

МОРФОЛОГИЯ И КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА НАИРИТ НП

*Г. Т. Ованесов, К. А. Гаспарян, Ю. К. Кабалян,
В. Г. Баранов*

Известно [1,2], что при охлаждении полимера, способного кристаллизоваться ниже температуры плавления, в нем образуются кристаллические области характерной формы и размеров. В процессе кристаллизации полимера меняются его механические и физические свойства, поэтому степень кристалличности является одной из важных характеристик полимера. Однако, как правило, механические свойства полимеров далеко не всегда определяются лишь степенью кристалличности и во многом зависят от надмолекулярного строения системы, в частности от формы, размеров и плотности упаковки кристаллических областей [3].

Наиболее полную информацию можно получить при параллельном изучении кинетики образования и роста отдельных надмолекулярных структур и изменения степени кристалличности во времени, что и является целью данной работы.

В качестве объекта исследования был выбран хлоропреновый каучук наирит НП, полученный эмульсионной полимеризацией хлоропрена при 10° с использованием в качестве регулятора меркаптана. Основной особенностью наирита НП является его высокая регулярность (содержание 1–4-транс-конформаций 90% [4]), которая обуславливает хорошую кристаллизуемость полимера [5, 6]. В работе использовали методы малоуглового рассеяния плоскополяризованного света [7, 8], поляризационной микроскопии, а также измерение диэлектрических параметров [9]. Морфологию и кинетику кристаллизации изучали при 22,5 ± 0,5°. Для исследования кинетики роста сферолитов методом малоуглового рассеяния плоскополяризованного света использовали установку, в которой источником света была лампа накаливания с синим светофильтром ($\lambda = 435 \text{ нм}$). Регистрацию интенсивности рассеянного плоскополяризованного света производили гониометрически с помощью счетной установки для рентгеновского спектрометра «ССС» с самописцем. Типичные кривые распределения интенсивности малоуглового рассеяния плоскополяризованного света приведены на рис. 1. Кривая *a* соответствует начальному моменту сферолитизации. По мере развития процесса кристаллизации интенсивность рассеяния возрастает, а угол рассеяния уменьшается (кривая *b*).

Среднедифракционный радиус определяли из кривых распределения интенсивности [7] по формуле

$$\bar{R} = \frac{\lambda}{\pi \sin \theta_{\max}}, \quad (1)$$

где λ — длина волны света в среде; θ_{\max} — полярный угол, соответствующий максимуму интенсивности рассеяния. Интервал между измерениями составлял 15–20 мин. Время измерения не превышало 2 мин. В промежутке между измерениями источник света отключали. Характер изменения степени кристалличности определяли по изменению емкости конденсатора, между обкладками которого находился исследуемый полимер [9]. Емкость измеряли при частоте 800 Гц на приборе ВМ-400 (Тесла). При этом на оси ординат кривой изменения степени кристалличности во времени откладывали нормированную емкость $(C_t - C_k) / (C_a - C_k)$, где C_t — емкость в момент вре-

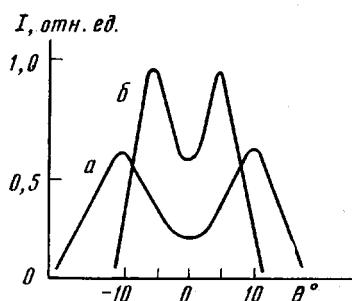


Рис. 1. Распределение интенсивности малоуглового рассеяния света: *a* — начало кристаллизации, *b* — конечное распределение

К статье Г. Т. Ованесова и др.

