

3. Ю. А. Кругляк, Г. Г. Дядюша, В. А. Куприевич, Л. М. Подольская, Г. И. Каган, Методы расчета электронной структуры и спектров молекул, изд-во «Наукова думка», 1969.
 4. R. Hoffmann, J. Chem. Phys., **39**, 1397, 1963.
 5. L. Oleari, L. Sipio, E. Michelis, Molek. Phys., **10**, 97, 1967.
 6. E. Clement, D. L. Raimondi, J. Chem. Phys., **38**, 2656, 1963.
 7. K. Linding, Acta Chem. Scand., **19**, 1509, 1965.
-

УДК 541.64 : 548.517

ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРА КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПЛЕНОК ИЗ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА ОТ УСЛОВИЙ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

A. A. Martirosyan, B. A. Rapaport, H. A. Bezirganyan

В данной работе рентгеновским методом [1—3] и методом малоуглового рассеяния света [4, 5] изучено влияние на структуру пленок хлоропренового каучука температуры изготовления и скорости испарения растворителя. Известно, что изменение размеров кристаллитов и сферолитов определенным образом влияет на морфологию каучуков, поэтому имеет важное значение исследование размеров кристаллитов и сферолитов в зависимости от условий их образования.

Для исследования были приготовлены пленки из образца хлоропренового каучука — наирита, заполимеризованного при 5° с регулятором — серой. Раствор этого образца в бензоле вливали равными порциями в одинаковые сосуды. Из них при температурах — 10—35° формовали пленки (испарение происходило с открытой поверхности сосуда). Затем для каждого из температурных режимов формования пленки скорость испарения растворителя регулировали изменением размеров зеркала поверхности испарения раствора с таким расчетом, чтобы для каждой из температур формования скорость испарения отличалась бы как $v : v/3$, где $v = v_1$ (одна серия опытов), а $v/3 = v_2$ (другая серия опытов). Следовательно, скорость испарения для каждой из температур формования во второй серии опытов втрое выше, чем в тех же температурных условиях в первой серии. Пленки, полученные формированием в разных температурных режимах при двух различных скоростях испарения растворителя, были исследованы рентгенографическим и оптическим методами. Для скорости испарения v_1 были получены пленки 1—7 при температурах формования — 10, —6, 0, 6, 10, 25, 35° соответственно, а для скорости v_2 — пленки 8—14 при тех же соответствующих температурах формования (регулятор — сера).

Рентгенограммы были получены в специальных камерах на установке УРС-60 с $\text{Cu}K\alpha$ -излучением. Плоская рентгеновская пленка была вставлена перпендикулярно первичному пучку. Рентгенограммы имели вид концентрических окружностей (дифракция в поликристаллических образцах). Для определения размеров кристаллитов эти рентгенограммы были микрофотометрированы в радиальном направлении, а ширины линий и размеры кристаллитов определяли методом, описанным в работах [1—3].

Рентгенографические исследования. Сравнительно резкие и четкие рентгеновские дифракционные линии, полученные на рентгенограммах всех образцов, являются доказательством того, что последние находились в кристаллическом состоянии. Но, как показывают микрофотограммы этих дифракционных линий, полуширины дифракционных максимумов на рентгенограммах различных образцов значительно отличаются друг от друга.

На рис. 1 приведена рентгеновская кратина образца 3, а на рис. 2 — микрофотометрические кривые образцов 3 и 7. Разница между полуширинами дифракционных максимумов вызвана изменениями в размерах кристаллитов (влияние других факторов на полуширины дифракционных линий описано в [6, 7]).

Эксперимент и расчеты показали, что при постоянной скорости испарения с изменением температуры формования размеры кристаллитов в

