

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1968

УДК 678.763:678.01:53

## КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

*В. Грмела, Л. Мегарская*

За последнее время появилось много работ, подробно изучающих кинетику кристаллизации эластомеров, главным образом полибутадиенов и синтетических полизопренов. Изучению кинетики кристаллизации полихлоропрена (ПХП) уделялось до сих пор незаслуженно мало внимания, хотя влияния различных факторов (температура полимеризации [1, 2], пластификация [3], деформация [4], каландрование [5], старение [6], вулканизация [4, 7], сополимеризация [2] и т. д.) на процессы кристаллизации и свойства кристаллических структур были изучены довольно подробно.

Изучение кристаллизации ПХП важно потому, что он способен давать высококристаллические материалы, а некоторые типы этого полимера достаточно быстро кристаллизуются и при комнатной температуре.

В настоящей работе сделана попытка подробного изучения кинетики кристаллизации некоторых промышленных типов полихлоропреновых каучуков.

### Экспериментальная часть

Кинетику кристаллизации ПХП при постоянной температуре изучали при помощи дилатометрического метода, описанного [8]. Были использованы стеклянные дилатометры с капиллярами диаметром в 1 мм; окружающая жидкость — ртуть. Перед измерением дилатометры были выдержаны в течение 30 мин. при 70°, а затем быстро перенесены в кристаллизационную баню с температурой 0°.

Из экспериментальных данных были построены изотермы кристаллизации, по которым определяли величины  $k$  и  $n$ , характеризующие кинетику кристаллизации по теории Аврами [9].

Так как до сих пор известные методы определения константы  $n$  из экспериментальных изотерм являются недостаточно точными [10, 11], или довольно сложными [12], мы использовали несколько иной способ определения этой константы.

Мы исходили из уравнения Аврами [9], которое для дилатометрического метода можно написать в форме

$$\frac{h_0 - h_t}{h_0 - h_\infty} = 1 - e^{-kt^n}, \quad (1)$$

где  $h_0$ ,  $h_t$ ,  $h_\infty$  — высоты столбика ртути в дилатометре при временах 0,  $t$ ,  $\infty$ ;  $k$  — константа скорости кристаллизации;  $n$  — константа, которая в зависимости от механизма зарождения и роста кристаллов может принимать значения 1—4.

Так как между полупериодом кристаллизации ( $t_{1/2}$ ) и константой  $k$  имеет место соотношение

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^n}, \quad (2)$$

то уравнение (1) можно написать в виде

$$\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = 2^{-(t/t_{1/2})^n}. \quad (3)$$

Из уравнения (3) получим окончательное выражение для расчета константы  $n$

$$n = \frac{\lg \left[ \frac{\lg \left( \frac{h_0 - h_\infty}{h_t - h_\infty} \right)}{\lg 2} \right]}{\lg (t/t_{1/2})}. \quad (4)$$

Построение графической зависимости  $n$  от  $\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty}$  (или  $t, t/t_{1/2}$ ) дает возможность с достаточно большой точностью проследить поведение константы  $n$  в течение всего процесса кристаллизации.

### Результаты измерений и их обсуждение

Были исследованы, главным образом, промышленные образцы полихлоропренового каучука. На рис. 1 приведены для наглядности изотермы кристаллизации некоторых образцов. Все изученные изотермы имеют характерную S-форму, подчеркнутую полулогарифмической системой коор-

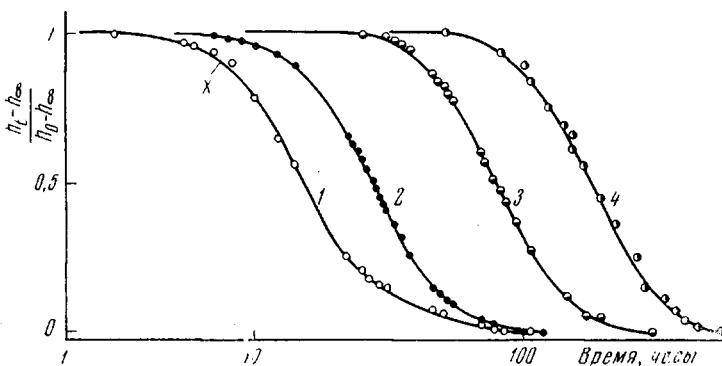


Рис. 1. Кристаллизационные изотермы найрита Р (1), пербурана С-110 (2), неопрена WX (3), неопрена WRT (4)

