

Приводимые данные показывают, что введение звеньев I–III, жесткость которых сопоставима с жесткостью молекул ПФТА, не приводит к значительному изменению прочности и модуля упругости. Но при этом наблюдается положительное изменение других свойств, например повышение изгибоустойчивости в 3–5 раз. Заметное изменение прочности и особенно модуля упругости происходит при введении звеньев IV–VI. Что касается сополиамида с диамином IV, то резерв повышения прочности волокна на его основе связан с увеличением ММ исходного полимера. Увеличение значений модуля упругости при введении звеньев IV–VI объясняется, по-видимому, возрастанием жесткости макромолекулярных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 3767756 США. 1973.
2. Пат. 3869429 США. 1975.
3. Заявка Франции 2277869. 1976.
4. Заявка ФРГ 2723867. 1978.
5. Иванов В. М., Савинов В. М., Соколов Л. Б., Васильев Б. В., Жегалова Н. Н., Тында Л. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 9. С. 679.
6. Пат. 3861849 США. 1972.
7. Щельцын В. К., Масленникова Т. А., Волкова В. А. // Основной органический синтез и нефтехимия. Вып. 17. Ярославль, 1982. С. 43.
8. Preston J., De Winter W. F., Hofferbert W. L. // J. Heterocycl. Chem. 1969. V. 6. № 1. Р. 119.
9. Osman A. M., Mohamed S. A. // UAR J. Chem. 1971. V. 14. № 5. Р. 475.
10. Мигачев Г. И., Терентьев А. М., Кошель Г. М. Полиамидные конструкционные материалы. М., 1986. С. 72.
11. Иовлева М. М., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 233.
12. Волохина А. В., Куличихина Т. А., Кофанова Г. А., Тиканова Л. Я., Калмыкова В. Д., Корецкая А. И., Кудрявцев Г. И. // Хим. волокна. 1983. № 3. С. 19.
13. Metzger-Cotts P., Berry G. C. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 8. Р. 1255.
14. Lee C. C., Chu S.-G., Berry G. C. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 8. Р. 1573.
15. Михайлова Н. А., Цветков В. Н., Новаковский В. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 10. С. 770.
16. Погодина Н. В., Богатова И. Н., Тиканова Л. Я., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2368.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
9.IX.1988

УДК 541.(24+64):536.7:532.78

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ТЕРМОДИНАМИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Мартынов М. А.,
Френкель С. Я.

В работах [1–3] показано, что при рассмотрении термодинамики зародышеобразования в полимерах необходимо учитывать изменение конформационной энтропии $\sum_i \Delta S_i$ аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом. В связи с этим выражение для термодинамического потенциала Δg образования кристаллического зародыша в полимере запишем в виде [3]

$$\Delta g = 2\sigma_T S + c\sigma_6 \sqrt{Sl} - \Delta h(1 - T/T_{\text{пп}}^0) Sl + T \sum_i \Delta S_i, \quad (1)$$

где σ_t , σ_b – удельные торцевая и боковая поверхностные энергии; S , l – площадь поперечного сечения и толщина зародыша; Δh , $T_{пл}^0$ – удельная энталпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла; c – константа, определяемая формой кристаллита.

В работе [3] получено выражение

$$\sum_i \Delta S_i = \frac{3k\text{ev}Sl}{2a(L-l)}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; a – эффективная площадь поперечного сечения сегмента; ε – относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом; $v=1+l^*/l_e$ (l^* – критический размер зародыша; l_e – среднее расстояние между физическими сшивками в расплаве); L – размер «микрообласти» вдоль оси цепи (микрообластью мы называем область, включающую в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную область). Легко видеть, что в конечном закристаллизованном образце L соответствует большому периоду, наблюдаемому методом малоуглового рентгеновского рассеяния. В выражении (2) мы не учли эффекты, связанные с конечной длиной макромолекулы в расплаве. Заметим, что когда размер микрообласти L сравнивается с размером клубка R в расплаве, основной вклад в $\sum_i \Delta S_i$ будут вносить петлеобразные участки цепей [2], которые прекратят как дальнейший рост L , так и процесс кристаллизации. Анализ работы [2] позволяет предположить, что для расплавов, различающихся лишь размерами клубков, выполняется соотношение

$$\sum_i \Delta S(R_1)(1-L/R_1) = \sum_i \Delta S(R_2)(1-L/R_2)$$

Далее, учитывая, что значение $\sum_i \Delta S_i$ при $R \rightarrow \infty$ определяется формулой (2), получим

$$\sum_i \Delta S_i(R) = \frac{3k\text{ev}Sl}{2a(1-L/R)(L-l)} \quad (3)$$

Подставляя соотношение (3) в формулу (1), находим окончательное выражение для

$$\Delta g = 2\sigma_t S + c\sigma_b \sqrt{S}l - \Delta h \left(1 - \frac{T}{T_{пл}^0} \right) Sl + \frac{3k\text{ev}TS l}{2a(1-L/R)(L-l)} \quad (4)$$