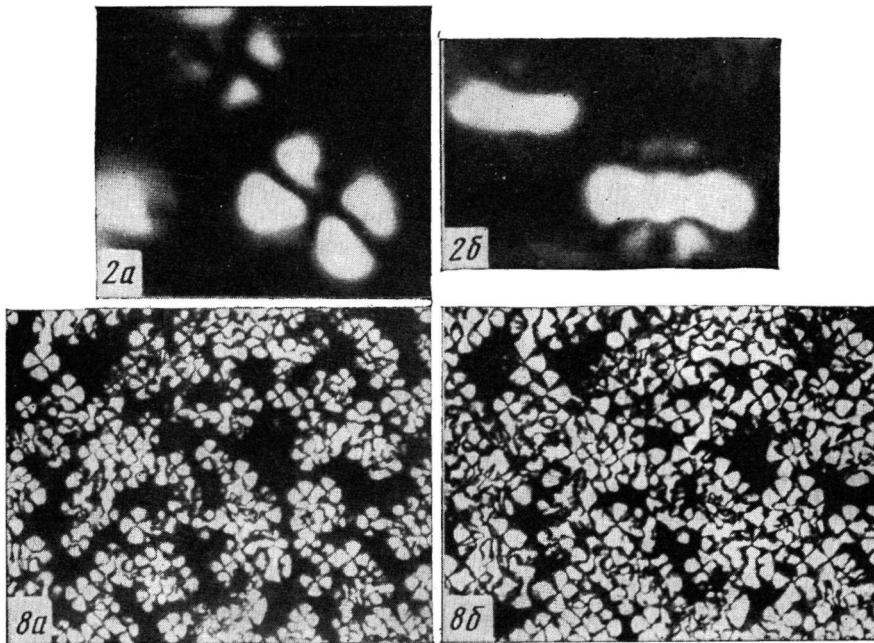


Рис. 2. Микроскопическая картина гашения в поляризованном свете при скрещенных поляроидах при различной ориентации одного и того же участка образца (см. текст)

Рис. 8. Микроскопическая картина образца через 12 (а) и через 22 часа после начала кристаллизации (б)

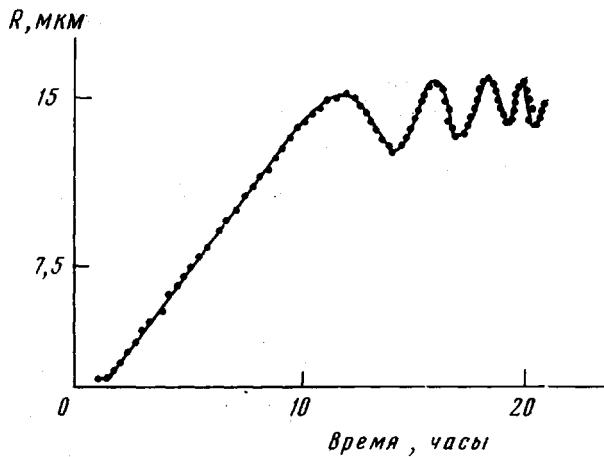


Рис. 3. Экспериментальная зависимость \bar{R} от времени опыта

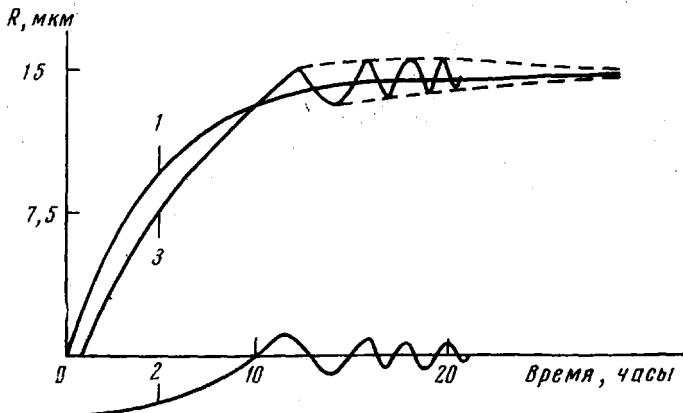


Рис. 4. Кривые, соответствующие соотношению (3):
1 — первое и 2 — второе слагаемое правой части; 3 — результирующая кривая

