

УДК 541.64:532.78

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ДВУХОСНОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИХЛОРОПРЕНОВОГО
КАУЧУКА**

*Кунижев Б. И., Беллев О. Ф., Кочервинский В. В.,
Зеленев Ю. В.*

В работе исследована изотермическая кристаллизация двухосно-ориентированного полихлоропренового каучука. Диэлектрическим методом изучены изменения параметров кристаллизации и дипольно-сегментальной релаксации, вызываемые ориентационной кристаллизацией. Показано, что двухосная деформация приводит к увеличению скорости кристаллизации и к уменьшению показателя степени в уравнении Аврами. Двухосная деформация приводит также к расширению спектра времен релаксации при одновременном увеличении наиболее вероятного времени релаксации дипольно-сегментального процесса. На основе полученных результатов обсуждается механизм кристаллизации двухосноориентированного расплава эластомера.

Кристаллизация эластомеров в изотропном состоянии и в случае одноосного растяжения довольно подробно исследована [1–4]. Показано, что одноосное растяжение способствует кристаллизации, т. е. приводит к увеличению температуры плавления, скорости кристаллизации, степени кристалличности и т. п. Все это объясняют уменьшением конформационной энтропии при растяжении образцов эластомеров.

При двухосном растяжении также происходит уменьшение конформационной энтропии, что должно способствовать кристаллизации. Однако при двухосном растяжении в отличие от одноосного растяжения макромолекулы растягиваются в разных направлениях. Поэтому в кристалл могут, в принципе, входить макромолекулы, растягиваемые в разных направлениях, что может привести к появлению «раздирающих» напряжений, которые могут существенно повлиять на кристаллизацию и изменить ее закономерности по сравнению с закономерностями кристаллизации в изотропном состоянии и при одноосном растяжении. В связи с этим представляет интерес исследовать влияние двухосного растяжения на кристаллизацию эластомеров. Помимо чисто теоретического значения исследование кристаллизации при двухосной деформации представляет и практический интерес, поскольку во многих случаях применения эластомеров последние подвергаются биаксиальному растяжению.

Исследованию влияния биаксиального растяжения на кристаллизацию и плавление эластомеров посвящены работы [5, 6]. В работе [5] исследовали рентгеноструктурным методом кинетику кристаллизации и плавления натурального каучука при небольших степенях двухосного растяжения. Показано, что скорость кристаллизации растет с увеличением степени растяжения, кристалличность же падает. Трудности в исследовании кинетических процессов в тонких образцах не позволили изучить кристаллизацию и плавление при больших степенях двухосного растяжения. В работе [6] использование диэлектрического метода позволило изучить влияние двухосного растяжения на температуру плавления полихлоропренового

каучука в широком диапазоне степеней растяжения; температура плавления эластомера как и при одноосном растяжении непрерывно возрастает.

Цель данной работы — изучение влияния двухосного растяжения на кинетику кристаллизации эластомера в широком диапазоне растяжения. В работе для сравнения исследовали также кристаллизацию нерастянутых и однооснорастянутых эластомеров. В качестве основного метода исследования применен как и ранее [6] диэлектрический метод, который в отличие от дилатометрического и рентгеноструктурного в меньшей степени накладывает ограничения на толщину исследуемых образцов.

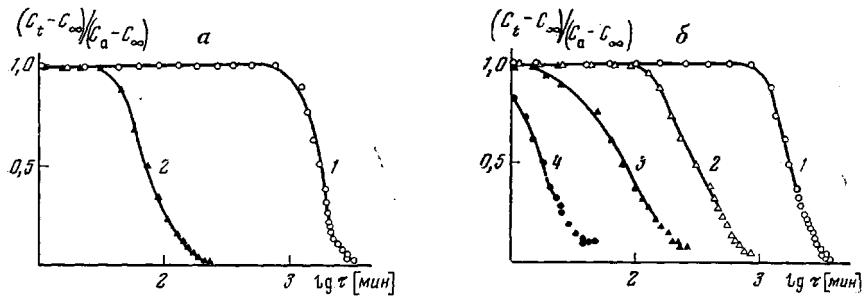


Рис. 1. Изотермы кристаллизации полихлоропренового каучука:
а: 1 — 20, 2 — 0°; б: 1 — нерастянутый каучук; 2 — $\lambda=1,5 \times 1,5$; 3 — $\lambda=3 \times 3$; 4 — $\lambda=5 \times 5$;
 20°

