

УДК 541.64:539.3

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СКАЧКООБРАЗНОГО ПЕРЕХОДА  
В ОДНООСНОРАСТЯНУТОМ ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОМ  
ПОЛИХЛОРОПРЕНЕ**

Беляев О. Ф., Алоев В. З., Зеленев Ю. В.

Степень кристалличности, модуль упругости при растяжении, относительное удлинение при кристаллизации, скорость упрочнения при пластической деформации спицового закристаллизованного при разных степенях одноосного растяжения полихлоропрена испытывают резкое изменение при критической степени растяжения образцов до кристаллизации. Предполагается, что изменения свойств связано со скачкообразным уменьшением степени складчатости молекул в кристаллах из сложенных цепей, оси молекул в которых направлены преимущественно вдоль направления растяжения.

Кристаллизация ориентированных полимеров может происходить двумя наиболее вероятными способами [1–3]: с образованием кристаллов из сложенных цепей с осью молекул, преимущественно перпендикулярно направлению растяжения ( $KСЦ-\perp$ ) (рис. 1, а), или с образованием кристаллов из сложенных цепей с осью молекул, преимущественно параллельно направлению растяжения ( $KСЦ-\parallel$ ) (рис. 1, б). Частным случаем второго способа кристаллизации является кристаллизация без складывания (КБС) (рис. 1, в). Первый способ кристаллизации осуществляется при меньших степенях растяжения, второй при больших, поэтому при увеличении степени растяжения возможны переходы двух типов: переход  $KСЦ-\perp - KСЦ-\parallel$  и переход  $KСЦ-\parallel$  с большей степенью складчатости (большим числом складок) —  $KСЦ-\parallel$  с меньшей степенью складчатости. При первом типе перехода должно наблюдаться изменение ориентации осей молекул относительно направления растяжения, при втором типе перехода направление осей молекул меняться не должно. Частным случаем указанных выше переходов являются переходы  $KСЦ-\perp - KBC$  и  $KСЦ-\parallel - KBC$ . В первом случае направление осей молекул изменяется, во втором нет.

В экспериментальных работах [4, 5] обнаружено, что некоторые свойства спицовых образцов полихлоропрена (ПХП), закристаллизованных в растянутом состоянии, испытывают скачкообразное изменение при некоторой критической степени растяжения образцов до кристаллизации. В соответствии с теоретическими работами этих же авторов [6, 7] предполагалось, что обнаруженное изменение свойств связано со скачкообразным переходом от кристаллизации со складыванием к кристаллизации без складывания. Однако в указанных теоретических работах из всех возможных способов кристаллизации рассматривали только два способа — кристаллизация с образованием  $KСЦ-\perp$  или с образованием КБС, и поэтому другие возможные трактовки скачкообразного изменения свойств остались в стороне.

В настоящей работе во-первых, проводилась дополнительная проверка существования скачкообразного изменения свойств, так как другие исследователи не получали аналогичных экспериментальных результатов; во-вторых, была получена информация о направлении осей молекул в образцах, закристаллизованных при разных степенях растяжения. Дополнительная информация позволяет ограничить круг возможных причин, вызвавших скачкообразное изменение свойств образцов. Аналогично работам [4, 5] исследования проводили на спицом ПХП.

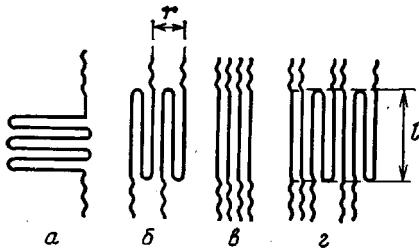


Рис. 1

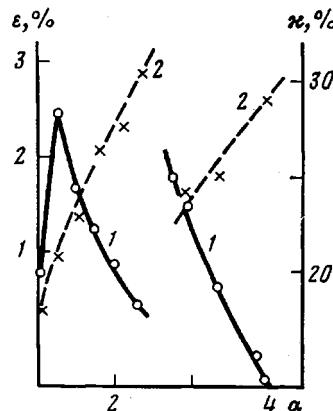


Рис. 2

Рис. 1. Наиболее вероятные способы кристаллизации макромолекул в ориентированном полимере. Направление растяжения вертикально. КСЦ- $\perp$  (а), КСЦ- $\parallel$  (б), КБС (в); г — кристаллы смешанного типа

Рис. 2. Зависимость относительного изменения  $\varepsilon$  длины образцов при кристаллизации (1) и степени кристалличности  $\chi$  закристаллизованных образцов (2) от степени растяжения  $\alpha$  образцов до кристаллизации

