

5. Петров Г. Н., Шмагин В. П., Васильева И. Н., Пиогровский К. Б., Барбарина Т. П., Спасскова А. И., Аб З. Л., Поляков Ю. Н., Чалухина М. А., Дубинский Я. А. А. с. 331682 СССР // Б. И. 1972. № 13.
6. Синтезы органических препаратов. Сб. 1. М., 1949.
7. Синтезы органических препаратов. Сб. 6. М., 1956.
8. Tiollais R. // Bull. Soc. Chim. France. 1947. V. 14. P. 709.
9. Абросимов А. Ф., Батурина С. М., Брикенштейн Х.-М. А., Касумова Л. Т., Ко- силко А. Б., Першикова Н. И., Эстрип Я. И. А. с. 829635 СССР // Б. И. 1981. № 18.
10. Атовмян Е. Г., Кузаев А. И. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 1. С. 104.
11. Атовмян Е. Г., Батурина С. М., Федотова Т. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 137.
12. Денеш И. Титрование в неводных средах. М., 1971.
13. Справочник химика. Т. 2. М.; Л., 1963.
14. Атовмян Е. Г., Батурина С. М., Лодыгина В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 1. С. 7.
15. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Новиков В. Б., Коновалов А. И. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 12. С. 2681.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26.02.91

УДК 541(64+127):532.78

© 1991 г. Р. А. Гаспарян, В. Г. Баранов,
С. Я. Френкель

ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ И КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Рассмотрен вопрос о влиянии ММ на процесс зародышеобразования и последующей кристаллизации гибкоцепных полимеров. Полученные выражения позволяют объяснить наблюдаемые в эксперименте зависимости скорости зародышеобразования и кристаллизации как от температуры, так и от ММ. При разумном предположении относительно зависимости величины вектора линейного роста кристаллита в радиальном направлении от времени удается получить хорошее согласие теории с экспериментальными данными по кинетике кристаллизации полимеров.

При описании кристаллического состояния удобно рассматривать полимер как систему, состоящую из огромного числа микрообластей, включающую в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную фазу. Рассматривая в термодинамическом отношении эти микрообласти как замкнутые системы, в работе [1] нашли выражение для термодинамического потенциала Δg образования ламеллярного кристаллита толщиной l и площадью поперечного сечения S

$$\Delta g = 2\sigma_t S + c\sigma_b \sqrt{S} l - \Delta h (1 - T/T_{пл}^0) Sl + \sigma \frac{l}{L-l} S, \quad (1)$$

где σ_t , σ_b — удельная торцевая и боковая поверхностные энергии; Δh , $T_{пл}^0$ — удельная энталпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла; L — размер микрообласти вдоль оси цепи; c — константа, определяемая формой кристаллита. Последнее слагаемое в формуле (1) связано с изменением конформационной энтропии $\sum_i \Delta S_i$ аморфных участков цепей, валентно связанных с растущим кристалли-

том. При нахождении σ в факторе $\sum_i \Delta S_i$ учтены эффекты, связанные как с наличием в расплаве зацеплений макромолекул, так и с конечностью размера клубка R макромолекул в расплаве полимера. В результате получено

$$\sigma = \frac{3k\epsilon v T}{2a} \cdot \frac{1}{1-L^*/R} \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана; ϵ — относительное число аморфных участков цепей, валентно связанных с кристаллитом и конформационно препятствующих его росту; $v = 1 + l^*/l_e$ (l^* — критическая толщина зародыша); l_e — среднее расстояние между зацеплениями макромолекул в расплаве; a — эффективная площадь поперечного сечения сегмента. Равновесный размер микрообласти L^* определяется из условия минимума удельного термодинамического потенциала $\Delta G = N\Delta g = (1/LS)\Delta g$ (N — концентрация микрообластей) частично кристаллического состояния полимера [2]

$$(\partial \Delta G / \partial L)_{l=l_k, \sqrt{S}/l \rightarrow \infty} = 0 \quad (3)$$