Исследовали линейный эластомер — полихлоропреновый каучук (ПХП). Пленки для исследования готовили заливкой латекса ЛНТ-1 на подложку, высушиванием при нормальных условиях в течение трех суток и дальнейшим вакуумированием (10^{-3} torr) в течение двух суток для удаления остатков влаги. Затем пленки подвергали термовулканизации в парах азота при 140° в течение 40 мин. Число статистических сегментов между сшивками, определенное методом равновесного набухания, оказалось равным 300. Растяжение образцов в одном или в двух взаимно перпендикулярных направлениях проводили при комнатной температуре с помощью ручного пантографа, затем закрепляли их на рамке. Образцы для диэлектрических измерений представляли собой пленки толщиной от 0,02 до 0,5 мм. Электроды наносили вакуумным распылением алюминия, их диаметр составлял 50 мм. Так как термовулканизат кристаллизовался в процессе растяжения, образцы перед исследованием аморфизовали при 80° в течение 10 мин.

Как и в работах [2, 7], процесс изотермической кристаллизации изучали по изменению емкости конденсатора с исследуемым образцом. Уравнение Аврами для случаев, когда параметром кристаллизации является емкость конденсатора с образцом, имеет следующий вид [2, 7]:

$$\ln \frac{C_t - C_\infty}{C_a - C_\infty} = -kt^n, \quad (1)$$

где C_a — емкость конденсатора с аморфным образцом, C_t — емкость конденсатора с образцом в момент времени t , C_∞ — емкость конденсатора с закристаллизованным образцом, k — постоянная скорости кристаллизации, n — показатель степени в уравнении Аврами, определяемый типом роста и характером зародышеобразования.

На рис. 1 представлены изотермы кристаллизации термовулканизатов ПХП при температурах 0 и 20° и различных степенях двухосного растяжения. Изотермы кристаллизации нерастянутого и однооснорастянутого ПХП имеют аналогичный вид. С использованием этих данных были построены зависимости $\lg[\ln(C_t - C_\infty)/(C_a - C_\infty)]$ от $\lg t$. Они имели вид прямых; по ним были определены показатели уравнения Аврами n при различных условиях (таблица).

Значение параметра n для изотропного ПХП хорошо совпадает с данными работы [2]. При температуре 20° n близко к 4. Это свидетельствует о спорадическом характере зародышеобразования и о трехмерном росте [3]. С увеличением степени одноосного растяжения параметр n уменьшается до 1, тогда как при увеличении степени двухосного растяжения параметр

n становится <1 (например, для образцов, имеющих степень растяжения $\lambda=5\times 5$, $n=0,75$).

Известно [4], что в случае одномерного роста кристаллов на готовых зародышах самое маленькое теоретически возможное значение n равно 1. Уменьшение этой величины от 4 до 1 в случае одноосного растяжения соответствует изменению характера кристаллизации, когда происходит переход от сферолитной морфологии в нерастянутом состоянии к фибрillлярной при больших степенях одноосного растяжения [2, 3], причем $n=1$ соответствует тому случаю, когда фибрillлярные кристаллы образуются практически мгновенно и затем растут только в продольном направлении с постоянной скоростью.

При больших степенях двухосного растяжения также практически мгновенно образуются фибрillлярные кристаллы. Но в отличие от кристал-

Зависимость параметров кристаллизации ПХП от вида деформации

ПХП	T°	λ	n	$\tau_{0,6}$ мин
Изотропный	0	—	3,10	30
	20	—	3,90	1400
Одноосноориентированный	20	1,5	3,00	960
	20	3,0	2,20	400
	20	5,0	1,40	90
Двухосноориентированный	20	$1,5 \times 1,5$	2,80	340
	20	$3,0 \times 3,0$	1,60	75
	20	$5,0 \times 5,0$	0,75	20

лизации при одноосном растяжении в такой кристалл могут входить макромолекулы, растягиваемые в различных направлениях. Это может затруднить со временем продольный рост кристаллов и потому показатель n приобретает значение, меньшее единицы.