Термодинамический потенциал образования частично кристаллического состояния в единице объема $\Delta G = N\Delta g$ [3], где N – концентрация микрообластей. Поскольку для ламеллярных кристаллитов при малых степенях переохлаждения ΔT выполняется условие $\sqrt{S} \gg l$, получим

$$\Delta G = \frac{1}{L} \left[2\sigma_t - \Delta h \left(1 - \frac{T}{T_{пл}^0} \right) l + \frac{3k\text{ev}Tl}{2a(1-L/R)(L-l)} \right] \quad (5)$$

В выражении (5) мы учли, что объем одной микрообласти равен SL . Из этого выражения следует, что существует равновесный размер L^* микрообластей, приводящий к минимуму ΔG . Подставляя формулу (5) в условие $(\partial \Delta G / \partial L)_{l=L^*} = 0$, находим

$$2\sigma_t - \Delta h \frac{\Delta T}{T_{пл}^0} l_k + \frac{3k\text{ev}Tl_k}{2a(1-L^*/R)(L^*-l_k)} \left[1 + \frac{L^*}{L^*-l_k} + \frac{L^*}{R-L^*} \right] = 0 \quad (6)$$

Далее, подставляя выражение (4) в условия экстремума $(\partial \Delta g / \partial S)_{l=L^*} = 0$ и $(\partial \Delta g / \partial l)_{S,l=L^*} = 0$, нетрудно получить уравнение

$$2\sigma_t - \frac{c\sigma_b l}{2\sqrt{S}} - \frac{3k\text{ev}Tl_k^2}{2a(1-L^*/R)(L^*-l_k)^2} = 0, \quad (7)$$

описывающее линию фазового перехода в плоскости (S, l) . Конечная толщина кристаллита l_k при малых ΔT определится из соотношения (7) в пределе $\sqrt{S}/l \rightarrow \infty$, т. е.

$$2\sigma_t - (3k\epsilon v T l_k^2) / [2a(1-L^*/R)(L^*-l_k)^2] = 0 \quad (8)$$

Поскольку при малых ΔT L^* равен большому периоду, можно ввести степень кристалличности как $\alpha = l_k/L^*$. Тогда выражения (7) и (8) приводят к следующей системе уравнений для нахождения α и L^* :

$$\begin{aligned} 2\sigma_t - (3k\epsilon v T \alpha^2) / [2a(1-L^*/R)(1-\alpha)^2] &= 0 \\ L^* \left[1 + \frac{l^*(1-\alpha)}{\alpha^2(1-L^*/R)R} \right] &= l^*/\alpha^2, \quad l^* = (4\sigma_t T_{pl}^0) / (\Delta h \Delta T) \end{aligned} \quad (9)$$

При $R \rightarrow \infty$ решение системы (9) есть

$$L_0 = \frac{4\sigma_t T_{pl}^0}{\alpha_0^2 \Delta h \Delta T}, \quad \alpha_0 = \left[1 + \sqrt{\frac{3k\epsilon T}{4\sigma_t a} \left(1 + \frac{4\sigma_t T_{pl}^0}{\Delta h \Delta T l_e} \right)} \right]^{-1} \quad (10)$$

Численный анализ системы (9) показал, что хорошей аппроксимацией для L^* , удовлетворяющей условию $\alpha \rightarrow 0$ при $L/R \rightarrow 1$, является функция (погрешность не превышает 10 %)

$$L^* = (l^*/\alpha^2) / (1 + l^*/\alpha^2 R), \quad (11)$$

где

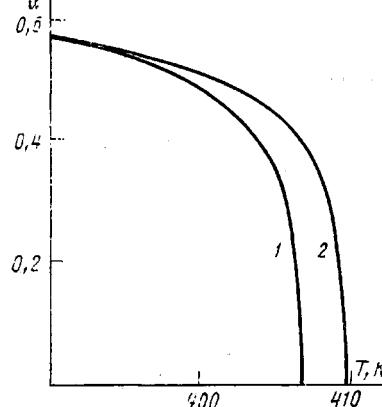
$$\alpha = \left[1 + \sqrt{\frac{3k\epsilon T (1 + 4\sigma_t T_{pl}^0 / \Delta h \Delta T l_e)}{4\sigma_t a (1 - 2\sigma_t T_{pl}^0 / \alpha_0^2 \Delta h \Delta T R)}} \right]^{-1} \quad (12)$$

На рисунке приведены температурные зависимости степени кристалличности ПЭ при различных размерах клубка. Кривые построены согласно выражению (12) в следующем предположении: $T_{pl}^0 = 415$ К; $a = 0,19$ нм²; $\sigma_t = 36$ мДж/м²; $\Delta h = 2,8 \cdot 10^8$ Дж/м³; $\epsilon = 0,4$; $l_e = 15$ нм. Видно, что соотношение (12) хорошо объясняет экспериментально наблюдаемые зависимости степени кристалличности как от температуры, так и от ММ. В частности, при размере клубка макромолекулы ПЭ $R = 50$ нм необходимая степень переохлаждения для прохождения кристаллизации составляет $\Delta T_c = 8$ К, что согласуется с экспериментально наблюдаемой $\Delta T_c \approx 8 - 10$ К [4].

