, так и размеры аморфных прослоек между ними. Для определения размеров кристаллитов были использованы градуировочные графики, построенные на основе теории Цванкина — Буханана [10]. Входными данными в эти графики служили положение рефлексов и их полуширина на полувысоте. При этом определяли следующие параметры: большой период d , толщину ламелярных кристаллитов l и «линейную» степень кристалличности $k=l/d$.

Из полученных результатов видно (таблица), что в образцах ОЭГ с $M=1000, 1500$ и 2000 и узким ММР толщина ламелей практически совпа-

дает с длиной молекул, вычисленной по формуле (1), а степень кристалличности k хорошо согласуется со степенью кристалличности, полученной другими методами [4]. Другими словами, отсутствие в этих образцах промежуточных областей [4] указывает на существование кристаллитов с совершенными торцевыми поверхностями.

Для образца ОБГА установлено (таблица), что, кристаллизуясь вытянутыми молекулами, он образует ламели, толщина которых меньше длины молекул, их образовавших, а степень кристалличности меньше, чем в ОЭГ, что согласуется с лит. данными [11]. Можно предположить, что в образце с достаточно широким ММР при кристаллизации образуются кристаллиты с несовершенными торцевыми поверхностями за счет не вошедших в кристаллическую решетку концов молекул. Это, по-видимому, и проявляется

**Результаты изучения малоуглового рентгеновского рассеяния
в частично-кристаллических олигоэфирах**

Образец	M	Большой период d , Å	Толщина ламели l , Å	Степень кристалличности k	a , Å (по уравнению (1))
ОЭГ	1000	70	67	0,96	63
ОЭГ	1500	104	99	0,95	94
ОЭГ	2000	130	124	0,95	126
ОЭГ	3000	105	99	0,94	188
ОЭГ	4000	156	143	0,93	252
ОБГА	1700	123	102	0,82	116
ОЭГ-М	1640	159 *	127 *	0,80 *	146 *
		70 **	63 **	0,90 **	52 **

* Определены по рефлексу 1.

** Определены по рефлексу 2 (см. рис. 2)

существованием в ОБГА промежуточных областей, наблюдаемых методом ЯМР [4]. Для подтверждения этого предположения исследовали образец ОЭГ-М с искусственно созданным ММР. На малоугловой рентгенограмме этого образца наблюдали два рефлекса (рис. 2). Возможны две причины, объясняющие этот факт: либо это рефлексы первого и второго порядка от однотипной периодичности, либо в образце существуют кристаллиты двух размеров. В пользу второго свидетельствует тот факт, что на термограмме плавления образца ОЭГ-М наблюдаются два пика при 303 и 325 К, обусловленные, видимо, плавлением двух видов кристаллитов. Из сравнения температур плавления фракций ОЭГ и образца ОЭГ-М можно предположить, что пик при 303 К обусловлен плавлением кристаллитов, образованных совместно молекулами с $M=600$ и 1000, а другой пик — плавлением кристаллитов из остальных молекул. Это же подтверждается тем, что при 310 К на рентгенограмме образца ОЭГ-М наблюдается только первый рефлекс от кристаллитов с более высокой $T_{\text{пл}}$.

Эти доводы позволяют утверждать, что при кристаллизации ОЭГ-М происходит частичное разделение молекул по ММ. При этом образуются кристаллиты двух видов. Первые из них, с более высокой $T_{\text{пл}}$, образованы из молекул с $M > 1000$, вторые — из молекул с $M \leq 1000$. С учетом этого, из знания состава образца ОЭГ-М были вычислены средние размеры молекул, образовавших каждый из этих видов, а также определены интересующие нас параметры для кристаллитов обоих видов (таблица). Видно, что, как и для ОБГА, толщина кристаллитов, образованных молекулами более высокомолекулярных фракций ОЭГ, заметно меньше средней длины образовавших их молекул. Соответственно уменьшилась и степень кристалличности, что отмечалось в работе [4].

Таким образом, наличие в кристаллизующихся олигоэфирах достаточно широкого ММР приводит к тому, что при кристаллизации образуются ламellarные кристаллиты, толщина которых меньше средней длины образо-

вавших молекул. Поскольку в подобного рода кристаллитах, образованных короткими вытянутыми молекулами, концы молекул находятся на их поверхностях [8, 9], следует предположить, что в этом случае торцевые поверхности будут представлять собой разупорядоченные слои из выступающих из кристаллитов концов молекул разной длины. В то же время в образцах с очень узким ММР, где толщина ламелей практически совпадает с длиной молекул, торцевые поверхности будут достаточно совершенными. Этот вывод подтверждается различиями в значениях удельной поверхностной свободной энергии σ_e кристаллитов образцов ОЭГ-М и ОЭГ с $M=1500$, вычисленных с помощью выражения [12]

$$\sigma_e = \frac{\Delta H l (T_{пл}^0 - T_{пл})}{2T_{пл}^0},$$

где $T_{пл}^0$ и $T_{пл}$ – равновесная температура плавления ПЭГ и температура плавления образца; ΔH – удельная теплота плавления ПЭГ; l – толщина кристаллитов, получаемая методом малоугловой рентгенографии. При расчете использованы следующие значения параметров: $\Delta H=2,1 \cdot 10^8$ Дж/м³; $T_{пл}^0=341,5$ К [13]. Для кристаллитов образца ОЭГ с $M=1500$ и кристаллитов из молекул более высокомолекулярных фракций образца ОЭГ-М были получены $\sigma_e=5,9 \cdot 10^{-2}$ и $6,5 \cdot 10^{-2}$ Дж/м² соответственно, что позволяет утверждать, что в образце ОЭГ-М кристаллиты обладают более разупорядоченной поверхностью.

Таким образом, промежуточные по упорядоченности области, наблюдаемые методом ЯМР в частично-кристаллических олигоэфирах с достаточно широким ММР, представляют собой разупорядоченные поверхностные слои ламелярных кристаллитов. Они образованы концами молекул, выступающими из кристаллитов за счет того, что длина этих молекул превышает среднюю, определяющую толщину кристаллитов.

Авторы выражают благодарность В. С. Смирнову за помощь и полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов В. С., Куренев В. В. Точные науки. Физика: Сб. аспирантских работ. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1974, с. 145.
- Смирнов В. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1977. 16 с.
- Минкин В. С., Ястребов В. Н., Мухутдинов А. А., Кирпичников П. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 2, с. 101.
- Чирко Е. П., Смирнов В. С., Маклаков А. И. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 7, с. 521.
- Гурылева А. А., Тейтельбаум Б. Я., Архиреева Р. П., Гусев В. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 117.
- Синтетический каучук / Под ред. Гармонова И. В. Л.: Химия, 1976, с. 525.
- Tadokoro H., Chatani Y., Yoshihara I., Tahara S., Murahashi S. Makromolek. Chem., 1964, v. 73, № 1, p. 109.
- Arlie J. P., Spegt P. A., Skoulios A. E. Makromolek. Chem., 1966, v. 99, № 2, p. 160.
- Arlie J. P., Spegt P. A., Skoulios A. E. Makromolek. Chem., 1967, v. 104, № 2, p. 212.
- Buchanan D. R. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 4, p. 645.
- Яграфов М. Ш. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2148.
- Spegt P. A., Terrise J., Gilg B., Skoulios A. Makromolek. Chem., 1967, v. 107, № 1, p. 29.
- Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбар Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 813.

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

Поступила в редакцию
10.VIII.1982

Казанский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
синтетического каучука им. С. В. Лебедева