

МОРФОЛОГИЯ И КИНЕТИКА СФЕРОЛИТИЗАЦИИ ПОЛИ- ω -УНДЕКАНАМИДА ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

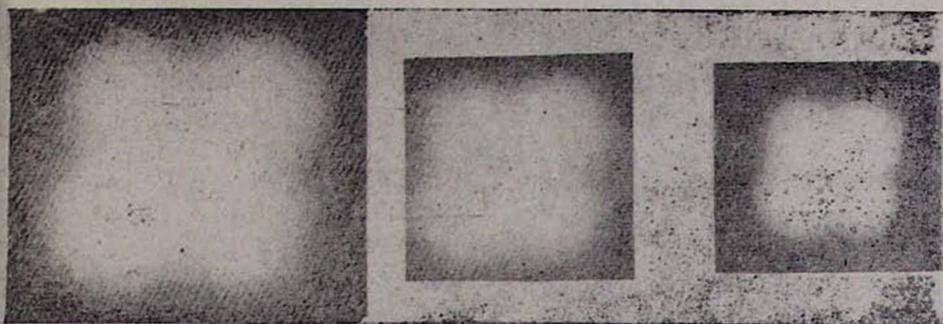
Х. Г. АЙВАЗЯН, А. Г. БОЯДЖЯН, В. Г. БАРАНОВ, С. Я. ФРЕНКЕЛЬ

Проведено изучение особенностей роста сферолитов при изотермической кристаллизации поли- ω -ундеканамида. Показано, что в определенной области температур кристаллизации (150—175°C) наблюдается образование „кольцевых“ сферолитов, периодичность в которых возрастает с ростом температуры. Сопоставление общего размера сферолита и ширины кольца позволяет рассчитать в каждый данный момент среднее число колец, составляющих сферолит.

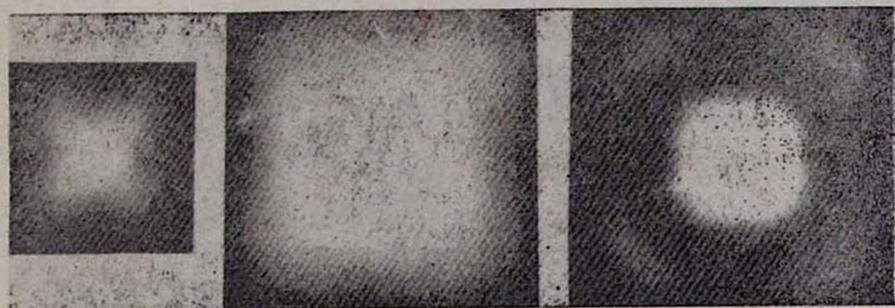
Интересной особенностью полиамидов является то обстоятельство, что при их кристаллизации в определенной области температур в них образуются „кольцевые“ сферолиты [1]. Поли- ω -ундеканамид был выбран нами в связи с тем, что он имеет относительно низкую, удобную для работы температуру плавления, равную по нашим оценкам 195°C (температура стеклования равна 45°C [2]). Пленки толщиной 200 мк получались плавлением гранул коммерческого полимера фирмы АКЗО, Голландия ($M_n = 15$ тысяч, $M_w = 28$ тысяч) на лабораторном прессе при $T_2 = 200^\circ\text{C}$ и последующим охлаждением их в воде при $T = 0^\circ$. Все исследования проводились на приборе, описанном в работе [3]. Кристаллизация полимера проходила лишь тогда, когда полимер предварительно прогревался до температуры выше 195°C, в противном случае полимер сколь угодно долго оставался оптически бесструктурным.

На рис. 1 приведены наиболее характерные изменения H_v - и V_v -картин рассеяния при кристаллизации поли- ω -ундеканамида при двух температурах: 80°C (рис. 1а) и 165°C (рис. 1б и в). Кристаллизация при 80°C, как следует из рис. 1а, приводит к обычному для сферолитного роста изменению картин рассеяния, по которым может быть легко рассчитана зависимость \bar{R} от t и определена скорость роста сферолитов при данной температуре. Проведение кристаллизации в области температур от 150 до 175°C изменяет картины рассеяния света так, как это показано на рис. 1б и в. На начальных стадиях кристаллизации изменение H_v -картин рассеяния такое же, как и при обычной кристаллизации, но начиная с некоторого момента времени на картине рассеяния появляются и становятся со временем резче и уже рефлексы, характерные для „кольцевых“ сферолитов. Положения рефлексов на V_v - и на H_v -картинах рассеяния в направлении θ одинаковы, что согласуется с рассмотрением, проведенным в работе [4], и связаны с расстоянием ρ между кольцами следующим соотношением:

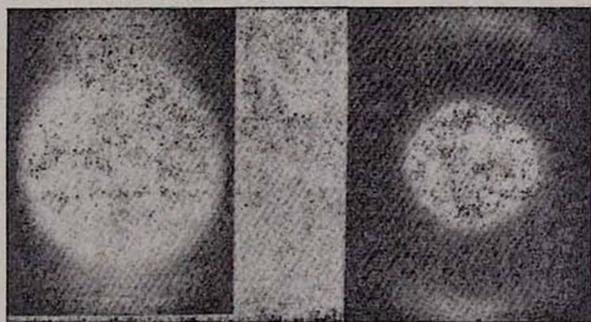
$$\rho = \frac{\lambda'}{2 \sin \theta_m / 2}$$



а



б



в

Рис. 1. Изменение картин рассеяния света при кристаллизации поли- ω -ундеканамида. H_V -поляризация — $T_{кр} = 80^\circ$ (а) и $T_{кр} = 165^\circ$ (б) и V_V -поляризация — $T_{кр} = 165^\circ$ (в).

Отметим, что азимутальное положение рефлексов от кольцевой периодичности в случае поли- ω -ундеканамида иное, чем для образцов полиэтилентерефталата (см. рис. 16 и рис. 36 из работы [3]). При кристаллизации полиэтилентерефталата [3] наблюдался переход от аномальных картин рассеяния к дифрактограммам, соответствующим рас-

сеянию на „кольцевых“ сферолитах, и азимутальная ориентация первых рефлексов была $\pm n\pi/4$, где n — нечетное, а вторых („кольцевых“) — $\pm n\pi/2$, где $n = 1, 2, 3 \dots$, т. е. вторые рефлексы были повернуты относительно первых на 45° . Для поли- ω -ундеканамида азимутальная ориентация рефлексов и первого и второго типа совпадает и составляет $\pm n\pi/4$, где n — нечетное. Для объяснения картин рассеяния такого типа можно предложить схему ориентации эллипсоидов поляризуемостей в отдельных „кольцах“ сферолита, согласно которой наибольшая поляризуемость изменяется при переходе от „кольца“ к „кольцу“ от радиальной к тангенциальной (см. схему на рис. 2 и т. д.

Внутренние рефлексы „сферолитного“ типа в процессе кристаллизации продолжают изменяться как при обычном росте сферолитов и после появления рефлексов „кольцевого“ типа, а по ходу этого изменения можно, как и для обычных сферолитов, определять \bar{R} в различные моменты времени t и строить зависимости \bar{R} от t . Эти зави

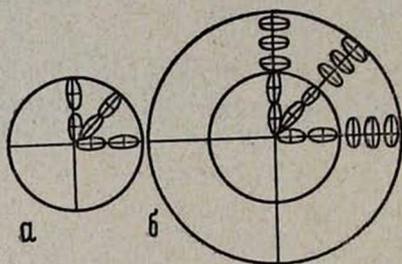


Рис. 2.

Рис. 2. Оптические схемы расположения эллипсоидов $\bar{\Gamma}$ поляризуемостей обычного (а) и кольцевого (б) сферолитов.

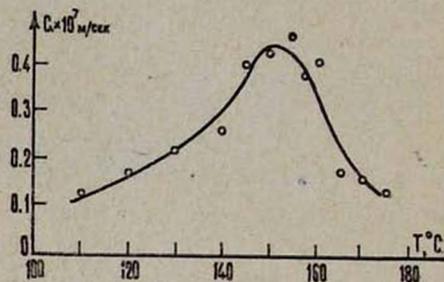


Рис. 3.

Рис. 3. Зависимость G от $T_{кр}$.

симости имели для всех изученных температур обычный вид [1, 3], из них можно было легко определить скорость роста сферолита при данной T . На рис. 3 приведена зависимость скорости роста сферолитов от температуры кристаллизации. Кривая $G - T$ имеет обычную для такого типа полимеров колоколообразную форму, и отношение температуры T' , при которой скорость роста максимальна, к T составляет $\sim 0,9$, что согласуется с данными для других полимерных систем [5].