В таблице приведены также данные по полуperiоду кристаллизации для различных условий кристаллизации. Они получены обработкой экспериментальных изотерм. Из таблицы видно, что с увеличением степени как одноосного, так и двухосного растяжений величина $\tau_{1/2}$ уменьшается, т. е. скорость кристаллизации ПХП возрастает. Для двухосной деформации это возрастание происходит быстрее, что, очевидно, связано с большим растяжением макромолекул в случае двухосной деформации. Известно, что изменения $\tau_{1/2}$ обычно связываются с изменением степени переохлаждения и описываются следующим уравнением [3]:

$$\tau_{1/2} = C \exp \left[\frac{U}{kT} + \frac{\psi T_{пл}^\alpha}{T(\Delta T)^\alpha} \right], \quad (2)$$

где C и ψ — константы, $\Delta T = T_{пл} - T$ — степень переохлаждения, T и $T_{пл}$ — температуры кристаллизации и плавления, U — энергия активации диффузии, α — показатель степени, равный 1 для двухмерных и 2 для трехмерных зародышей.

Если температуру плавления как одно-, так и двухосноориентированного эластомера определять по экспериментально полученной зависимости $T_{пл}$ от степени растяжения [6], то все наши экспериментальные данные как для неориентированного, так и для одно- и двухосноориентированного ПХП при разных температурах кристаллизации описываются уравнением (2) при одних и тех же значениях C и ψ для всех температур кристаллизации и всех видов деформации. Здесь необходимо отметить следующее. В работе [6] нами было показано, что при средних и больших степенях двухосного растяжения экспериментально определяемая температура плавления

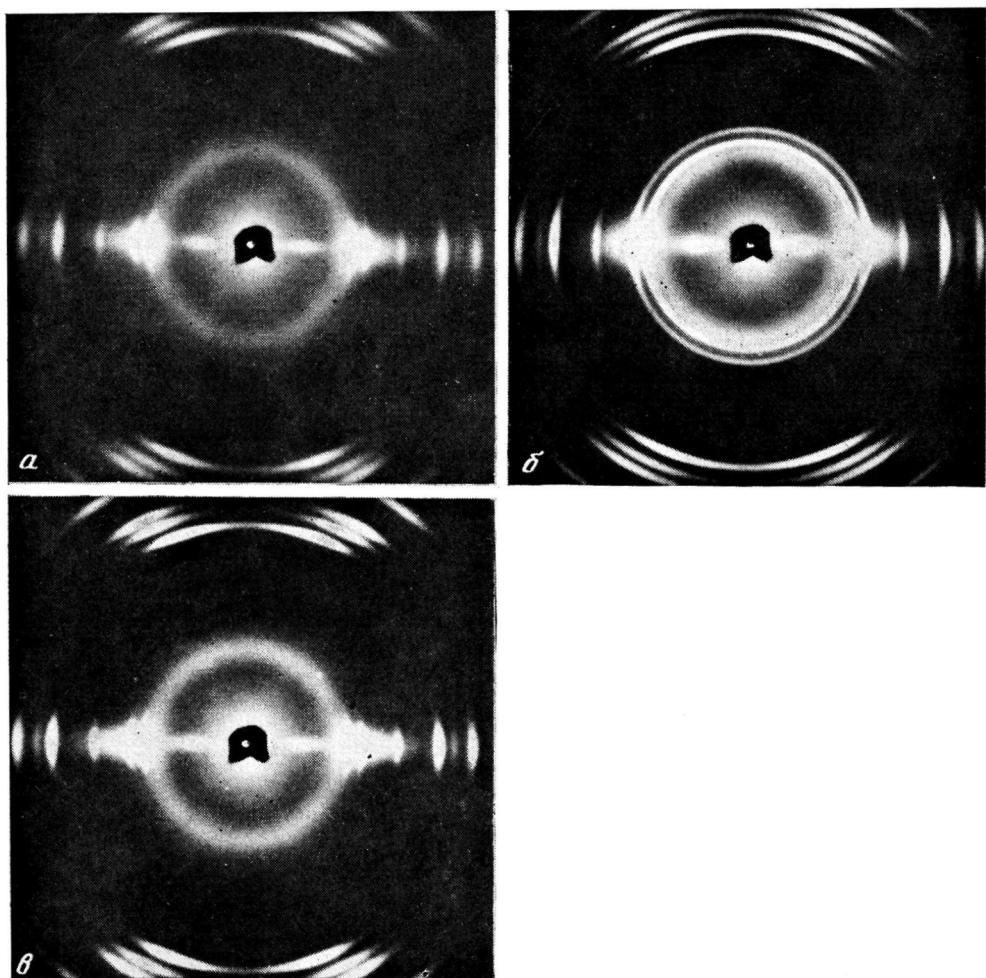


Рис. 2. Фоторентгенограммы ориентированного ПЭ:
а — исходный неотожженный образец; б — отожжен при 134° 8 час и в — при 130° 8 час. Съемка при комнатной температуре; Си K_{α} -излучение