динат. Характерной чертой этих кривых является возможность взаимного совмещения при перемещении их вдоль оси абсцисс. Отсюда можно сделать предположение о приблизительно одинаковом механизме зарождения и роста кристаллической фазы у всех исследованных образцов. Этот факт хорошо подтверждает рис. 2, где точки, соответствующие отдельным изотермам, вынесены в системе видоизмененных координат (см. (3)). В этом случае точки, соответствующие отдельным изотермам, можно привести к взаимному перекрытию и сравнить с теоретической зависимостью. Рис. 2 подтверждает, что форма изотерм кристаллизации всех исследованных образцов полихлоропренового каучука практически одинакова. Только конечная стадия изотермы найрита Р отличается от остальных образцов более ярко выраженной вторичной кристаллизацией. Из рисунка также видно, что экспериментальные точки всех четырех изотерм хорошо согласуются с теоретической зависимостью, главным образом в начальной стадии кристаллизационного процесса (приблизительно до времени  $t = t_{1/2}$ ). Заметные отклонения от теоретической изотермы появляются в конечной стадии кристаллизации, что можно объяснить протеканием вторичной кристаллизации.

Результаты анализа изотерм всех исследованных образцов полихлоропренового каучука приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что быстрее всех кристаллизуется неопрен AD-40 ( $t_{1/2} = 0,3$  часа). Неопрен W, найрит Р, пербуран С-110, неопрен VM-1 и WX относятся по скорости кристаллизации к среднекристаллическим типам полихлоропренового каучука ( $t_{1/2}$  от 10 до нескольких десятков часов). Малокристаллические типы

( $t_{1/2}$  несколько сотен часов) представлены неопреном WRT. Подобная информация о скорости кристаллизации отдельных образцов дает нам и константу  $k$  уравнения Аврами. Следовательно, можно утверждать, что хотя отдельные типы полихлоропреновых каучуков отличаются по скоростям кристаллизации (описываемые величинами  $t_x$ ,  $t_{1/2}$  и  $k$ ), характер процесса кристаллизации (описываемый константой  $n$ ) практически одинаков. Среднее арифметическое для всех измерений  $n = 3$  можно считать характерным для исследованных типов полихлоропренового каучука.

Некоторые авторы [13] предлагают из изотерм кристаллизации определять и так называемый кажущийся индукционный период ( $\tau$ ), который характеризует время, в течение которого изотерма заметно не отклоняется от горизонтальной линии. Так как  $\tau$  зависит от чувствительности метода, мы использовали вместо нее величину  $t_x$  (момент, при котором наступает наибольшее изменение в изгибе касательной изотермы), которая характеризует период относительно малых объемных изменений полимера. (Для наглядности точка  $X$  на рис. 1, соответствующая  $t_x$ , специально показана на изотерме в полулогарифмической системе координат, однако ее действительное значение необходимо определять лишь из изотермы в нормальной системе координат).

При предположении, что изотермы отдельных образцов можно привести в области времен между 0 и  $t_{1/2}$  к взаимному совмещению (см. рис. 2),

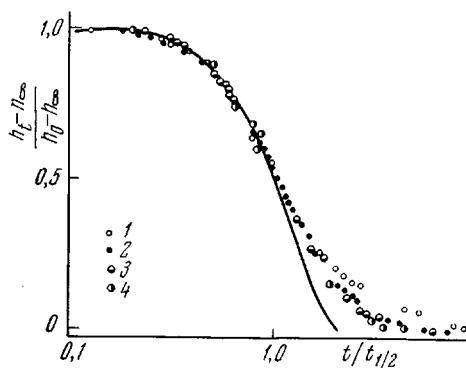


Рис. 2. Сравнение экспериментальных изотерм из рис. 1 с теоретической зависимостью Аврами для  $n = 3$ :

1 — наирит Р; 2 — пербунан С-110; 3 — неопрен WX; 4 — неопрен WRT

системе координат, однако ее действительное значение необходимо определять лишь из изотермы в нормальной системе координат).