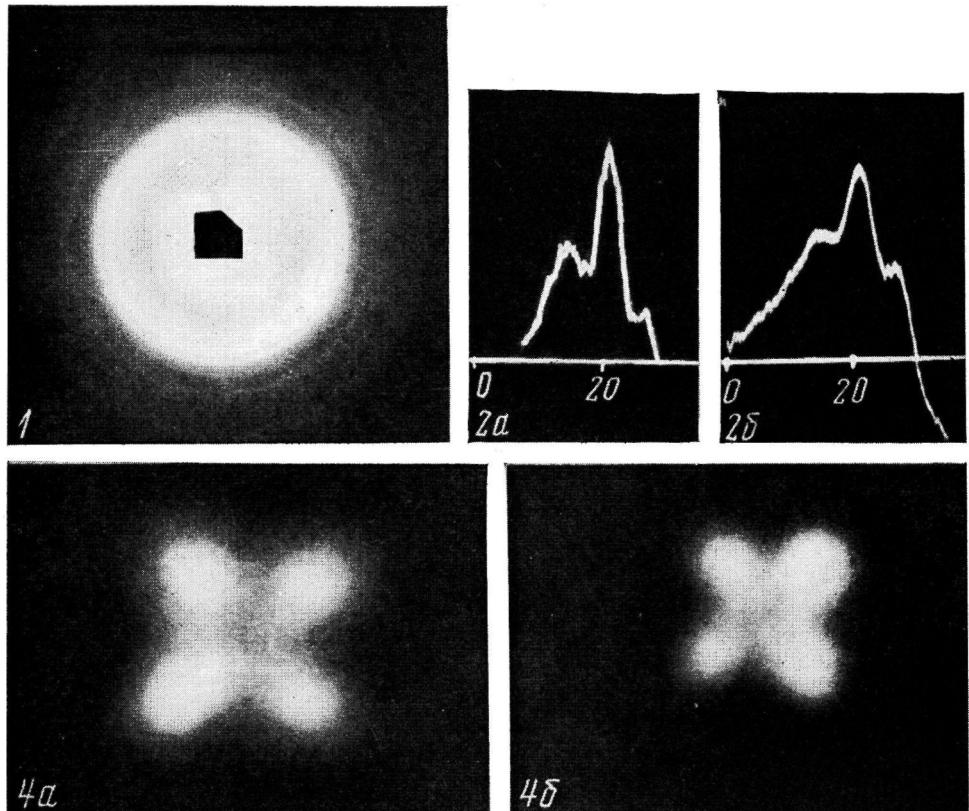


Рис. 1. Рентгеновская картина образца 3, полученного при 0° (температура испарения растворителя)

Рис. 2. Микрофотограмма рентгенограммы образца 3, полученного при 0° (а), 35° (б) (температура испарения растворителя)

Рис. 4. Световая малоугловая дифракционная картина образцов 3 (а) и 7 (б)

исследуемых пленках изменяются определенным образом (рис. 3), т. е. в интервале температур $-10 - +6^\circ$, кривая зависимости размеров кристаллитов от температуры изготовления идет вверх, а в интервале от 6 до 35° наблюдается спад кривой. Максимум на указанной кривой находится в области температуры 6° . Сказанное в одинаковой мере относится к кривой 1 и 2. Однако, как следует из рис. 3, кривая 1, соответствующая скорости испарения V_1 , резко отличается от кривой 2, соответствующей скорости испарения V_2 . Сравнивая размеры кристаллитов в пленках с одинаковыми температурами испарения, можно легко заметить, что они

больше в пленках с меньшей скоростью испарения. В то же время для сравнительно низких температур (например, при -10°), хотя скорость испарения достаточно мала, размеры кристаллитов в пленках

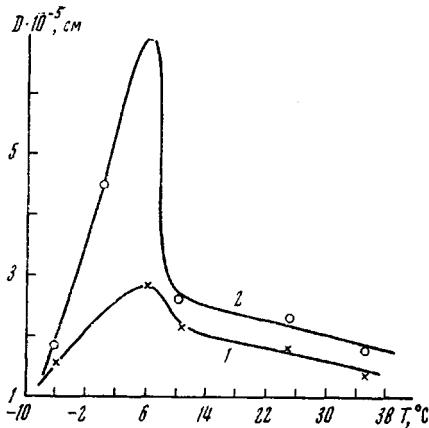


Рис. 3. Зависимость размеров кристаллитов D от температуры получения пленок из раствора для образцов 1—7 (1) и 8—14 (2)

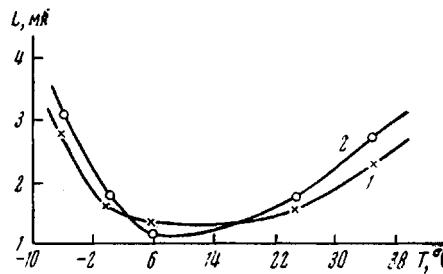


Рис. 5. Зависимость размеров сферолитов Z , образованных в пленках хлоропренового каучука, от температуры получения пленок для образцов 1—7 (1) и 8—14 (2)

