

УДК 539(2+3+4):532.78

**ВЗАИМОСВЯЗЬ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ С МОРФОЛОГИЕЙ
И ПРОЧНОСТЬЮ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ ПЛЕНОК**

Г. Т. Ованесов, Р. Л. Кафуев, Ю. Е. Кабалян

Диэлектрическим методом изучена кинетика кристаллизации при одноосном растяжении из расплава полярного эластомера. Получены кривые температурной зависимости валовой скорости кристаллизации для различных степеней вытяжки пленок хлоропренового каучука (наирит НП). При изменении удлинения α от 2 до 5 показатель степени Аврами n уменьшается от 2 до 1. Анализ результатов дает увеличение поверхностной энергии образующихся кристаллитов с ростом α . Отношение температур, соответствующих максимальным скоростям кристаллизации, к температурам плавления, рассчитанным по уравнению Флори, для всех рассмотренных удлинений постоянно. Увеличение α , приводящее к изменению морфологии и уменьшению n , соответствует росту прочности на разрыв.

Кристаллизация полимеров из расплава в поле внешних сил позволяет получить различные надмолекулярные организации, такие как косые кристаллы различного типа, структуры типа «шиш-кебаб» одномерные кристаллы с распрямленными в направлении растяжения цепями [1] и др. Именно большая длина молекулы приводит к возможности ориентационной кристаллизации из расплава сплющенного полимера при постоянном удлинении. Для исключения течения при растяжении необходимо наличие спивок, которые также позволяют сравнить степень ориентации аморфных участков цепей и ориентацию кристаллов, образующихся после охлаждения образца [2]. При кристаллизации из расплава с увеличением удлинения наблюдается возрастание температуры плавления образующихся морфологических элементов структуры [2, 3], хорошо описываемое уравнением, полученным Флори [4]

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}^0} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} = \frac{R}{\Delta H_{\text{пл}}} \left[\left(\frac{6}{\pi m} \right)^{\frac{n}{m}} \alpha - \frac{\alpha^2}{2m} - \frac{1}{\alpha m} \right], \quad (1)$$

где $T_{\text{пл}}$ — равновесная температура плавления невытянутого полимера, $T_{\text{пл}}^0$ — исходная теплота плавления, $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления 1 моля статистических сегментов, R — газовая постоянная, m — число статистических сегментов между спивками, α — степень удлинения.

Важную информацию о морфологии получают при изучении скорости кристаллизации. Кинетику валовой кристаллизации можно проследить, используя параметр, чувствительный к изменению кристалличности. Уравнение Аврами, применяемое в случаях, когда параметром кристаллизации является емкость конденсатора с излучаемым образцом [5, 6], имеет вид

$$\ln \frac{C_t - C_\infty}{C_\alpha - C_\infty} = \frac{1}{1 - \lambda_\kappa} kt^n, \quad (2)$$

где C_a — емкость аморфного образца, C_t — емкость образца в момент времени t , C_k — емкость закристаллизованного образца, $1-\lambda_k$ — степень кристалличности для $t \rightarrow \infty$, k — постоянная скорости кристаллизации, n — показатель степени Аврами, определяемый типом роста и характером зародышеобразования. Валовую скорость кристаллизации, выраженную через $\tau_{0,2}$ (время, необходимое, чтобы образец закристаллизовался на 20%), согласно термодинамической теории [7], можно определить при наличии трехмерных зародышей из уравнения

$$\ln 1/\tau_{0,2} = \text{const} - \frac{E}{RT_k} - \frac{[1+(n-1)\bar{a}]}{n} \frac{D\sigma_k\sigma_a}{R(\Delta H)^2} \frac{T_{\text{пп}}}{T_k(\Delta T)^2}, \quad (3)$$

где σ_a — свободная поверхностная энергия областей перегиба макромолекул или их вывода в аморфные области, σ_k — свободная поверхностная энергия боковых граней кристаллитов, H — теплота плавления; E — энергия активации процесса переноса; $T = T_{\text{пп}} - T_k$ — степень переохлаждения; D определяется геометрией образующихся зародышей; \bar{a} — отношение свободной энергии образования вторичных зародышей к величине свободной энергии образования первичных зародышей критических размеров.

