

УДК 539—199

ФИЗИКА

К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян, В. Н. Никитин

Зависимость процесса кристаллизации полихлоропрена от молекулярного веса и степени разветвленности

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР Г. М. Авакьянцем 4/IV 1969)

Специфические физико-механические особенности синтетических полимеров определяются способностью их молекул к надмолекулярной организации, т. е. к образованию кристаллических структур. В литературе имеется ряд работ (^{1, 2}), посвященных изучению молекулярно-весовой зависимости степени кристалличности линейных полимеров. Следует, однако, думать, что механизм кристаллизации разветвленных молекул может быть существенно иным.

В настоящей работе предпринята попытка изучения зависимости кристаллизации разветвленных молекул полихлоропрена от их молекулярного веса.

Полимеризация хлоропрена проводилась эмульсионным методом при 40°C в атмосфере воздуха, таким образом, чтобы получить полимер полидисперсным и с высоким средним молекулярным весом.

Разделение каучука на фракции проводилось при $20 \pm 0,05^\circ\text{C}$ из 1%-ного раствора в бензоле методом дробного осаждения. Было получено 16 фракций, из коих первая не исследовалась. Молекулярный вес фракций определялся по характеристической вязкости (³). Разветвленность, число узлов ветвлений (m), число мономерных единиц в одной ветви (n) оценивались по соотношениям, данным в работе (⁴).

Полученные результаты для фракций полихлоропрена представлены в табл. 1.

Кристаллизация полихлоропрена исследовалась методом ИК спектров поглощения. Образцы изготовлялись в виде пленок толщиной в 25—40 мк. Было установлено, что процесс кристаллизации полихлоропрена достигает насыщения при хранении пленок при температуре 20—25°C в течение 15 суток. Все фракции полихлоропрена до измерений выдерживались в этом режиме. Измерения проводились на ИК спектрофотометре Хильгер Н-800. Температура плавления определялась по перегибу кривых зависимости оптической плотности «кристаллической»

полосы 780 см^{-1} от температуры. Точность определения температуры составляла $\pm 2^\circ\text{C}$.

Поляризационные микрофотографии сняты на микроскопе МБИ-6. Зависимость степени кристалличности полихлоропрена от молекулярного веса представлена на рис. 1.

Таблица 1

Результаты измерений молекулярных характеристик фракций полихлоропрена

№ фракции	$M \cdot 10^3$	m	n	$T_{пл.}$
1	1651	12	781	—
2	1394	12	659	30
3	1349	12	638	—
4	832	9	494	31
5	667	7	502	31,5
6	523	9	311	—
7	466	9	212	32
8	355	6	308	34
9	321	9	189	—
10	285	6	247	36
11	204	6	177	41
12	153	6	133	44
13	130	7	98	—
14	94	6	81	55
15	52	4	65	59
16	20	4	25	—

Зависимость степени кристалличности от молекулярного веса носит более сложный характер, чем изменение температуры плавления (табл. 1). Сравнение полученных данных с молекулярными характери-

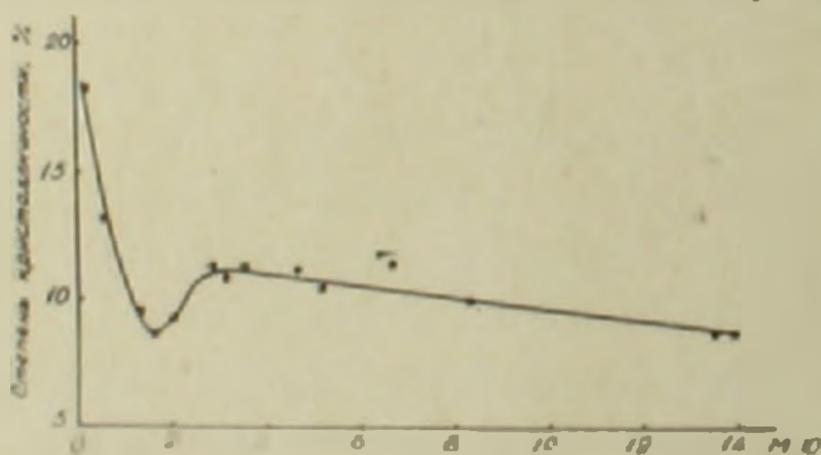


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности от молекулярного веса полихлоропрена

стиками полихлоропрена позволяет высказать следующие представления, объясняющие наблюдаемые факты.