хорошо описывается теоретическим выражением, полученным в предположении отсутствия раздирающих напряжений. Тот факт, что температура плавления, рассчитанная таким образом, может быть использована для расчета $\tau_{\text{н}}$, служит основанием для вывода о том, что, если раздирающие напряжения и существуют, они не оказывают заметного влияния на валовую кинетику кристаллизации.

В данной работе проводили также исследование закристаллизованных при различных условиях образцов эластомера методом малоуглового рассеяния поляризованного света [8–12]. Кристаллизация при больших одноосных деформациях приводит к появлению H_v -дифрактограмм в виде ромбовидных фигур рассеяния, которые, как известно, трактуются как образование фибрill, вытянутых вдоль направления растяжения.

При больших двухосных деформациях H_v -дифрактограммы представляют собой изотропную картину с непрерывным падением интенсивности от центра к периферии. Не исключено, что такие дифрактограммы отражают беспорядочное расположение фибрill в плоскости пленки. Наибольший интерес представляют небольшие степени растяжения, где происходит переход от сферолитов, образующихся в отсутствие растяжения, к фибрillам при больших растяжениях.

На рис. 2 представлены H_v -дифрактограммы ПХП, закристаллизованного в нерастянутом состоянии и при небольших степенях одно- и двухосного растяжений. Как показывает рис. 2, а, в изотропном полихлоропрене образуются радиальные сферолиты со средним размером 6 мкм.

Одноосная деформация, которая велась из аморфного состояния, способствует ориентационной кристаллизации и приводит к появлению индикатрисы рассеяния H_v типа tennis racket [9, 10], что соответствует рассеянию от очень несовершенных сферолитов или вообще от структур в виде анизотропных цилиндров (рис. 2, б).

Двухосное растяжение приводит к появлению восьмилепестковой фигуры рассеяния (рис. 2, в). Такие фигуры теоретически предсказаны Номуру [11] и Чу и Юоном [12]. Их связывают с возможностью распределения осей молекул при деформировании полимеров со структурой в виде анизотропных стержней в кристаллитах (направление главной поляризуемости) по направлению вдоль радиуса сферолита и существованием раскручивающихся ламеллей. Экспериментально это было подтверждено в работах [9, 10, 12].

Наряду с исследованием влияния деформации на кинетику кристаллизации и морфологию образующихся структур проводили изучение диэлектрическим методом изменения молекулярной подвижности в аморфной области эластомера при различных видах деформаций. На рис. 3–5 представлены частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и фактора диэлектрических потерь ϵ'' при разных временах процесса кристаллизации при 0° для неориентированного одноосноориентированного при $\lambda=3$ и двухосноориентированного при $\lambda=3 \times 3$ ПХП. Кривые I и I' на этих рисунках соответствуют аморфным образцам. Для сопоставления кривые I' из рис. 3–5 представлены отдельно (рис. 6). Эти кривые со стороны более низких частот имеют заметную асимметрию, причем деформация приводит к «срезанию» низкочастотной асимметричной части кривой поглощения. При этом значение наиболее вероятного времени релаксации, определяемое по положению максимума кривой, практически не меняется. Полуширина кривых, характеризующая ширину спектра времен релаксации, наибольшая для двухосноориентированного образца. Это означает, что по отношению к неориентированному и одноосноориентированному образцам в двухосноориентированном создаются условия большей энергетической неэквивалентности движущихся кинетических единиц.