В конечном закристаллизованном образце L^* соответствует большому периоду, наблюдаемому методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

При описании процесса зародышеобразования и кинетики кристаллизации полимеров необходимо в выражение (1) для Δg включить работу по переносу дефектов, обусловленных зацеплениями макромолекул, из области образования кристаллита в межкристаллитное пространство. Если через f обозначить работу по переносу межмолекулярного зацепления на единицу длины, то при продвижении зацепления из области образования кристаллита в аморфную прослойку на длину l_i ($0 \leq l_i \leq L/2$) затрачивается работа fl_i . Полная работа, затрачиваемая при выбросе всех межмолекулярных зацеплений в процессе образования кристаллита в микрообласти, после усреднения примет вид

$$A = f(L/4)nSl, \quad (4)$$

где n — концентрация зацеплений макромолекул в расплаве ($n \sim l_e^{-3}$). Таким образом, выражение для Δg , с учетом формулы (4), примет вид

$$\Delta g = 2\sigma_r S + c\sigma_0 \sqrt{S} l - \Delta h \left(1 - T/T_{\text{пп}}^0 - \frac{fL}{4\Delta h} n \right) Sl + \sigma \frac{l}{L-l} S \quad (5)$$

Зародышеобразование. Подставляя выражение (5) в условия экстремума $(\partial \Delta g / \partial l)_{L^*}, s=0, (\partial \Delta g / \partial S)_{L^*}, l=0$, после простых преобразований получим

$$\begin{aligned} 4\sigma_r - \Delta h \frac{\Delta T}{T_{\text{пп}}^0} (1-\omega) l + \sigma \frac{l(L^*-l)}{(L^*-l)^2} &= 0 \\ 2\sigma_r - \frac{c\sigma_0 l}{\sqrt{S}} - \sigma \left(\frac{l}{L^*-l} \right)^2 &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\omega = \frac{fL^* T_{\text{пп}}^0}{4\Delta h \Delta T} n \quad (7)$$

Второе уравнение системы (6) описывает линию фазового перехода в плоскости S, l . Поэтому из данного уравнения в пределе $\sqrt{S}/l \rightarrow \infty$ можно определить конечную толщину l_k кристаллита при заданной температуре

изотермической кристаллизации

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

При этом степень кристалличности полимера обозначим $\alpha_k = l_k/L^*$.

Подставляя уравнение (5) в условие минимума (3) для ΔG , находим

$$2\sigma_t - \Delta h \frac{\Delta T}{T_{\text{пп}}^0} l_k + \frac{3k\epsilon v T l_k}{2a(1-L^*/R)(L^*-l_k)} \left[1 + \frac{L^*}{L^*-l_k} \right] = 0 \quad (9)$$

Совместное решение уравнений (8) и (9) приводит к следующим итерационным соотношениям для L^* и α_k :

$$L^* = l_0^*/\alpha_k^2, \quad l_0^* = \frac{4\sigma_t T_{\text{пп}}^0}{\Delta h \Delta T} \quad (10)$$

$$\alpha_k = \left[1 + \sqrt{\frac{3k\epsilon v T}{4\sigma_t a (1-l_0^*/2\alpha_k^2 R)}} \right]^{-1} \quad (11)$$

Решая далее систему (6) с учетом соотношений (10) методом итераций с хорошей точностью (погрешность не превышает 10%), определим критические размеры зародыша

$$l^* = \frac{(1+\alpha_k)^2 + 1/2}{(1+\alpha_k)^2 + \alpha_k^2} \cdot \frac{l_0^*}{1-\omega} \quad (12)$$

$$\sqrt{S^*} = \frac{(1+\alpha_k)^2}{(1+\alpha_k)^2 + \alpha_k^2} \cdot \frac{\sqrt{S_0^*}}{1-\omega}, \quad \sqrt{S_0^*} = \frac{c\sigma_b T_{\text{пп}}^0}{\Delta h \Delta T} \quad (13)$$