1. Область низких молекулярных весов (от $20 \cdot 10^3$ до $153 \cdot 10^3$). Наблюдается резкое падение степени кристалличности от 17,4 до 8,7% (рис. 1) и понижение температуры плавления на 15°C (табл. 1). Нерегулярности цепей, вызванные формой ветвлений, очевидно, служат источниками дефектов в кристаллитах. С ростом молекулярного веса растет число дефектов и соответственно понижается степень кристалличности и температура плавления. При этом должна расти поверхность раздела фаз, что сопровождается повышением избыточной состав-

ляющей свободной энергии плавления, что также должно сказываться на понижении $T_{пл}$.

2. Область средних молекулярных весов (от $153 \cdot 10^3$ до $355 \cdot 10^3$). Степень кристалличности растет от 8,7 до 11,5%, температура плавления продолжает падать (от 44 до 34°C). Эта область характеризуется неизменностью числа ветвлений, с одновременным резким увеличением их длины. Удлиненные ветвления как бы увеличивают «эффективный исключенный объем» макромолекулы и тем самым сильно затрудняют регулярную упаковку главных цепей. С другой стороны, несложные вычисления показывают, что ветвления становятся сопоставимыми по размерам с молекулами низкомолекулярных фракций, следовательно сами приобретают способность к участию в образовании кристаллитов. Тогда, естественно, предположить, что увеличение степени кристалличности происходит за счет ветвлений. Но, очевидно, что эти кристаллиты менее совершенны, чем образованные целыми молекулами, из-за неоднородности ветвлений. Кроме того, они должны быть меньше по размерам, следовательно растет поверхность раздела между фазами. Дефектность кристаллитов и увеличение поверхностной свободной энергии очевидно определяют дальнейший монотонный спад $T_{пл}$.

3. Область высоких молекулярных весов (от $355 \cdot 10^3$ до $1651 \cdot 10^3$). Степень кристалличности весьма медленно падает от 11,3 до 8,5%, температура плавления падает на 3° и остается в дальнейшем постоянной. При этом растет число ветвлений и их средняя длина. Следует отметить, что появление очень длинных боковых цепей может сопровождаться «вторичным ветвлением», т. е. сами ветви становятся разветвленными. Такой процесс, очевидно, будет препятствовать кристаллизации полимера и одновременно вызывать в кристаллитах новые дефекты. Должна при этом также расти неоднородность боковых цепей. Все это должно сопровождаться понижением степени кристалличности и незначительным спадом $T_{пл}$. В пользу «вторичного ветвления» возможно свидетельствует неизменность числа ветвлений в области средних молекулярных весов. Разветвленность начинает расти как только размеры боковых цепей становятся сопоставимыми с размерами молекул низкомолекулярных фракций.

Проведенное обсуждение экспериментальных результатов позволяет сделать определенные заключения о механизме кристаллизации разветвленных макромолекул. Кристаллизация может идти как за счет упаковки главной цепи, так и ее ветвлений. При этом для низкомолекулярных фракций существенен первый эффект. Мы склонны полагать, что на этом этапе отдельные молекулы практически целиком входят в состав кристаллита. Поскольку ветвления малы и дефекты слабо выражены, получаются отдельные кристаллиты достаточно больших размеров. Молекулы при упаковке ведут себя почти также как и линейные, того же молекулярного веса. Ветвления ответственны за дефекты. Поведение высокомолекулярных образцов принципиально иное. Упаковка главной цепи в кристаллиты затруднена, кристаллизация обеспечивает

ся в основном упаковкой достаточно длинных ветвлений. Функция ветвлений, как мы видим, изменяется. Ветвления одной и той же молекулы могут участвовать в образовании разных кристаллитов. Тогда в результате кристаллизации должны получаться небольшие кристаллиты неправильной формы (в силу неоднородности ветвлений), связанные друг с другом «перемычками». Распределение кристаллитов по всему