Образцы для исследования готовили методом ионного отложения из ПХП латекса ЛНТ-1. Они представляли собой пленки толщиной  $<1$  мм. Полученные пленки сушили в вакууме до постоянного веса. Вулканизацию пленок проводили при  $140^\circ$  в течение 40 мин. В качестве вулканизирующего агента использовали оксид цинка в количестве 5 вес.% по отношению к сухому веществу латекса. После пабухания вулканизированных аморфных пленок в бензole в течение 3 сут с ежедневной сменой растворителя и последующего их высушивания до постоянного веса было обнаружено, что пленки содержат всего  $\sim 5$  вес.% золь-фракции. Увеличение доли золь-фракции привело бы к большому количеству нерастянутых молекул в ориентированном образце, что могло бы затруднить обнаружение скачкообразного перехода. Степень сшивания вулканизированных пленок определяли по равновесному модулю ММ отрезка цепи между соседними узлами оказалась равной  $2,2 \cdot 10^4$ , что соответствует 250 мономерным звеньям. Из вулканизированных пленок вырезали узкие полоски, длина которых была в 8–10 раз больше их ширины, прогревали при  $85^\circ$  для плавления образовавшихся при хранении пленок кристаллитов и растягивали до определенной степени растяжения  $\alpha$  с помощью специального приспособления для одноосного растяжения.

Для того чтобы эффекты релаксации напряжения не накладывались на исследуемые эффекты, растянутые образцы перед кристаллизацией опять выдерживали при  $85^\circ$  до завершения стадии физической релаксации. На растянутые отрелаксированные аморфные образцы, закрепленные в зажимах приспособления для растяжения, наносили на расстоянии  $L_0 = 40$  мм вдоль направления растяжения две метки. Расстояние между метками измерялось с помощью компаратора МИР-12 с ценой деления 0,01 мм. Затем эти образцы кристаллизовали при  $24^\circ$ . Параллельно на других образцах по изменению напряжения и ДЛП следили за ходом кристаллизации.

Напряжение в образцах определяли с помощью релаксометра напряжений, ДЛП — с помощью оптического микроскопа МИН-8 с применением компенсатора Берека. По кривым изменения напряжения и ДЛП в процессе кристаллизации определялся показатель Аврами  $n$ . После завершения кристаллизации образцы вынимали из зажимов, измеряли новое расстояние  $L$  между метками и рассчитывали относительное изменение  $\varepsilon$  длины образцов при кристаллизации. Для закристаллизованных образцов определяли объемную степень кристалличности  $\chi$ , температуру плавления  $T_{\text{пл}}$  основной массы кристаллитов, измеряли деформационные кривые. Образцы исследовали с помощью метода рентгеноструктурного анализа в больших углах.

Объемную степень кристалличности определяли по плотности:

$$\chi = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \cdot 100 \%,$$

где плотность кристаллов  $\rho_c = 1,356 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> [8], и плотность аморфной фазы  $\rho_a = 1,235 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Плотность  $\rho$  закристаллизован-

ных и аморфных образцов определяли как гидростатическим взвешиванием, так и на градиентной колонке. Оба метода дали близкие результаты. Температуру плавления определяли методом ДТА при фиксированной длине образцов, скорость нагревания 2 град/мин. Для увеличения чувствительности метода толщину исследуемых образцов путем их неоднократного складывания доводили до 2 мм. Эталоном служил аморфный нерастянутый образец ПХП, расположенный рядом с исследуемым и равный ему по толщине. Дифференциальная термопара была изготовлена из проволочки диаметром 20 мкм.

На термограммах образцов, закристаллизованных при любых  $\alpha$ , наблюдается лишь один пик плавления. По положению этого пика определяли  $T_{\text{пл}}$  основной массы кристаллитов. Деформационные кривые закристаллизованных образцов снимали на разрывной машине FPZ-10 при скорости растяжения 50 мм/мин. Длина образцов при их исследовании на разрывной машине составляла 40 мм, толщина 0,4–0,5 мм. Толщину образцов измеряли толщиномером с микрометром часового типа с ценой деления 2 мкм. Каждая из деформационных кривых состояла из двух участков. На первом участке напряжение быстро возрастает с деформацией, на втором возрастание напряжения с деформацией происходит значительно медленнее. Первый участок обычно связывают с упругой, второй с пластической деформацией. Тангенс угла наклона касательной к деформационной кривой в начале первого участка характеризует модуль упругости  $E$  образцов при растяжении, тангенс угла наклона кривой на втором участке показывает, как быстро происходит упрочнение образцов при протекании в них пластической деформации кристаллитов.