При двухмерных зародышах

$$\ln 1/\tau_{0,2} = \text{const} - \frac{E_D}{RT_k} - \frac{D\sigma_k\sigma_a}{R\Delta H} \cdot \frac{T_{\text{пп}}}{T_k\Delta T} \quad (4)$$

Кинетическое исследование кристаллизации в механическом поле в основном проводится методами поляризационной микроскопии [8], электронной микроскопии [9] и релаксации напряжения [10].

В данной работе использован диэлектрический метод для изучения кинетики валовой кристаллизации в механическом поле, применяющийся ранее [5, 6] для нерастянутых образцов, с целью определения взаимосвязи между морфологией и прочностью пленок хлоропренового каучука (наирит НП). В промышленности наирит НП используется для изготовления kleев холодного крепления резины к металлу, где вопросы кристаллизации в связи с образованием надмолекулярных организаций и их влиянием на прочностные характеристики имеют определяющую роль.

Экспериментальная часть

Наирит НП получали эмульсионной полимеризацией хлоропрена при 10° с использованием в качестве регулятора меркаптана. Основной особенностью наирита НП являлась его высокая регулярность (содержание 1-4-транс-конформаций — 90% [11]), что обуславливало ему хорошую кристаллизуемость. Пленки толщиной 150–200 μm получали высушиванием на целлофановой подложке из 4%-ного раствора в бензоле. После высыпания образцы выдерживали в течение 3 суток при 30° и давлении 10^{-10} тор для удаления остатков растворителя. Термовулканизацию проводили в вакуумном термостате при 150° в течение 40 мин., затем образцы кристаллизовали при 20°. Плавление кристаллических образований в полученных пленках проводили при 75° в течение 30 мин. Заданное удлинение расплава получали в растяжной рамке вручную с последующей изотермической кристаллизацией. Время, необходимое для достижения заданной степени переохлаждения, не превышало 10 мин. Для определения прочности на разрывной машине РМИ-5 образцы вырезали в виде лопаток с рабочей частью 4×40 mm . Растяжение проводили в сквозном цилиндрическом дьюаре при -100° (значительно ниже температуры стеклования) со скоростью 200 $\text{mm}/\text{мин}$. Для измерения емкости [5, 6] мостом переменного тока типа ВМ-400 (Тесла) пленку зажимали с двух сторон между круглыми электродами. Молекулярный вес между швивками определяли по уравнению Флори для равновесного набухания [12]. Получали число статистических сегментов между швивками, равное 713. При расчете принимали, что число мономерных единиц в статистическом сегменте $S=2,3$ [13].

Результаты и их обсуждение

Изменение скорости кристаллизации наирита НП, полученное для степеней удлинения $\alpha=2-5$, с изменением температуры показано на рис. 1. Для каждого данного удлинения эта зависимость имеет вид, типичный

для полимерных систем [7, 9]. С возрастанием степени вытяжки наблюдается увеличение скорости кристаллизации. Одной из причин изменения скорости является увеличение температуры плавления с ростом удлинения (рис. 2). Температура плавления исходного нерастянутого образца (48°) получена методом дифференциального термического анализа (ДТА) [14]. На рис. 2 для сравнения приведена также кривая изменения температуры плавления для неопрена АС [2].

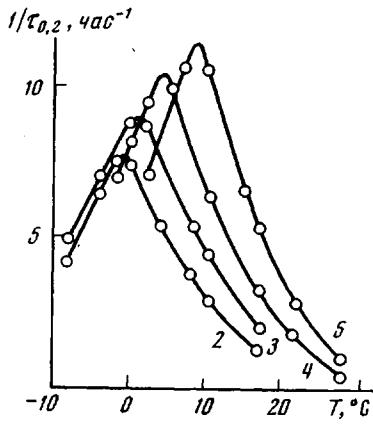


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость валовой скорости кристаллизации от температуры для различных значений удлинения расплава. Здесь и на рис. 4 цифры у кривых — значения α

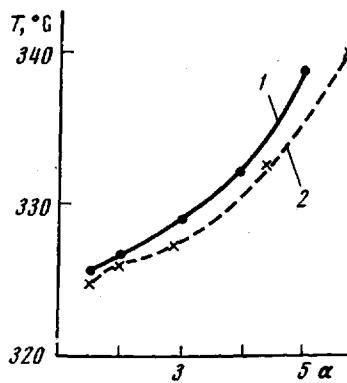


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость температуры плавления от степени удлинения расплава при одноосном растяжении для наирита НП (1) и неопрена АС (2), рассчитанная по уравнению Флори (1) и взятая из работы [2] (2)