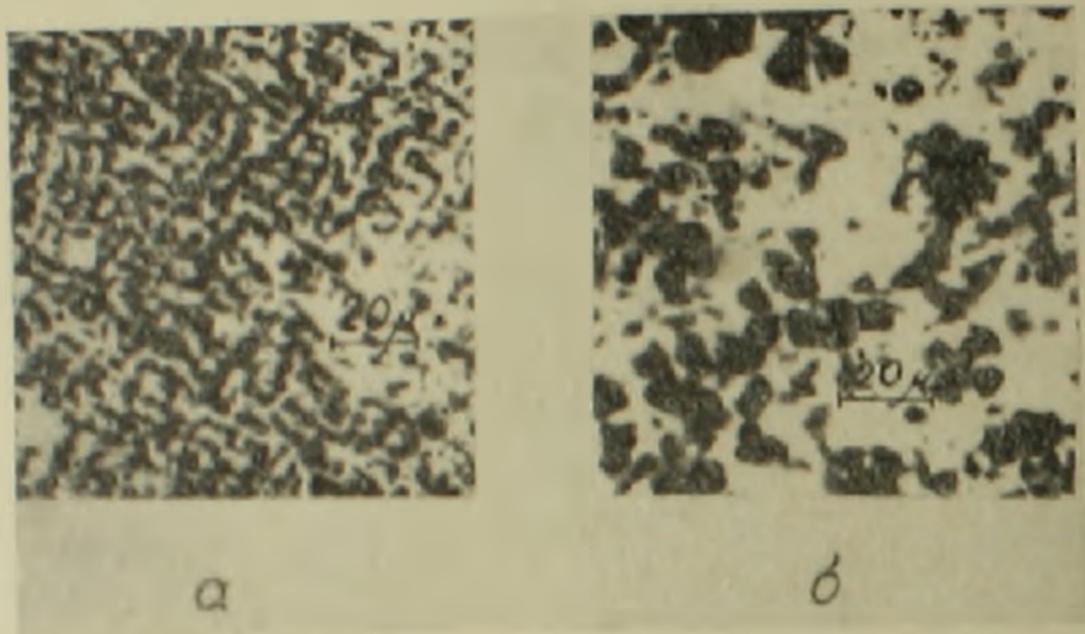


Рис. 2. Поляризационные микрофотографии поверхности пленок полихлоропрена. Толщина пленки 50 мк. а — фракция III с $M_n = 1349 \cdot 10^3$; б — фракция XII с $M_n = 153 \cdot 10^3$

объему образца должно быть более равномерным. Действительно, сравнение поляризационных микрофотографий дающих общую картину внутренней структуры образцов разных молекулярных весов подтверждают изложенные соображения (рис. 2, а и б).

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт полимерных
продуктов (ВНИИПОЛИМЕР)

Կ. Ա. ԱՍԿԱՆՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Վ. Ն. ՆԻՓԻՏԻՆ

Պոլիբլոբոպրենի բյուրեղացման պրոցեսի կախվածությունը մոլեկուլյար կշռից և նյութավորվածության աստիճանից

Ստումնասիրված է պոլիբլոբոպրենի նյութավորված մոլեկուլների բյուրեղանոթյունը՝ կախված մոլեկուլյար կշռից:

Ստացված տվյալների համաձայն մոլեկուլյար կշռի անձան հետ փոխվում է բյուրեղիկների բնույթը: Բյուրեղիկները, որոնք առաջանում են առանձին մակրոմոլեկուլների ծերացումից՝ փոխվում են բյուրեղների նյութավորվածությունից առաջացած:

Առաջարկված է նյութավորված մոլեկուլների բյուրեղացման մեխանիզմը:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐՈՒԿՈՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ B. Chlaug and P. S. Flory J. Am. Chem. Soc. 19, 2857 (1961). ² L. Mandelkern, J. Polymer. Sci., 15, 129 (1956). ³ A. B. Геворкян, P. B. Багдасарян, Л. Г. Мецкоян, Арм. хим. ж., т. 19, № 4, 245 (1966). ⁴ B. H. Litt, R. W. Klbb, J. Polymer. Sci., 37, 19 (1959).