Если степень растяжения образцов до кристаллизации  $<3,8$ , напряжение в образцах в процессе кристаллизации падало до нуля, а сами образцы на последних стадиях кристаллизации удлинялись. При кристаллизации удлинялись даже нерастянутые перед этим образцы, если концы их при кристаллизации были фиксированы. При степенях растяжения  $>3,8$ , напряжение в образцах до нуля не падало, а сами образцы, после того как их вынимали из зажимов приспособления для растяжения, даже несколько сокращались. Было проведено исследование зависимости относительного изменения  $\varepsilon$  длины образцов при кристаллизации от степени растяжения  $\alpha$  образцов до кристаллизации (рис. 2). Если  $\alpha$  увеличивается,  $\varepsilon$  уменьшается и при  $\alpha>3,8$  становится даже отрицательным, т. е. образцы сокращаются. При некоторой критической степени растяжения  $\alpha_{\text{кр}}$  происходит скачкообразное увеличение  $\varepsilon$ , что свидетельствует о скачкообразном изменении структуры образцов. Это подтверждают и исследования зависимости  $\chi$  и хода деформационных кривых закристаллизованных образцов от  $\alpha$  (рис. 2). При некотором  $\alpha_{\text{кр}}$  наблюдается скачкообразное уменьшение степени кристалличности, что свидетельствует о скачкообразном изменении структуры. При других значениях  $\alpha$  степень кристалличности растет с увеличением  $\alpha$ .

Деформационные кривые образцов, закристаллизованных при различных  $\alpha$  приведены на рис. 3, а. На рис. 3, б приведены зависимости  $E$  закристаллизованных образцов и скорости их упрочнения  $d\sigma/de$  при пластической деформации от  $\alpha$ . Можно видеть, что модуль упругости закристаллизованных образцов скачкообразно возрастает при некотором  $\alpha_{\text{кр}}$ , что опять-таки подтверждает скачкообразное изменение структуры. При  $\alpha>\alpha_{\text{кр}}$  модуль упругости образцов уменьшается с увеличением  $\alpha$ , несмотря на увеличение при этом степени кристалличности. Такой ход зависимости модуля упругости от  $\alpha$  необычен. Обычно модуль упругости растет с увеличением растяжения образцов.

Согласно рис. 3, б, упрочнение образцов при пластической деформации происходит тем быстрее, чем при большей степени растяжения кристаллизовался образец. Скорость упрочнения образцов при пластической деформации начинает резко возрастать при том же  $\alpha_{\text{кр}}$ , при котором скачкообразно меняются  $\varepsilon$  и  $E$ .

На рис. 4 представлена зависимость показателя Аврами  $n$  от  $\alpha$ . Можно видеть, что опять при том же  $\alpha_{\text{кр}}$  происходит изменение характера зави-

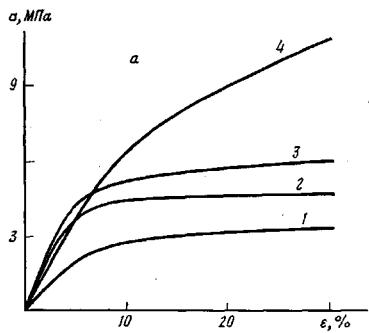


Рис. 3

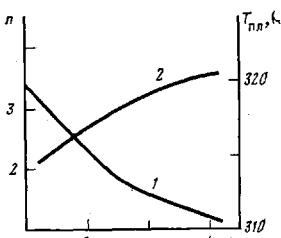
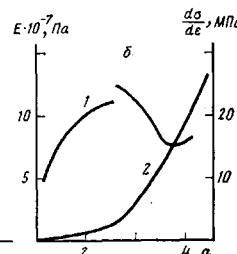


Рис. 4

Рис. 3. Механические свойства образцов, закристаллизованных при разных  $\alpha$ : а – деформационные кривые образцов, закристаллизованных при  $\alpha=1,14$  (1); 2,04 (2), 2,75 (3) или 3,96 (4); б – модуль упругости  $E$  закристаллизованных образцов (1) и быстрая упрочнения  $d\sigma/d\epsilon$  закристаллизованных образцов при их пластической деформации (2)

Рис. 4. Зависимость показателя Аврами  $n$  (1) и температуры плавления  $T_{пл}$  закристаллизованных образцов (2) от степени растяжения образцов до кристаллизации

симости  $n$  от  $\alpha$ , что свидетельствует об изменении механизма кристаллизации [9]. На этом же рисунке представлена зависимость температуры плавления  $T_{пл}$  основной массы кристаллитов в закристаллизованных образцах от  $\alpha$ .

Можно видеть, что  $T_{пл}$  плавно повышается с увеличением  $\alpha$ , скачок на зависимости  $T_{пл}$  от  $\alpha$  при  $\alpha_{kp}$  не наблюдается. Имеется лишь небольшой выброс при  $\alpha \approx 3$ , возможно, связанный с погрешностью измерения.