мени t , C_k — емкость закристаллизованного полимера, C_a — емкость аморфного образца. Тип роста и характер зародышеобразования определяли сравнением экспериментальной кривой с теоретической [9, 10], полученной для показателя Авраами $n = 1-4$ согласно уравнению

$$\ln \frac{C_t - C_k}{C_a - C_k} = -kt^n \quad (2)$$

Показатель степени n определяется типом роста и характером зародышеобразования. Для теоретической кривой коэффициент n определяли методом подбора. Из зависимости $\lg [-\ln (C_t - C_k) / (C_a - C_k)]$ от $\lg t$ также были получены значения n и k .

Результаты и их обсуждение

Развитие сферолита состоит из двух стадий — зародышеобразования и роста. Рассмотрим вначале, по какому механизму идет зародышеобразование при кристаллизации хлоропренового каучука. На рис. 2, а дана микрофотография отдельного кристаллического образования в начальной стадии развития, которому предшествует картина, характерная для палочкообразной структуры. Микрофотография на рис. 2, б получена с того же участка образца поворотом его на 45° вокруг вертикальной оси микроско-

па. Анализ этих микрофотографий показывает, что рост сферолитов идет по механизму дендритного ветвления через снопообразование [11]. В случае, если поляризатор (анализатор) направлен вдоль оси веера, получают картину типа рис. 2, а, если поляризатор находится под углом, близким к 45° , картина соответствует рис. 2, б. Для наирита НП завершение роста таких образований в процессе перехода палочка — сферолит при 23° наблюдается при размере веерообразных структур порядка

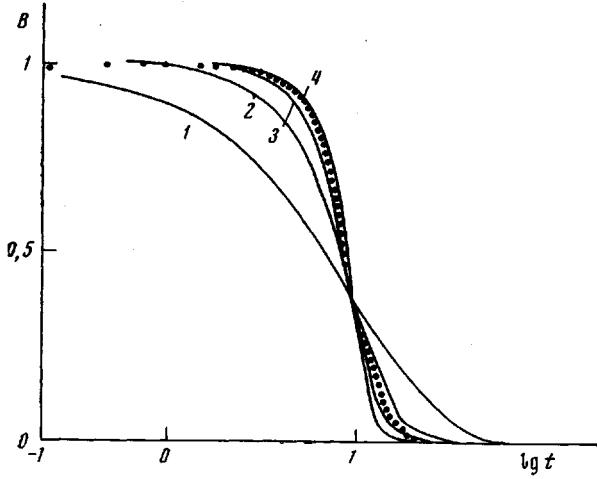


Рис. 5

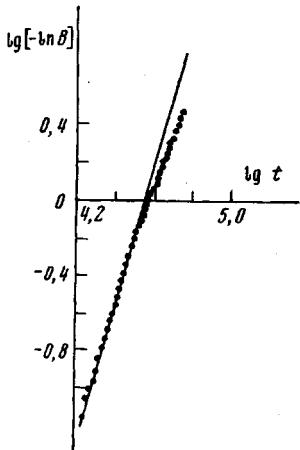


Рис. 6

Рис. 5. Сопоставление теоретических изотерм при $n = 1-4$ и экспериментальных данных (точки); $(C_t - C_k) / (C_a - C_k) = B$

Рис. 6. Изменение $-\ln B$ во времени в логарифмическом масштабе

5—6 мкм, после чего идет сферолитный рост. Микроскопические наблюдения показали, что зародышеобразование при этой температуре носит спорадический характер. На рис. 3 представлена экспериментальная кривая изменения среднедифракционного радиуса во времени, полученная методом малоуглового рассеяния плоскополяризованного света. Эта зависимость позволяет определить такие параметры, как скорость роста, время индукции и радиус насыщения.