Определение расстояний между кольцами дает возможность построить температурную зависимость ρ , которая приведена на рис. Из рисунка следует, что ρ растет с увеличением температуры кристаллизации. Интересно сопоставить эту кривую с ходом изменения \bar{R}_{\min} (радиус, начиная с которого появляется регистрируемая картина рассеяния) и \bar{R}_{\max} , которые также приведены на рис. 4. Видно, что именно в области появления „кольцевых“ сферолитов наблюдает

резкое увеличение как \bar{R}_{min} , так и \bar{R}_{max} , что означает значительное уменьшение числа растущих сферолитов. Сопоставление \bar{R}_{max} с ρ при одной и той же температуре приводит к выводу о том, что с ростом

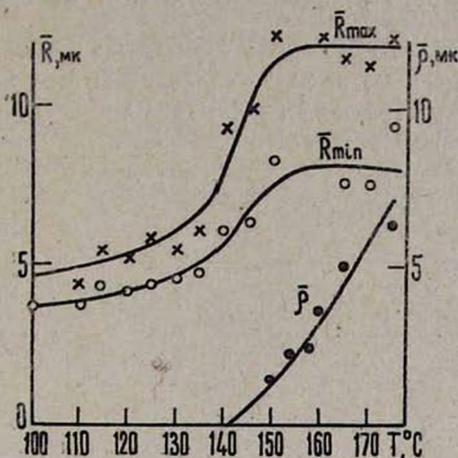


Рис. 4. Зависимости \bar{R}_{min} , \bar{R}_{max} и ρ от $T_{\text{кр}}$.

температуры происходит постепенное уменьшение числа колец, которое при 150°C равно 10 ± 12 , а при 175°C падает до 2.

Итак, изучение процессов изотермической кристаллизации показывает, что при определенных температурах в этой системе развиваются „кольцевые“ сферолиты. „Кольца“ отличаются друг от друга знаком двулучепреломления (см. схему на рис. 2), их величина растет, а число падает с увеличением температуры кристаллизации. При этом сами сферолиты развиваются по общим для полимеров законам и кривая $G-T$ во всей изученной нами температурной области имеет обычную колоколообразную форму. Обнаруженные закономерности позволяют получать хорошо охарактеризованные образцы, содержащие либо обычные, либо „кольцевые“ сферолиты различных размеров и строения.

Поступила 20.V.1972

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Magill, *Polymer*, 6, 367 (1965).
2. J. F. Pjed, *Ann. Chim.*, 5, 469 (1960).
3. X. Г. Айвазян, А. Г. Бояджян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, *Изв. АН АрмССР, Физика*, 6, 492 (1971).
4. J. J. van Aartsen, R. S. Stein, *J. Polymer Sci.*, B5, 901 (1967).
5. Л. Манделькern, *Кристаллизация полимеров*. М.—Л., Химия, 1966.

ՊՈՒԻ- ω -ՈՒՆԴԵԿԱՆԱՄԻԴԻ ՄՈՐՖՈԼՈԳԻԱՆ ԵՎ ՍՅԵՐՈՒԻՏԻՉԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԻՉՈԹԵՐՄԻԿ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Խ. Գ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Հ. Գ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐԱՆՈՎ, Ս. ՅԱ. ՖՐԵՆԿԵԼ

Կատարված է պոլի- ω -ունդեկանամիդի սֆերուլիտների աճման առանձնահատկությունների ուսումնասիրությունը իզոթերմիկ բյուրեղացման ժամանակ: Ցույց է տրված, որ բյուրեղացման շերմաստիճանի որոշակի միջակայքում (150° — 175° C) նկատվում է օղակային սֆերուլիտների առաջացում, որոնցում պարբերությունը աճում է շերմաստիճանի աճին համապատասխան: Սֆերուլիտի ընդհանուր շափսի բաղադրումը օղակի լայնքի հետ թույլ է տալիս ժամանակի տվյալ մոմենտում հաշվել սֆերուլիտը կազմող օղակների միջին թիվը:

MORPHOLOGY AND SPHERULITIZATION KINETICS IN ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF POLY- ω -UNDECANEAMIDE

Kh. G. AIVAZIAN, I. G. BOYADJIAN, V. G. BARANOV, 'S. Ya. FRENKEL

Some peculiarities of spherulitic growth during isothermal crystallization of poly- ω -undecaneamide have been studied. A definite crystallization temperature range (150 — 175°C) favourable for the development of ringed spherulites could be distinguished. The periodicity of the latter was found to increase with temperature. By proper comparison of overall spherulite dimensions with the width of a ring, an average number of rings comprising the spherulite may be obtained for any arbitrary moment of detection.