При предположении, что изотермы отдельных образцов можно привести в области времен между 0 и  $t_{1/2}$  к взаимному совмещению (см. рис. 2),

Таблица 1  
Кинетика кристаллизации полихлоропреновых каучуков

Тип каучука	$t_x$ , часы	$t_{1/2}$ , часы	$k$ , час $^{-3}$	$n$	Тип каучука	$t_x$ , часы	$t_{1/2}$ , часы	$k$ , час $^{-3}$	$n$
Неопрен AD-40 (Дюпон, США)	0,15	0,3	$2,6 \cdot 10^1$	3,1	Пербунан С-110 (Баумер, ФРГ)	14	27	$3,5 \cdot 10^{-5}$	3,1
Неопрен W (Дюпон, США)	8	15	$2,1 \cdot 10^{-4}$	3,0	Неопрен VM-1 (Дюпон, США)	20	38	$1,3 \cdot 10^{-5}$	2,8
Наирит Р (Завод им. Кирова, СССР)	8	15	$2,1 \cdot 10^{-4}$	3,2	Неопрен WX (Дюпон, США)	40	78	$1,5 \cdot 10^{-6}$	2,9
					Неопрен WRT (Дюпон, США)	90	175	$1,3 \cdot 10^{-7}$	3,0

легко найти точное соотношение между величинами  $t_x$  и  $t_{1/2}$ . В основу доказательства берем третью производную уравнения Аврами в виде

$$\frac{d^3}{dt^3} \left( \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \right) = k n e^{-k t^n} [(n-1)(n-2) \cdot t^{n-3} - 3(n-1)k n t^{2n-3} + k^2 n^2 t^{3(n-1)}]. \quad (5)$$

Так как во времени  $t = t_x$  третья производная равняется нулю, можно, комбинируя уравнения (5) и (2), получить выражение:

$$(n-1)(n-2) - n \ln 2 \cdot \left( \frac{t_x}{t_{1/2}} \right)^n \cdot \left[ 3(n-1) - n \ln 2 \left( \frac{t_x}{t_{1/2}} \right)^n \right] = 0. \quad (6)$$

Решая уравнение (6), получим конечное соотношение между  $t_x$  и  $t_{\frac{1}{2}}$ .

$$t_x = \sqrt[n]{\frac{3(n-1) - \sqrt{5n^2 - 6n + 1}}{2n \ln 2} t_{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

Знание соотношения между  $t_x$  и  $t_{\frac{1}{2}}$  имеет и практическое значение, так как можно с достаточной точностью предсказать значение обычно определяемой величины  $t_{\frac{1}{2}}$  уже из начальной стадии процесса кристаллизации. Так, например, для  $n = 3$  было рассчитано  $t_{\frac{1}{2}} / t_x = 1,81$ , в то время как

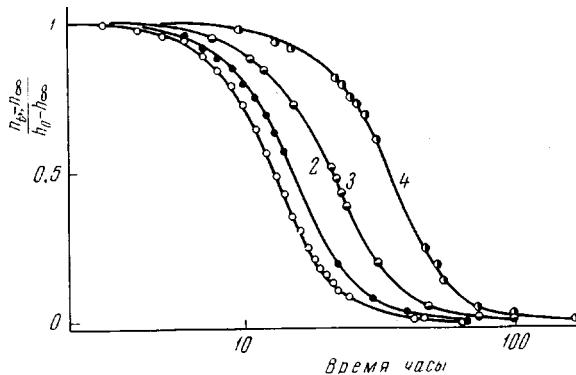


Рис. 3. Кристаллизационные изотермы неопрена W при  $-10$  (1),  $0$  (2),  $5$  (3) и  $10^\circ$  (4)

экспериментальное значение (арифметическое среднее из 30 измерений) равнялось  $1,9 \pm 10\%$ , что находится в удовлетворительном соотношении с рассчитанным значением.

Другим важнейшим фактором, определяющим кристаллизационный процесс, является зависимость скорости кристаллизации полимера от температуры кристаллизации. На рис. 3 изображены изотермы кристаллизации неопрена W, полученные при разных температурах. Из этого рисунка видно, что при понижении температуры изотермы смещаются параллельно друг другу влево по оси абсцисс, что вызвано увеличением скорости кристаллизации. Изотермы и в этом случае имеют одинаковую форму и горизонтальным перемещением их можно привести к взаимному совмещению. В табл. 2 приведены остальные величины, характеризующие кинетику кристаллизации при различных температурах у неопрена W. Из таблицы видно, что величины, характеризующие скорость кристаллизации полимера ( $t_x$ ,  $t_{\frac{1}{2}}$  и  $k$ ), значительно меняются, в то время как значения константы  $n$  во всех случаях опять практически одинаковы. Следовательно, можно утверждать, что температура кристаллизации не меняет механизма зарождения и роста кристаллической фазы в исследованной нами области температур. Необходимо отметить, что определяемая величина  $t_{\frac{1}{2}}$  только приблизительно соответствует определяемой некоторыми авторами [14, 15] величине  $t_{\max}$  (время, необходимое для достижения максимальной скорости кристаллизации). Точное соотношение между величинами  $t_{\frac{1}{2}}$  и  $t_{\max}$  можно определить