В данной работе для среднедифракционного радиуса эмпирически была получена формула, хорошо воспроизводящая экспериментальную зависимость, приведенную на рис. 3.

$$\bar{R} = R_n (1 - e^{-2vt}) - (R_{\max}^1 - R_{\min}^1) e^{-vt/2} \cos(vt)^4, \quad (3)$$

где \bar{R} — среднедифракционный радиус сферолитов; R_n — среднедифракционный радиус насыщения; R_{\max}^1 и R_{\min}^1 — первые максимум и минимум среднедифракционного радиуса соответственно; v имеет размерность частоты (рис. 4). Оба слагаемых правой части соотношения (2) и их сумма представлены на рис. 4. Из кривой 3 рис. 4 видно, что до определенного момента t_1 рост среднедифракционного радиуса мало отличается от линейного. Затем изменение радиуса приобретает осциллирующий характер. Сделаем предположение, что кривая 1 рис. 4 соответствует сферолитному росту при мгновенном и одноактном зародышеобразовании. Смещение по оси времени за счет второго члена соотношения (2) можно представить как уменьшение среднедифракционного радиуса в каждый данный момент времени в результате спорадичного характера зародышеобразования. Появление мелких сферолитов в процессе кристаллизации приводит к уменьшению среднедифракционного размера. В общем случае

изменение \bar{R} является результатом конкуренции роста имеющихся сферолитов и появления новых мелких сферолитов. Если к моменту t_1 рост части сферолитов прекратится, то в результате этой конкуренции произойдет уменьшение \bar{R} . Последующее увеличение радиуса происходит в связи с увеличением размеров сферолитов, продолжающих свой рост. По такому же механизму идут и последующие изменения \bar{R} до полного заполнения образца сферолитами.

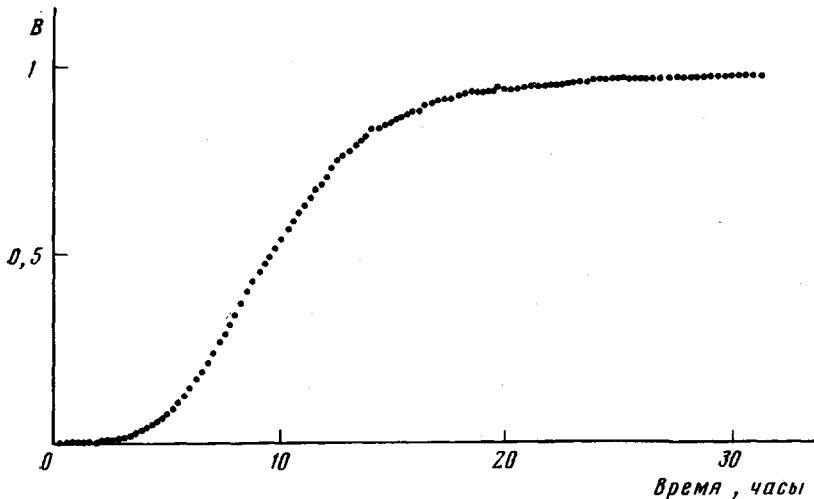


Рис. 7. Изотерма кристаллизации при 23°

Рассмотрим данные, полученные при изучении кинетики степени кристалличности и из микрофотографий в связи с изменением средних размеров сферолитов. На рис. 5 приведены экспериментальная изотерма кристаллизации и теоретические кривые при $n = 1 - 4$ согласно формуле (1), а на рис. 6 — зависимость $\lg[-\ln(C_t - C_k) / (C_a - C_k)]$ от $\lg t$. Из сравнения кривых рис. 5 видно, что на начальных стадиях кристаллизации, где обычно наблюдается наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических изотерм [10], для наирита НП показатель n принимает значение, близкое к четырем. Из линейной зависимости (рис. 6) получено значение $n = 3,8$ для начальных стадий кристаллизации. Значение n , близкое к четырем, говорит о спорадичном характере зародышеобразования и трехмерном росте [5]. На кривой изменения степени кристалличности (рис. 7) промежуткам перехода от максимума к минимуму (рис. 3) соответствует уменьшение скорости, что говорит о взаимном подавлении роста сферолитов. На микрофотографиях (рис. 8) показаны участки образца, соответствующие по времени первому максимуму за час до полного заполнения образца сферолитами. Наличие областей скоплений, где, по-видимому, происходит взаимное подавление в росте сферолитов, изменение в скорости роста степени кристалличности и спорадичного характера зародышеобразования — наиболее вероятные основные причины появления осцилляции на кривой и изменения среднедифракционного радиуса, полученной для наирита НП (рис. 4).