и, следовательно, найдем барьерное значение термодинамического потенциала

$$\begin{aligned} \Delta g^* &= \frac{[(1+\alpha_k)^2 + 1/2](1+\alpha_k)^2}{[(1+\alpha_k)^2 + \alpha_k^2]^2} \cdot \frac{\Delta g_0^*}{(1-\omega)^2} \\ \Delta g_0^* &= \frac{2c^2\sigma_b^2\sigma_t(T_{\text{пп}}^0)^2}{(\Delta h)^2(\Delta T)^2} \end{aligned} \quad (14)$$

Выражение (14) позволяет определить равновесную скорость нуклеации кристаллических зародышей в полимере

$$\dot{N} = N_0 \exp(-\Delta g^*/kT) \quad (15)$$

Частотный фактор N_0 , по-видимому, в полимере может зависеть также от частоты перехода межмолекулярных зацеплений в межкристаллитное пространство. Следует отметить, что вязкость расплава возрастает с ростом ММ [3] и согласно (7) приводит к росту ω (напомним, что f пропорциональна вязкости расплава). Поэтому, согласно формулам (14) и (15), скорость зародышеобразования должна уменьшаться с ростом ММ.

Кинетика кристаллизации. При описании кинетики перехода объемной доли X полимера в кристаллическую фазу к моменту времени t обычно используется уравнение, учитывающее, что $X \rightarrow \alpha_k$ (α_k — конечная степень кристалличности) в конце процесса [4]

$$\ln \frac{1}{1-X/\alpha_k} = \frac{\rho_k}{\rho_a} \int_0^t V(t, \tau) \dot{N}(\tau) d\tau, \quad (16)$$

где $\dot{N}(\tau)$ — частота нуклеации на единицу объема полимера, еще не перешедшего в кристаллическую фазу; $V(t, \tau)$ — соответствующий моменту

времени t объем растущего кристаллического центра, который возник в момент $\tau \leq t$; ρ_a и ρ_m — плотности кристаллической и аморфной фаз полимера. Упрощающие предположения относительно $\dot{N}(\tau)$ и $V(t, \tau)$, а именно гомогенная нуклеация и n -мерный линейный рост, обычно пригодные для низкомолекулярных соединений, приводят к следующему соотношению для кинетики кристаллизации [4]:

$$\ln \frac{1}{1-X/\alpha_k} = k_n t^{n+1} \quad (17)$$

При обработке экспериментальных данных по кинетике изотермической кристаллизации полимеров с помощью соотношения (17) возникают неоднозначности в морфологической интерпретации получаемых значений показателя n .

Для определения закономерности роста $V(t, \tau)$ кристаллита воспользуемся вторым уравнением системы (6), описывающим линию фазового перехода в плоскости (S, l) . Это уравнение позволяет при заданном законе роста S определить значение толщины l кристаллита в любой момент t изотермической кристаллизации полимера. Используя это уравнение, а также формулу (8), после несложных преобразований получим

$$l = l_k \frac{4\sigma_t \sqrt{S}}{c\sigma_b f(\alpha, \alpha_k) l_k + 4\sigma_t \sqrt{S}} \quad (18)$$

где

$$f(\alpha, \alpha_k) = \frac{\alpha_k(1-\alpha)^2}{\alpha_k(1-\alpha) + \alpha(1-\alpha_k)}, \quad \alpha = l/L^* \quad (19)$$

