

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА С ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДОМ

Филиппов А. В., Смирнов В. С., Гиматдинов Р. С.,
Шибанов Ю. Д.

Известно, что в зависимости от ММ и температуры полимеры образуют кристаллиты из выпрямленных (КВЦ) или регулярно сложенных (КСЦ) цепей [1], причем та или иная структура образуется и развивается на всем протяжении фазового перехода. Нами обнаружен переход от КСЦ к КВЦ в процессе изотермической кристаллизации ПЭО в присутствии полипропиленоксида (ППО).

Исследовали процесс кристаллизации ПЭО с $M=2 \cdot 10^3$, $4 \cdot 10^3$ и $2 \cdot 10^4$ в присутствии атактического ППО с $M=425$. Компоненты смеси совместимы в расплаве при всех изученных концентрациях ПЭО от 30 до 90 вес.%. Расплавы смесей гомогенизировались при 80° в течение 2 ч при помешивании. Изотермическую кристаллизацию проводили непосредственно в датчике ЯМР-релаксометра или в малоугловой камере КРМ-1 при заданной температуре T_k . Диапазон переохлаждений относительно температур плавления смесей составлял $10\text{--}16^\circ$. При кристаллизации в датчике ЯМР-релаксометра измеряли динамическую степень кристалличности P_c в зависимости от продолжительности кристаллизации. P_c определяли как отношение компонент спада свободной индукции [2]. Малоугловые рентгенограммы снимали на установке КРМ-1 (излучение $\text{Cu}K_\alpha$). Коррекция рентгенограмм включала в себя устранение фона, диффузного рассеяния и поглощения.

На рис. 1 представлены типичные зависимости P_c от продолжительности кристаллизации t_k смесей, содержащих 70% ПЭО с $M=4 \cdot 10^3$ при $T_k=42$, 44 и 47° . Из приведенных зависимостей видно, что при $T_k=42^\circ$ (кривая 1) изотерма кристаллизации типична для гомополимеров. Подобные изотермы были получены для чистого ПЭО различными методами [1], в том числе и одним из авторов работы [3]. Подобную форму имели изотермы кристаллизации смесей, содержащих ПЭО с $M=2 \cdot 10^3$ и $2 \cdot 10^4$ при всех изученных концентрациях и температурах. На двух других изотермах до $t_k=200\text{--}300$ мин происходит типичное для таких случаев монотонное увеличение P_c , а затем наступает вторая стадия, которая характеризуется большей скоростью кристаллизации вплоть до ее завершения при $t_k=350\text{--}400$ мин.

С учетом известных особенностей [1] кристаллизации чистого ПЭО, который в зависимости от T_k и ММ может образовывать КВЦ или КСЦ, предположили, что наблюдаемая двустадийность кристаллизации может быть обусловлена переходом от образования одного вида кристаллов к другому. Для подтверждения этой точки зрения были сняты малоугловые рентгенограммы в процессе изотермической кристаллизации при $T_k=47^\circ$, осуществляющейся непосредственно в малоугловой камере. На рис. 2 представлены малоугловые рентгенограммы с того же образца, изотерма кристаллизации которого приведена на рис. 1 (кривая 3). Запись рентгенограммы 1 начиналась при $t_k=250$ мин и продолжалась в течение 40 мин, что, судя по кривой 3 на рис. 1, соответствовало времени, непосредственно предшествовавшему началу второй стадии кристаллизации. Начало записи рентгенограммы 2 (рис. 2) соответствует $t_k=400$ мин, т. е. завершению кристаллизации. На приведенных рентгенограммах видны два малоугловых рефлекса при $2\theta=20'$ и $40'$, что соответствует наличию больших периодов 260 и 130 Å. Сравнивая значения больших периодов с контурной линией макромолекул 253 Å [1], можно утверждать, что наличие двух малоугловых рефлексов соответствует образованию КВЦ и КСЦ. Относительная интенсивность рефлексов указывает на то, что на второй стадии кристаллизации образуются главным образом КВЦ.

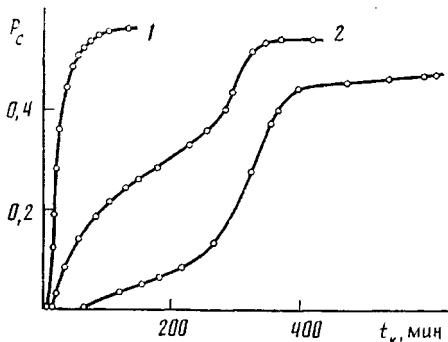


Рис. 1

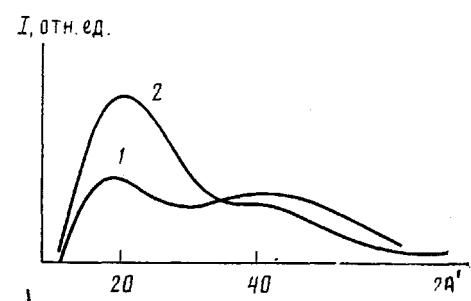


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы кристаллизации смеси, содержащей 70% ПЭО с $M=4 \cdot 10^3$ и 30% ППО с $M=425$, при 42 (1), 44 (2) и 47° (3)

Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы смеси, содержащей 70% ПЭО с $M=4 \cdot 10^3$ и 30% ППО с $M=425$, при изотермической кристаллизации при 47° через 250–300 (1) и 400 мин после начала кристаллизации (2)

Эти выводы косвенно подтверждаются рассмотрением выражения для скорости роста кристаллических структур при малых степенях переохлаждения [4]

$$G \sim \exp \left(-\frac{4bi\sigma\sigma_l T_{\text{пл}}}{kHT_k \Delta T} \right),$$

где b — параметр кристаллической решетки; σ и σ_l — боковая и торцевая поверхностные энергии кристаллита; H — энтальпия плавления; $T_{\text{пл}}$ — равновесная температура плавления смеси; $\Delta T = T_{\text{пл}} - T_k$ — переохлаждение; i — константа, соответствующая режиму кристаллизации; k — постоянная Больцмана.

Из данного соотношения следует, что увеличение скорости роста в ходе кристаллизации может быть обусловлено уменьшением произведения $\sigma\sigma_l$ при уменьшении ΔT . Последнее связано со снижением концентрации кристаллизующегося компонента в незакристаллизованных областях и составляет $\sim 5^\circ$ для образца с начальной концентрацией ПЭО 70%. Согласно данным работы [1], при переходе от КСЦ к КВЦ произведение $\sigma\sigma_l$ уменьшается почти в 6 раз, что может существенно увеличить скорость кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

- Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбар Н. М. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 813.
- Смирнов В. С., Маклаков А. И., Чирко Е. П., Голикова Ф. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 317.
- Гиматдинов Р. С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань: Казан. гос. ун-т, 1984.
- Hoffman J. D., Davis G. T., Lauritzen J. J. jr. // Treatise of Solid State Chemistry. V. 3/Ed. by Hahnay N. B. N. Y., 1976. P. 497.

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

Поступила в редакцию
11.III.1988