Выводы

- Установлено, что в наирите НП при 23° рост сферолитов начинается на спорадически образующихся палочкообразных зародышах, а их дальнейшее развитие идет через дендридные ветвления. Из характера изменения степени кристалличности наирита НП следует, что при этом тип роста сферолитов трехмерный, а зародышеобразование спорадично.

2. Показано, что на кривой изменения среднедифракционного радиуса сферолитов наблюдается осцилляция, обусловленная конкуренцией роста и появления новых сферолитов. Скорость роста степени кристалличности на участке осцилляции уменьшается.

3. Получено эмпирическое соотношение, удовлетворительно воспроизводящее экспериментальную зависимость изменения среднедифракционного радиуса сферолитов во времени.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
2. Ф. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
3. Т. И. Соголова. Механика полимеров, 1965, № 1, 1.
4. Р. Х. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, «Химия», 1967.
5. Б. М. Горелик, П. М. Горбунов, М. Ф. Бухина, Высокомолек. соед., 6, 321, 1964.
6. В. Г. Баранов, П. А. Безирганян, К. А. Гаспарян, Ю. А. Рацян, Изв. АН АрмССР, Физика, 5, 47, 1970.
7. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys., 31, 1873, 1960.
8. С. Я. Френкель, Т. М. Волков, В. Г. Баранов, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., 7, 854, 1965.
9. J. Shimek, F. Muller, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 234, 1092, 1969.
10. Л. Н. Манделькери, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
11. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, «Мир», 1968.

УДК 541.(64+24):547.39

ВЗАЙМОСВЯЗЬ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ С ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРОЙ ИХ ЦЕПЕЙ

Ю. Н. Панов, Н. Т. Куралова, С. Я. Френкель

В методе вариации состава смешанного растворителя [1], компоненты которого взаимодействуют избирательным образом со звеньями макромолекулярных цепей дифильных сополимеров, кроются широкие возможности для изучения как структуры и реологического поведения концентрированных растворов полимеров [2—4], так и особенностей гидродинамического поведения изолированных макромолекул в разбавленных растворах [5, 6]. В частности, ранее было установлено [5], что у сополимера метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК) в смешанном растворителе дихлорэтане (ДХЭ) и диметилформамиде (ДМФА) наблюдается поджатие клубков, прогрессирующее с ростом молекулярного веса и мольного содержания МАК в макромолекулах. Эффекты поджатия уменьшаются с увеличением концентрации ДМФА в растворителе и при некотором критическом значении состава растворителя полностью исчезают. (Сравнение делается с гомополимером MMA той же степени полимеризации.)

Наблюдаемые изменения конформации макромолекулярных клубков обусловливаются смещением динамического равновесия между распадом и образованием внутрицепных водородных связей в сторону распада за счет возникновения контактов полимер — растворитель. Примечательно, что для серии сополимеров со статистическим распределением звеньев МАК вдоль полимерной цепи при различных степенях полимеризации \bar{P}_n и составах изменение гидродинамического объема в функции от состава растворителя можно представить в виде обобщенной кривой в координатах

$$\frac{[\eta]_{\text{ПММА}} - [\eta]_{\text{СП}}}{[\text{МАК, мол. \%}] \bar{P}_n} \quad \text{от.} \quad \frac{[\text{ДМФА, об. \%}]}{[\text{МАК, мол. \%}]},$$