Относительные значения площадей $\Delta\epsilon$ под максимумами кривых поглощения (рис. 6) составляют для изотропного ПХП 1,0, для одноосноориентированного ПХП 0,61 ($\lambda=3,0$), для двухосноориентированного ПХП 0,8

($\lambda=3 \times 3$). Площадь под кривой поглощения в отсутствие растяжения условно принята за единицу. Растяжение образца приводит к уменьшению площади под кривой, причем при одноосном растяжении площадь под кривой уменьшается сильнее. Сравнивая кривые на рис. 6, можно сделать следующий вывод: уменьшение площади происходит за счет срезания низкочастотной асимметричной части кривой поглощения. Возможная причина асимметрии кривой поглощения может заключаться в некотором отличии времен релаксации для сегментов, находящихся в *цис*- и *транс*-конформациях [13]. Растяжение макромолекул приводит к уменьшению доли *цис*-

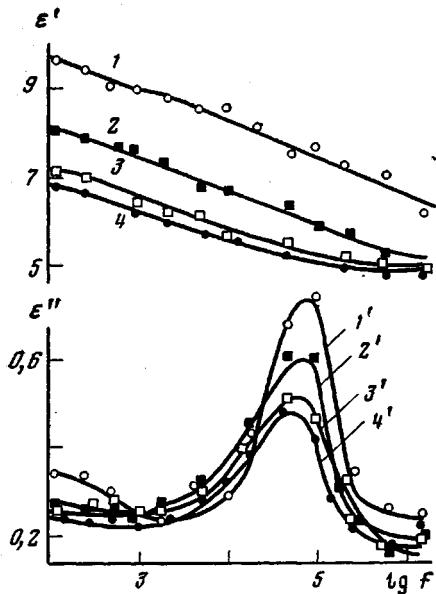


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' от логарифма частоты в процессе изотермической кристаллизации исходного ПХП при 0° : 1, 1' – 10, 2, 2' – 120, 3, 3' – 200, 4, 4' – 400 мин

Рис. 4. Зависимости ϵ' и ϵ'' от $\lg f$ в процессе изотермической кристаллизации одноосноориентированного ПХП при $\lambda=3$ и 0° : 1, 1' – 10, 2, 2' – 40, 3, 3' – 60 мин

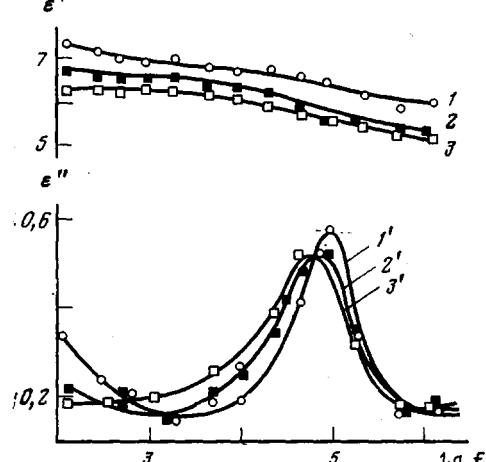


Рис. 4

изомеров за счет перехода их в *транс*-изомеры. Поэтому низкочастотная часть кривой должна быть, очевидно, связана с релаксацией сегментов, находящихся преимущественно в *цис*-форме. Судя по кривым, представленным на рис. 6, увеличение доли *транс*-изомеров не приводит к увеличению поглощения за счет этих изомеров. Это может быть связано с тем, что в ориентированном состоянии величина фактора корреляции для кинетических единиц ниже, чем в изотропном.

В процессе кристаллизации изотропного образца ПХП величина максимума фактора диэлектрических потерь ϵ'' уменьшается и немного сдвигается в область низких частот (рис. 3). Одновременно с этим уменьшается и величина диэлектрической проницаемости ϵ' . По истечении времени $t=400$ мин, за которое, как видно из рис. 1, *a*, кривая 2, заканчивается первичная стадия кристаллизации, ϵ' и ϵ'' меняются слабо и дальнейшее увеличение времени кристаллизации не приводит к существенным изменениям молекулярной подвижности в ПХП. Это качественно согласуется с данными работ [14–16], в которых показано, что процесс кристаллизации существенно влияет на параметры α -релаксации.

Из данных рис. 3 подсчитано, что за время кристаллизации, равное 400 мин, площадь под кривой α -релаксации уменьшается на ~50%. В то