Полагая, что для ламеллярных кристаллитов, наблюдаемых в эксперименте при небольших степенях переохлаждения, рост в радиальном направлении не ограничен, можно принять

$$S(t, \tau) = \pi q^2 (t-\tau)^2, \quad (20)$$

где q — вектор линейного роста в радиальном направлении. Тогда из (18) и (20) получим выражение для объемного роста кристаллита в гибкоцепных полимерах

$$V(t, \tau) = \pi q^2 l_k \frac{(t-\tau)^3}{\tau_k + (t-\tau)}, \quad (21)$$

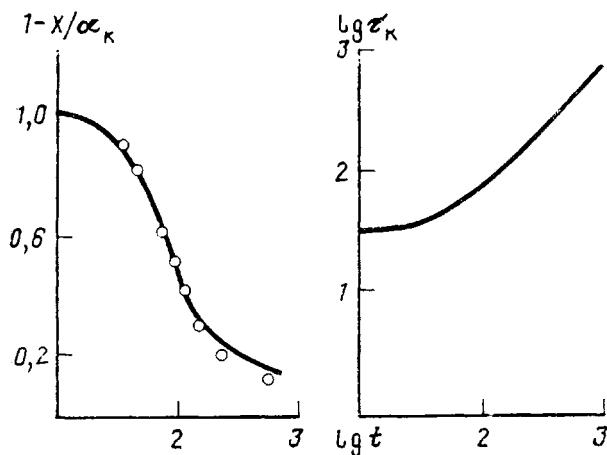
где

$$\tau_k = \frac{c\sigma_b l_k}{4\sqrt{\pi} q \sigma_k} f(\alpha, \alpha_k) \quad (22)$$

Параметр τ_k зависит как от свойств полимера (σ_t, σ_b), так и от температуры изотермической кристаллизации (l_k, q). Заметим, что на начальной стадии фазового перехода при выполнении условия $\tau_k \gg (t-\tau)$ обычно $l \ll L^*$ и, следовательно, согласно выражению (19), $f(\alpha, \alpha_k) = 1$. При временах перехода, когда $(t-\tau) \gg \tau_k$, как следует из формулы (21), τ_k не вносит существенного вклада в кинетику кристаллизации. Поэтому для упрощения последующих выкладок будем полагать $f(\alpha, \alpha_k) = 1$. Тогда, учитывая, что \dot{N} , согласно соотношению (15), не зависит от τ , и подставляя выражение (21) в уравнение (16), после интегрирования по τ получим следующее выражение, описывающее кинетику кристаллизации полимеров:

$$\ln \frac{1}{1-X/\alpha_k} = \frac{\pi q^2 l_k \rho_a}{\alpha_k \rho_a} N \tau_k \left[\frac{1}{3} \left(\frac{t}{\tau_k} \right)^3 - \frac{1}{2} \left(\frac{t}{\tau_k} \right)^2 + \frac{t}{\tau_k} - \ln \left(1 + \frac{t}{\tau_k} \right) \right] \quad (23)$$

Характерной чертой выражения (23) является его зависимость от приведенной переменной t/τ_k , включающей время и температуру (τ_k для гомо-



Зависимость $(1 - X/\alpha_k)$ от $\lg t$ для линейного ПЭ с $M=2,4 \cdot 10^4$. Экспериментальные точки взяты из работы [4]; теоретическая кривая соответствует соотношению (23) в предположении, что τ_k зависит от времени t кристаллизации, как это показано на графике $\lg \tau_k = f(\lg t)$

полимеров зависит от температуры кристаллизации). Поэтому соотношение (23) можно считать обобщенным уравнением, описывающим температурно-временную кинетику кристаллизации гибкоцепных полимеров. Заметим, что при $t/\tau_k \ll 1$, как видно из формулы (21), наблюдается трехмерный линейный рост кристаллита и в этом случае выражение (23) переходит в соотношение (17) с $n=3$. В обратном случае ($t/\tau_k \gg 1$) имеем дело с двумерным ростом кристаллита и выражение (23) переходит в соотношение (17) с $n=2$.