невелики. Это можно объяснить тем, что при более низких температурах тепловое движение макромолекул замедляется, тем самым ухудшаются условия кристаллизации, что и препятствует возникновению сравнительно больших кристаллитов. Дальнейший рост температуры (в интервале $-6 - +6^\circ$) приводит к довольно интенсивному тепловому движению макромолекул, очевидно, вполне достаточному для образования более крупных кристаллитов. И, как видно из рис. 3, размеры кристаллитов наиболее крупны в области температуры 6° . Следовательно, можно сказать, что в области именно этой температуры интенсивность теплового движения макромолекул оказывается наиболее оптимальной для образования кристаллов. Последующий рост температуры настолько увеличивает скорость испарения растворителя с открытой поверхности раствора, а следовательно, и уменьшает время образования пленки, что приводит с одной стороны, к быстрому концентрированию раствора, а с другой — к повышению интенсивности теплового движения макромолекул. Следовательно, два фактора — уменьшение общего времени испарения (времени образования пленки) и увеличение интенсивности теплового движения макромолекул приводят к уменьшению размеров кристаллитов. Следует сказать, что хотя ход кривых 1 и 2 и закономерность их изменений от температуры формования пленки аналогичны, в количественном отношении они резко отличаются друг от друга.

Как уже упоминалось выше, размеры кристаллитов при одинаковых температурах больше в образцах с меньшей скоростью испарения растворителя (рис. 3). Этот факт объясняется тем, что при одинаковых температурах изготовления в процессе кристаллообразования начинает играть главенствующую роль уже скорость испарения растворителя. При

меньшей скорости испарения и постоянной температуре макромолекулы успевают сложиться в более крупные кристаллиты. Подтверждением правильности этих объяснений служат результаты исследования образцов методом малоуглового рассеяния поляризованного света.

Оптические исследования. Все образцы пленок были исследованы также методом малоуглового рассеяния поляризованного света. Были подсчитаны размеры сферолитов по методике, описанной в [4, 5].

На рис. 4, 5 приведены световые малоугловые дифракционные картины образцов 3 и 7 и кривые зависимости размеров сферолитов от температуры изготовления пленок соответственно. Как видно из рис. 5, вначале с увеличением температуры размеры сферолитов уменьшаются, пройдя точку минимума, которая опять-таки оказывается в области температуры 6°, затем с ростом температуры эти размеры увеличиваются. При сравнении рис. 3 и 5 нетрудно убедиться в том, что зависимость размеров сферолитов от температуры испарения является полной противоположностью зависимости размеров кристаллитов от температуры испарения: увеличиваются размеры кристаллитов и уменьшаются размеры сферолитов. Это можно объяснить тем, что в области температуры 6° возникают наиболее благоприятные условия для наибольшего числа зародышей и для укрупнения кристаллитов. Увеличение числа зародышей приводит к уменьшению размеров сферолитов [8—10].

Выводы

1. Размеры кристаллитов и сферолитов, образованных в пленках хлоропренового каучука, полученных из его растворов методом испарения растворителя, зависят от температуры формования пленок.
2. Размеры кристаллитов в образовавшихся пленках хлоропренового каучука изменяются с изменением температуры получения пленок, проходя точку максимума (оптимальная температура 6°).
3. Размеры сферолитов уменьшаются с повышением температуры формования пленок, проходя через точку минимума (оптимальная температура 6°).
4. Размеры кристаллитов и сферолитов, образованных в пленках хлоропренового каучука, зависят от скорости испарения при прочих одинаковых условиях.

Ереванский государственный
университет

Поступила в редакцию
28 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Госхимиздат, 1950.
2. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
3. Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновых лучей, Изд-во иностр. лит., 1950.
4. С. Я. Френкель, Т. И. Волков, В. Г. Барапов, Л. Г. Шалтыко, Высоко-молек. соед., 7, 854, 1965.
5. В. Г. Барапов, П. А. Безирганич, К. А. Гаспарян, Ю. А. Ра паин, Изв. АН АрмССР, Физика, 5, 47, 1970.
6. Г. С. Жданов, Основы рентгеноструктурного анализа, ГИТЛ, 1940.
7. Н. Н. Качанов, Л. И. Миркин, Рентгеноструктурный анализ, Машгиз, 1960.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Докл. АН СССР, 142, 844, 1962.
9. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Докл. АН СССР, 146, 1337, 1962.
10. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.