В заключение заметим, что приведенные выше выкладки можно обобщить на случай кристаллизации при молекулярной ориентации расплава под действием внешней растягивающей силы f . Из работы [5] следует, что при наличии молекулярной ориентации изменение энтропии расплава $\Delta S_{op} = (k/Aa)[\ln(\sinh \beta) - \ln \beta]$, $\beta = fA/kT$, где A – кулоновская длина сегмента. Нетрудно показать, что при небольших степенях переохлаждения, термодинамическая температура $T_{pl,op}$ при кристаллизации ориентированного расплава определится из соотношения

$$1/T_{pl,op} = 1/T_{pl}^0 - (k/Aa\Delta h)[\ln(\sinh \beta) - \ln \beta]$$

Расстояние между концами цепи макромолекулы ориентированного расплава, согласно работе [5], определяется из соотношения $R_{op} = nA[\cosh \beta - 1/\beta]$, где n – число сегментов в макромолекуле расплава. Наконец, следует заметить, что существует критическое расстояние между концами цепи макромолекулы R^* , когда термодинамически стабильной фазой оказываются кристаллы с выпрямленными цепями [6]. Последнее



Температурная зависимость степени кристалличности ПЭ: $R = 50$ (1) и 100 нм (2)

можно учесть заменой ϵ на $\epsilon\varphi(R_{op}/R^*)$, где $\varphi \rightarrow 1$ при $R_\phi/R^* \rightarrow 0$ и $\varphi=0$ при $R_{op}/R^* \geq 1$; величина φ имеет физический смысл функции распределения молекул по степени свернутости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фишер Е. В. // Физическая химия полимеров. За рубежом. М., 1970. С. 9.
2. Бороховский В. А., Гаспарян К. А., Мирзоеев Р. Г., Баранов В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 11. С. 2404.
3. Гаспарян К. А., Гаспарян Р. А., Мартынов М. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 645.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. С. 245.
5. Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1985. С. 190.
6. Баранов В. Г. // Хим. волокна. 1977. № 3. С. 14.

Завод-ВТУЗ при Ленинградском
металлическом заводе

Поступила в редакцию
19.IX.1988

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

УДК 541.64:539.2

О РОЛИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ОБРАЗОВАНИИ СТРУКТУРЫ МИКРОКОМПОЗИЦИОННЫХ ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Елисеева В. И., Титова Н. В., Булгакова Р. А.,
Соколова Н. П.

Наиболее широко распространенным методом получения латексов микрокомпозиционных полимеров является затравочная полимеризация мономера (мономеров) M_{II} в присутствии латексов полимера P_I . При этом предполагается преимущественное образование латексных частиц структуры ядро — оболочка с прививкой полимера P_{II} на макромолекулах «ядра» полимера P_I [1]. Однако высказано мнение, что прививка происходит лишь в том случае, если полимер P_I имеет ненасыщенную связь как, например, в диеновых сополимерах [1]. Но показано, что при затравочной полимеризации стирола на латексе полибутилакрилата (ПБА) происходит прививка ПС к ПБА [2], по-видимому, через содержащийся в макромолекулах ПБА подвижный водородный атом.

С помощью метода ЯМР ^{13}C установлено [3], что при затравочной сополимеризации смеси бутилакрилата (БА) с метакриловой кислотой (МАК) на латексе ПММА изменяется микротактичность макромолекул ПММА, что приписано прививке к нему полимера [3]. Пленка из такого латекса, представляющая собой эластичную матрицу, содержащую высоко-дисперсный ПММА, характеризуется высокими прочностью и эластичностью. Однако при затравочной полимеризации в аналогичных условиях БА (без МАК) в присутствии того же латекса ПММА образуется латекс, пленка которого разрушается при незначительных деформациях. Это свидетельствует об отсутствии прочной связи между матрицей и наполнителем, в образовании которой в исследуемых системах, очевидно, существенную роль играет МАК.

В настоящей работе сделана попытка исследовать с помощью ИК-спектроскопии роль МАК в образовании связи между ядром ПММА и карбоксилсодержащим полимером оболочки в композиционных частицах конечного латекса.