При количественном сравнении выражения (23) с экспериментальными данными по изотермической кристаллизации полимеров необходимо знать величину вектора линейного роста в радиальном направлении. Отметим, что нет оснований связать принятый закон (21) линейного роста кристаллита с наблюдаемым в эксперименте линейным ростом сферолитов. Кроме того, важно учесть существенные отличия ВМС от низкомолекулярных веществ, например наличие межмакромолекулярных зацеплений в расплаве полимера. Как указывалось выше, при образовании и дальнейшем росте кристаллита эти зацепления должны перейти в межкристаллитное пространство. Так как процесс релаксации зацеплений обусловлен рептационным движением цепей макромолекул в расплаве [3], радиальный рост кристаллита должен контролироваться диффузионным движением цепи макромолекулы. В процессе фазового перехода, особенно в завершающей стадии развития кристалличности, диффузия в таком частично кристаллическом состоянии затруднена по сравнению с расплавом. Замедление диффузионных процессов приведет к уменьшению q и это, согласно выражению (23), должно вызвать резкое торможение процесса кристаллизации в завершающей стадии фазового перехода, что и наблюдается в эксперименте [4]. На рисунке приводится сравнение экспериментальных данных по кинетике кристаллизации ПЭ с теоретическим соотношением (23). Выясняется, что для наилучшего совпадения теории с экспериментом следует принять зависимость $\tau_k \sim 1/q$ от времени кристаллизации, также приведенную на рисунке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Мартынов М. А., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 391.
- Гаспарян Р. А., Гаспарян К. А., Баранов В. Г., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 2. С. 215.

3. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982; Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1985. 194 с.
4. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л., 1966. 336 с.

Ленинградское высшее училище
железнодорожных войск
и военных сообщений
им. М. В. Фрунзе

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
27.02.91

УДК 541.64:547(391+538.141)

© 1991 г. Г. Б. Айвазян, С. М. Айрапетян, В. К. Пыжов,
Л. А. Акопян

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПОЛИМЕР – НАПОЛНИТЕЛЬ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕЛА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАТЕКСАМИ СОПОЛИМЕРОВ
СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Методами обращенной газовой хроматографии и термогравиметрического анализа исследовано поведение полимерных модификаторов при повышенных температурах. Показано, что имеет место сильное взаимодействие полимер – наполнитель на поверхности мела, модифицированного латексами сополимеров стирола с метакриловой кислотой. Это взаимодействие резко усиливается по мере увеличения содержания кислоты в сополимере.

В настоящее время значительное внимание уделяется вопросам улучшения совместимости минеральных наполнителей с полимерной матрицей в композиционных материалах. Часто это достигается изменением химической природы поверхности наполнителя путем модификации ее различными соединениями, в том числе полимерного характера. Перспективным способом является модификация наполнителей полимерными латексами, имеющая ряд преимуществ в сравнении с другими приемами обработки минерального компонента [1–4].

Решающее значение для физико-механических свойств наполненных материалов имеют состояние и свойства граничного слоя полимера [5]. Однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии минерального компонента на нанесенный из латексов полимер.

Цель настоящей работы – исследование свойств полимеров, нанесенных на поверхность мела посредством гетероадглюляции латексов.

Объектами исследования служили образцы мела, модифицированного латексами сополимеров стирола с метакриловой кислотой (МАК) [4]. Варьировали содержание МАК в сополимере $c_{\text{МАК}}$ от 0,5 до 10,0 мас.% и степень модификации наполнителя γ от 2,0 до 10,0 мас.ч./100 мас.ч. мела).

Проведенные ранее электронно-микроскопические исследования структуры полимерного покрытия на модифицированном меле [4] показали, что оно представляет собой совокупность сферических латексных частиц сополимеров стирола. При изменении содержания МАК в сополимере не наблюдается заметных изменений морфологии модифицирующего слоя. Отмеченное не позволяет делать выводы о характере взаимодействия полимер – наполнитель, скорее допускает несущественность его, несмотря на наличие карбоксильных групп, способных к химическому взаимодействию с карбонатом кальция.