Рис. 3. Зависимость \bar{n} (1) и прочности на разрыв σ при -100° (2) от степени удлинения расплава

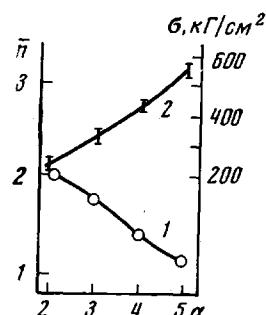


Рис. 3

Рассчитанные для всех удлинений отношения температур T_m , соответствующих максимальным скоростям кристаллизации, к $T_{пл}$ по данным рис. 1 и исходной температуре плавления представлены ниже.

α	2	3	4	5
$T_m/T_{пл}$	0,83	0,83	0,83	0,832

Видно, что хотя абсолютные значения константы скорости меняются, однако при всех степенях растяжения отношение $T_m/T_{пл}=0,83$. Соответственно уравнению (2) для каждой температуры изотермической кристаллизации, как в [3, 5—7], рассчитан показатель степени Аврами n из линейной зависимости $\lg \left(-\ln \frac{C_t - C_k}{C_\alpha - C_k} \right)$ от $\lg t$. Так же как и для натурального каучука [3], для наирита НП при каждом данном удлинении наблюдается незначительный разброс значений n , полученных при различных температурах, без какой-либо тенденции систематического отклонения от постоянного значения. На рис. 3 (кривая 1) приведена зависимость сред-

него каучука [3], для наирита НП при каждом данном удлинении наблюдается незначительный разброс значений n , полученных при различных температурах, без какой-либо тенденции систематического отклонения от постоянного значения. На рис. 3 (кривая 1) приведена зависимость сред-

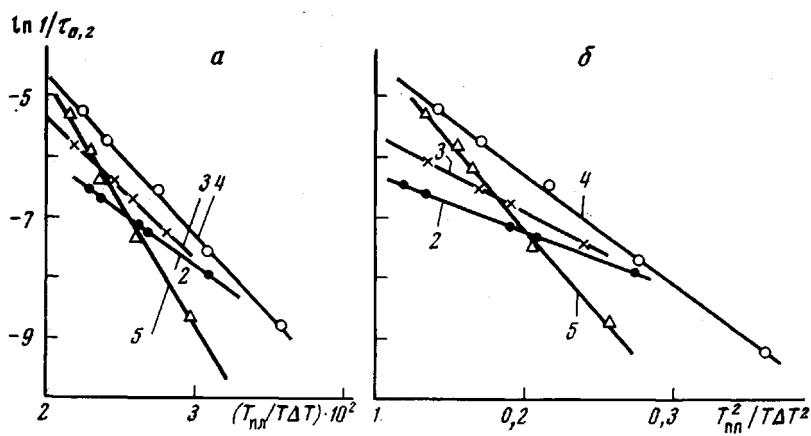


Рис. 4. Зависимость $\ln(1/\tau_{0,2})$ от температурной переменной $T_{\text{пп}}/T\Delta T$ (а) и $T_{\text{пп}}^2/T\Delta T^2$ (б)

них значений n от степени вытяжки. При $\alpha=5$ имеем $n=1$, что соответствует одномерному росту зародышей с момента времени $t=0$ [7]. Уменьшение n с увеличением удлинения может быть результатом изменения как типа роста, так и характера зародышеобразования.

На рис. 4 соответственно формулам (3) и (4) построены зависимости $\ln(1/\tau_{0,2})$ от $T_{\text{пп}}/T\Delta T$ и $T_{\text{пп}}^2/T\Delta T^2$. В уравнениях (3), (4) энергию активации переноса E_D можно рассматривать как величину, не зависящую от температуры, что видно из линейных зависимостей (рис. 4) с большим отрицательным температурным коэффициентом кристаллизации, обычно наблюдаемым при малых переохлаждениях [7]. Определенные по наклону прямых рис. 4 значения температурных коэффициентов для двухмерных зародышей $K_1=D \sigma_a \sigma_a / R \Delta H$ и трехмерных $K_2 = \frac{D \sigma_a \sigma_a}{R (\Delta H)^2}$ для двух предельных значений $\bar{\alpha}=1$ и 0 приведены в таблице.