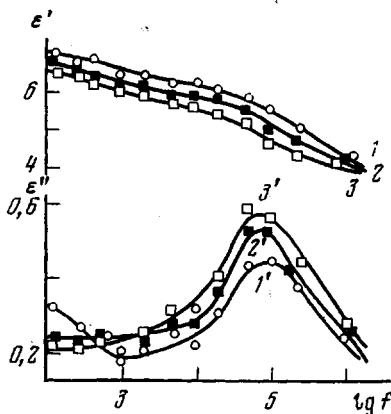


Рис. 5

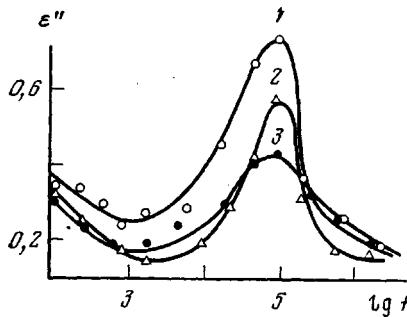


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости ϵ' и ϵ'' от $\lg f$ в процессе изотермической кристаллизации двухосноориентированного ПХП для $\lambda = 3 \times 3$ при 0° : 1, 1' – 10, 2, 2' – 20, 3, 3' – 40 мин

Рис. 6. Кривые частотной зависимости фактора диэлектрических потерь ϵ'' для образцов аморфного ПХП в изотропном (1), в одно- (2) и двухосноориентированном состояниях (3)

Рис. 7. Нормированные кривые дипольно-сегментального процесса релаксации исходного ПХП, закристаллизованного при 0° : 1 – 10, 2 – 120, 3 – 400 мин

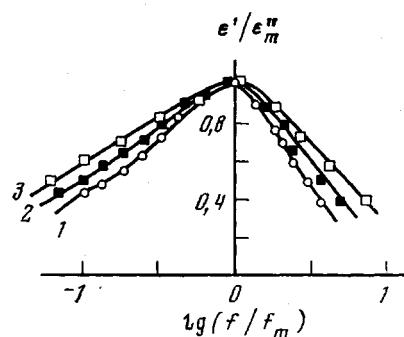


Рис. 7

же время из данных рентгеноструктурного анализа следует, что доля аморфной фазы уменьшается только на 30%. Непропорционально большое уменьшение площади под кривой можно объяснить добавочным ограничением подвижности кинетических единиц проходных цепей вследствие уменьшения конформационной энтропии, происходящей как в результате натяжения цепей при кристаллизации из изотропного состояния, так и в результате эффекта исключенного объема кристаллитов [16].

В сравнении с данными Ишиды по изотермической кристаллизации ПЭТФ [15], в котором увеличение степени кристалличности на 30% приводит к увеличению среднего времени релаксации более, чем на два порядка, практически та же самая степень кристалличности в ПХП приводит к увеличению указанного времени менее, чем в полпорядка. Отмеченный факт может быть связан с тем, что из-за меньшей величины кинетической единицы в ПХП по сравнению с ПЭТФ (T_c пэтф = 80° , T_c пхп = -40°) на отрезках равной длины у ПХП содержится большее число кинетических единиц, чем у ПЭТФ. В связи с этим уменьшение длины проходных цепей в ходе кристаллизации для ПХП в меньшей степени будет сказываться на увеличении времени релаксации [17].

На рис. 7 представлены нормированные кривые изотропного ПХП, кристаллизацию которого проводили при 0° . Эти кривые так же, как и для аморфных образцов, имеют со стороны более низких частот асимметрию, хорошо заметную при любом времени кристаллизации. Очевидно, так же как и в аморфном образце, эта асимметрия связана с наличием цис- и транс-изомеров. С увеличением времени кристаллизации нормированные кривые уширяются, что соответствует расширению спектра времен релаксации и может быть связано с появлением при кристаллизации дополнитель-

тельных неоднородностей. Расширение спектра времен релаксации при кристаллизации качественно соответствует лит. данным [14–16].

На рис. 4 представлено изменение диэлектрических параметров ϵ' и ϵ'' в процессе кристаллизации одноосноориентированного ПХП при степени растяжения $\lambda=3$. Сравнение рис. 3 и 4 показывает, что кристаллизация в одноосноориентированном и в неориентированном состояниях ПХП приводит примерно к одинаковому увеличению времени релаксации. Поскольку деформация макромолекул в аморфном состоянии практически не приводит к изменению наиболее вероятного времени релаксации (рис. 6), можно заключить, что величина времени релаксации в основном связана с появлением эффекта исключенного объема за счет кристаллитов и с уменьшением длины проходных цепей, а не с изменением напряжения цепи как при деформации, так и в ходе кристаллизации.

Последний фактор влияет в большей степени на величину полного поглощения. Действительно, в отличие от изотропного образца кристаллизация при одноосном растяжении приводит к меньшим изменениям величины полного поглощения (площадь под кривой), несмотря на то, что одноосная деформация приводит к более сильному изменению степени кристалличности по сравнению со степенью кристалличности изотропного образца [3].