Таблица 2  
Влияние температуры кристаллизации на кинетику кристаллизации неопрена W

Температура кристаллизации, $^\circ\text{C}$	$t_x$ , часы	$t_{\frac{1}{2}}$ , часы	$k$ , $\text{час}^{-3}$	$n$
10	18	34	$1,8 \cdot 10^{-5}$	3,1
5	11	21	$7,5 \cdot 10^{-5}$	3,1
0	8	15	$2,1 \cdot 10^{-4}$	2,8
-5	6,5	12,5	$3,5 \cdot 10^{-4}$	2,9
-10	7	13	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,1
-15	8	15	$2,1 \cdot 10^{-4}$	3,0
-25	18	35	$1,6 \cdot 10^{-5}$	3,0

из второй производной уравнения Аврами

$$\frac{d^2}{dt^2} \left( \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \right) = n k e^{-kt} [(n-1)t^{n-2} - nkt^{2(n-1)}]. \quad (8)$$

Так как в точке  $t = t_{\max}$  вторая производная равняется нулю, можно уравнение (8) записать в форме

$$(n-1) = nkt_{\max}^n. \quad (9)$$

Подставляя в уравнение (9) выражение (2), найдем конечное соотношение между  $t_{\max}$  и  $t_{1/2}$

$$t_{\max} = \sqrt[n]{\frac{n-1}{n \ln 2}} t_{1/2}. \quad (10)$$

Соотношение между обеими величинами зависит только от величины  $n$  и поэтому возможно для отдельных значений константы  $n$  привести коэффициенты для пересчета  $t_{\max}$  на  $t_{1/2}$ . (Так, например, для  $n = 2, 3, 4$   $t_{\max} / t_{1/2} = 0,85; 0,99; 1,16$ ). Таким образом, для  $n = 3$ , которое мы получили при анализе наших экспериментальных изотерм, можно считать

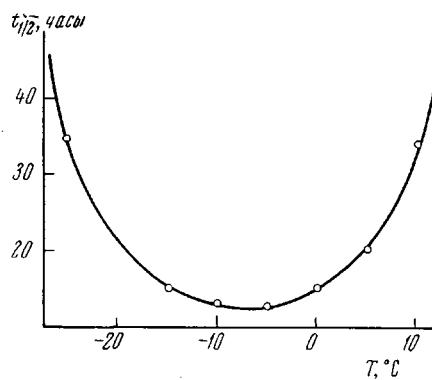


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость полупериода кристаллизации неопрена W от температуры кристаллизации

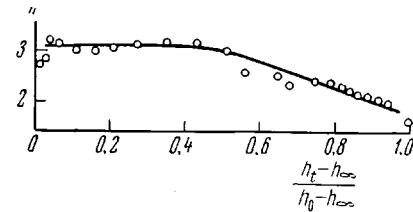


Рис. 5

Рис. 5. Поведение константы Аврами  $n$  в течение процесса кристаллизации неопрена W. Температура кристаллизации — 10° (см. рис. 3, кривая 1)

$$\text{По оси абсцисс } 1 - \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty}$$

величины  $t_{\max}$  и  $t_{1/2}$  практически идентичными. По нашему мнению, более удобной является величина  $t_{1/2}$ , так как ее можно определить с большей точностью, чем  $t_{\max}$ . Величину  $t_{\max}$  предлагаем определять только в случаях, когда невозможно точно измерить начальную или конечную часть кристаллизационной изотермы.

Скорость кристаллизации сильно зависит от температуры кристаллизации, что видно из рис. 4, где графически показаны некоторые данные табл. 2. Из рисунка видно, что кривая зависимости полупериод кристаллизации — температура кристаллизации имеет минимум около  $-5^\circ$ , который соответствует условиям максимальной скорости кристаллизации.

Возникает вопрос, как изменяется константа  $n$  уравнения Аврами на отдельных стадиях кристаллизационного процесса (рис. 5). Из рисунка видно, что кристаллизация полихлоропрена протекает в две стадии. В первой стадии величина  $n$  практически постоянна (кроме начальных точек, измеренных с относительно большой ошибкой) и характеризует первичную кристаллизацию эластомера. Во второй стадии (начиная приблизительно со значения  $\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = 0,5$ ) наступает уменьшение величины  $n$ , что типично для вторичной кристаллизации полимера.