Значения отрицательных температурных коэффициентов при $\alpha=2-5$ увеличиваются для двухмерных зародышей K_1 в 4 раза, а для трехмерных зародышей K_2 при $\bar{\alpha}=1$ в 4 раза, при $\bar{\alpha}=0$ в 2,5 раза. Полученные данные свидетельствуют о том, что с возрастанием удлинения растет поверхностная энергия образующихся зародышей.

Значения отрицательных температурных коэффициентов K_1 и K_2 для двухмерных и трехмерных зародышей

α	K_1	K_2	
		$\bar{\alpha}=1$	$\bar{\alpha}=0$
2	107	10,0	19,8
3	233	12,5	22,0
4	273	16,0	24,0
5	423	40,0	48,0

Рост поверхностной энергии может найти подтверждение в изменении морфологии от сферолитной (типичной при кристаллизации нерастянутого расплава) до фибриллярной. На рис. 5 приведена микрофотография фибриллярной структуры наирита НП при 20° и $\alpha=5$ в процессе кристаллизации, где направление роста фибрилл совпадает с направлением одно-

осного растяжения. Переход сферолит — фибрillла с увеличением удлинения также хорошо показан на вулканизате полихлоропрена в работе [9].

Изменение механизма кристаллизации, определяемое из поверхностных энергий кристаллов с учетом уменьшения n , приводит к росту начальной скорости кристаллизации при одинаковых переохлаждениях. Таким образом, постоянство отношения $T_m/T_{\text{пл}}$ (0,83) определяется не только увеличением скорости из-за роста температуры плавления, но и изменением механизма кристаллизации.

В связи с влиянием морфологии на механические свойства полимерных материалов [1], на рис. 3 (кривая 2) приведена зависимость прочности на разрыв пленок с различными удлинениями, закристаллизованных при 20° . Как видно из рисунка, с возрастанием удлинения разрывная прочность увеличивается пропорционально уменьшению n , причем для $\alpha=5$ прочность возрастает более, чем в 2 раза.

Таким образом, увеличение скорости кристаллизации с ростом степени удлинения расплава наирита НП определяется как увеличением степени переохлаждения, так и изменением механизма кристаллизации. При этом установлено, что уменьшение n соответствует росту прочности на разрыв.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

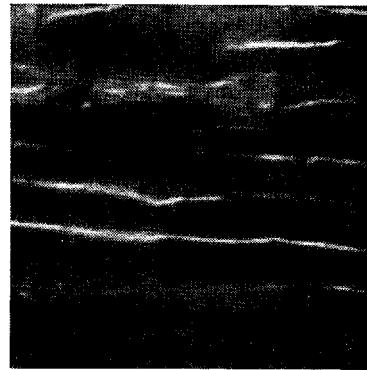


Рис. 5. Микрофотография фибрillарной структуры в вулканизате наирита НП при $\alpha=5$

Поступила в редакцию
3 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Баранов, Р. С. Зурабян, И. К. Атагоджаев, С. Я. Френкель, *Механика полимеров*, 1970, 963.
2. W. R. Krigbaum, R. I. Roe, J. Polymer Sci., A2, 4391, 1964.
3. Х.-Г. Ким, Л. Манделькерн, *Физическая химия полимеров за рубежом*, под ред. З. А. Роговина, «Мир», 1970.
4. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 15, 397, 1947.
5. I. Simek, F. Müller, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 234, 1092, 1969.
6. Г. Т. Ованесов, Ю. К. Кабалин, Изв. АН АрмССР, *Физика*, 1972, 64.
7. Л. Манделькерн, *Кристаллизация полимеров*, «Химия», 1966.
8. Т. И. Волков, Высокомолек. соед., A9, 2751, 1967.
9. E. H. Andrews, P. J. Owen, A. Singh, Proc. Roy. Soc., A324, 79, 1971.
10. J. F. Oth, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1927, 1958.
11. J. T. Magnard, W. E. Mochel, J. Polymer Sci., 13, 151, 235, 1954.
12. P. Flory, J. Chem. Phys., 18, 108, 1949.
13. А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, *Физика*, 1966, 157.
14. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966.