Данный факт можно объяснить следующим: в процессе кристаллизации при одноосном растяжении напряжение цепей уменьшается [1], что должно приводить к увеличению фактора корреляции (и эффективного дипольного момента) процесса ориентации сегментов; с другой стороны, процесс кристаллизации уменьшает число релаксирующих элементов в единице объема. Эти факторы являются конкурирующими, что и может определять более слабое изменение величины поглощения при кристаллизации однооснорастянутого образца по сравнению с изотропным. При кристаллизации изотропного образца происходит напряжение цепей, поэтому названные два фактора действуют в одном направлении.

В случае кристаллизации двухоснорастянутого образца наиболее вероятное время релаксации так же, как и в случае изотропного и одноосноориентированного образца, немного сдвигается в сторону больших времен релаксации (рис. 5). Однако при этом величина полного поглощения, как видно из рис. 5, в отличие от первых двух случаев (рис. 3, 4) увеличивается, в то время как ϵ' понижается. Последние два, казалось бы, противоречие друг другу факта можно объяснить следующим образом. Как известно, величина полного поглощения $\Delta\epsilon$ пропорциональна $Ng\mu_0^2$, где N – число релаксирующих диполей, g – фактор корреляции, а μ_0 – дипольный момент мономерного звена.

За счет процесса кристаллизации величина N падает, что и приводит к уменьшению ϵ' . Рост величины полного поглощения в процессе кристаллизации, очевидно, указывает, что процесс кристаллизации в этом случае сопровождается более существенным (по отношению к N) возрастанием фактора корреляции g , а следовательно, и величины $\Delta\epsilon$. Это может быть обусловлено растяжением макромолекул при двухосной деформации в различных направлениях в плоскости пленки, что затрудняет усадку в процессе кристаллизации, способствуя увеличению свободного объема и уменьшая тем самым стерические затруднения при ориентации сегментов.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
4 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. N. Gent, J. Polymer Sci., 3, A-2, 3787, 1965.
2. В. Г. Баранов, Г. Т. Ованесов, К. А. Гаспарян, Ю. К. Кабалян, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 217, 119, 1974.
3. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973.
4. H. G. Kim, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., 6, A-2, 181, 1968.

5. R. Oono, K. Miyasaka, K. Ishikawa, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1477, 1973.
6. О. Ф. Беллев, Б. И. Кунижев, Ю. В. Зеленев, Высокомолек. соед., Б21, 271, 1979.
7. L. Šimmek, F. Müller, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 234, 1092, 1969.
8. Т. И. Волков, В. Г. Баранов, В кн. Новые в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.
9. D. K. Das Gupta, D. B. Shier, J. Appl. Phys., 49, 5685, 1978.
10. M. Motegi, T. Oda, M. Moritani, H. Kawai, Polymer, 1, 209, 1970.
11. S. Nomura, M. Matsuo, H. Kawai, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1371, 1974.
12. W. H. Chu, D. Y. Yoon, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 61, 17, 1977.
13. Е. А. Догадкин, Химия эластомеров, «Химия», 1972, стр. 315.
14. A. Tanaka, K. Sawada, Y. Ischida, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 2457, 1974.
15. K. Sawada, Y. Ischida, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 2247, 1975.
16. Дж. Гоффман, Г. Вильямс, Е. Пассаглиа, В кн. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968, стр. 193.
17. H. G. Zachmann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 216–217, 180, 1967.

THE STUDY OF CRYSTALLIZATION KINETICS OF BIAXIALLY ORIENTED POLYCHLOROPRENE RUBBER

Kunizhev B. I.. Belayev O. F., Kochervinskii V. V., Zelenev Yu. A.

Summary

Isothermal crystallization of biaxially oriented polychloroprene rubber has been studied in this work. The variations of crystallization parameters and of dipole-segmental relaxation evoked by the orientational crystallization were studied using the dielectrical method. It was shown that the biaxial deformation results in the increase of crystallization rate and in the drop of exponent in the Avraami's equation. The biaxial deformation also results in an extension of relaxation time spectrum with simultaneous growth of the most probable relaxation time of the dipole-segmental process. On the basis of the results obtained the crystallization mechanism of biaxially oriented polymer melt was considered.