В заключение следует отметить, что в зависимости от типа полихлоропренового каучука и температуры кристаллизации значительно изменяют-

ся величины, связанные со скоростью кристаллизации ( $t_x$ ,  $t_{1/2}$ ,  $k$ ), в то время как величина  $n$ , определяющая характер кристаллического процесса, остается практически постоянной. Поэтому величину константы  $n = 3$  (среднее арифметическое из всех измерений) можно считать характеристической для кристаллизации изученных полихлоропреновых каучуков. Это значение, однако, может соответствовать нескольким типам зародышеобразования и роста кристаллов. По Аллену [16] могут иметь место два случая: 1) трехмерный рост при гетерогенном механизме зародышеобразования; 2) двухмерный рост при гомогенном зародышеобразовании.

Справедливость того или иного типа кристаллизации может быть выяснена только прямыми микроскопическими исследованиями. Возможность гомогенного зародышеобразования и двухмерного роста кристаллов нам кажется менее вероятной. Скорее всего здесь идет гетерогенное зародышеобразование и трехмерный рост кристаллов, так как образование гомогенных зародышей является почти идеальным случаем кристаллизации и в реальных условиях маловероятно.

#### Выводы

1. Первичную кристаллизацию исследованных в данной работе образцов полихлоропренового каучука с достаточной точностью можно описать уравнением Аврами

$$\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = e^{-kt^s}$$

Величина константы  $k$  полихлоропренового каучука зависит от типа каучука и температуры кристаллизации.

2. Кривая зависимости полупериода кристаллизации от температуры имеет минимум с наименьшим значением  $t_{1/2}$  при температуре около  $-5^\circ$ .

3. Изотермы кристаллизации исследованных типов полихлоропренов совместимы при перемещении их по оси абсцисс и согласуются с уравнением Аврами в начальной стадии процесса кристаллизации (практически до  $t = t_{1/2}$ ). В конечной стадии наблюдаются отклонения от теоретической зависимости, вызванные вторичной кристаллизацией полимера.

Научно-исследовательский институт  
при И.П. Каучук

Кратузы над Влтавой  
Чехословакия

Поступила в редакцию  
20 I 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

- V. E. Lucas, P. H. Johnson, L. B. Wakefield, B. L. Johnson. Industr. and Engng. Chem. 41, 1626, 1949.
- J. T. Maynard, W. E. Mochel, J. Polymer Sci. 13, 235, 1954.
- R. M. Murray, J. D. Detember, Rubber Chem. and Technol. 34, 668, 1961.
- A. N. Gent, J. Polymer Sci. A3, 3787, 1965.
- В. Грмела, Л. Мегарская. Каучук и резина, 1966, № 9, 31.
- I. Kossler, L. Syob, J. Polymer Sci., 54, 17, 1961.
- C. Haudret, M. Morin, Rev. gen. caoutchouc, 42, 395, 1965.
- N. Bekkedahl, J. Res. Natl. Bur. Standards, 43, 145, 1949.
- M. Avrami, J. Chem. Phys. 7, 1103, 1939.
- L. B. Morgan, J. Appl. Chem. 4, 160, 1954.
- Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
- J. N. Hay, J. Polymer Sci., A3, 433, 1965.
- J. H. Magill, Polymer, 3, 43, 1962.
- Г. Е. Новикова, О. Н. Трапезникова, Каучук и резина, 1964, № 3, 1.
- А. И. Марей, Н. П. Кузнецов, Г. Е. Новикова, Каучук и резина, 1965, № 3, 41.
- P. W. Allen, Trans. Faraday Soc. 48, 1178, 1952.

#### KINETIC OF CRYSTALLIZATION OF CHLOROPRENE RUBBER V. Grmela, L. Megarskaya

##### Summary

Kinetic of crystallization of commercial chloroprene rubbers (nairit R, neoprenes AD-40, W, VM-I, WX, WRT and perbunan C-110) are studied by means of dilatometric technique. Crystallization isotherms in all cases are obeyed to superposition rule with theoretical isotherm at  $n = 3$ . The experimental points well correspond to theoretical curve at initial stage of crystallization ( $t / t_{1/2}$ ) and later deviations are caused by secondary crystallization occurs.