Закристаллизованные при разных степенях растяжения образцы исследовали также методом рентгеноструктурного анализа в больших углах. Использовали дифрактометр ДРОН-2 и рентгеновскую установку УРС-50. По дифрактограммам, используя формулу Шерера [8], по полуширине рефлекса (120) оценивали поперечные размеры кристаллитов. Для значений  $\alpha=1, 2, 3$  и 4 эти поперечные размеры оказались соответственно равны 13,7; 24,0; 18,5 и 17,5 нм, т. е. вначале они растут с увеличением  $\alpha$ , а затем в области значений  $\alpha$  между 2 и 3 резко уменьшаются. Более строго указать значение  $\alpha$ , при котором уменьшаются поперечные размеры, не удается, так как подробных исследований не проводили. Можно лишь предположить, что это уменьшение происходит при  $\alpha_{kp}$ .

На рис. 5 (см. вкл. к стр. 256) даны картины рентгеновской дифракции от образцов, закристаллизованных при  $\alpha=1, 2, 3$  и 4. Эти картины получены на  $Cu K\alpha$ -излучении при расположении образцов перпендикулярно падающему рентгеновскому лучу. Можно видеть, что при  $\alpha=1$  наблюдается обычная изотропная картина, свидетельствующая о том, что расположение кристаллографических осей в нерастянутом образце случайно. При  $\alpha=2, 3$  и 4 наблюдается осевая текстура. Малая угловая ширина рефлексов подтверждает хорошую ориентацию кристаллографических осей. Индицирование рентгенограмм показывает, что хотя рефлексы (002) на рентгенограммах не наблюдаются, полученные рентгенограммы соответствуют  $c$ -текстуре. Отсутствие рефлекса (002) на рентгенограммах может быть связано с хорошей ориентацией кристаллографических осей  $c$  (осей молекул) в этих образцах относительно направления растяжения. Следовательно, даже при  $\alpha=2$  оси молекул в кристаллитах хорошо ориентированы вдоль направления растяжения. Так как  $\alpha=2 < \alpha_{kp}$  (примерно равного 2,6), скачкообразное изменение свойств не сопровождается изменением направления осей молекул в кристаллитах, при  $\alpha < \alpha_{kp}$  и  $\alpha > \alpha_{kp}$  оси молекул остаются преимущественно параллельными направлению растяжения.

Таким образом, ряд свойств ориентированных образцов действительно резко изменяется при некоторой критической степени растяжения образцов до кристаллизации. Резкое изменение свойств, очевидно, связано с резким изменением структуры образцов. Однако данные рентгеноструктурного анализа показывают, что резкое изменение структуры не приводит к изменению направления осей молекул в кристаллах, т. е. не может быть связано ни с переходом КСЦ- $\perp$  — КСЦ- $\parallel$ , ни с переходом КСЦ- $\perp$  — КБС.

Удлинение образцов при кристаллизации, очевидно, вызвано тем, что толщина  $l$  образующихся кристаллитов (рис. 1) больше среднего расстояния  $h$  между соседними по цепи узлами молекулы в незакристаллизованном образце. Уменьшение удлинения образцов при кристаллизации с увеличением  $\alpha$  позволяет предполагать, что разность  $(l - h)$  уменьшается с увеличением  $\alpha$ , а скачкообразное увеличение удлинения при  $\alpha_{kp}$  свидетельствует о скачкообразном увеличении  $l$ . Сокращение образцов в процессе кристаллизации при  $\alpha > 3,8$  и увеличение этого сокращения с увеличением  $\alpha$  указывает на то, что толщина кристаллов  $l$  становится меньше  $h$  и разность  $(h - l)$  возрастает с увеличением  $\alpha$ .

Степень кристалличности образцов пропорциональна длине закристаллизованного участка молекулы, т. е. пропорциональна произведению  $l(v+1)$ , где  $v$  — среднее число складок молекулы в кристалле. Скачкообразное уменьшение степени кристалличности при скачкообразном увеличении  $l$  может произойти только в том случае, если при  $\alpha_{kp}$  скачкообразно уменьшается среднее число складок молекулы в кристалле. Поскольку при скачкообразном уменьшении степени кристалличности модуль упругости также скачкообразно увеличивается, можно предположить, что при  $\alpha_{kp}$  появляются фибрillы, армирующие образец. Очевидно, появление фибрill вызвано скачкообразным уменьшением степени складчатости молекулы в кристалле. Изменение хода зависимости показателя Аврами  $n$  от  $\alpha$  при  $\alpha_{kp}$  может быть как раз связано с появлением фибрill при  $\alpha > \alpha_{kp}$ .

По данным, полученным в настоящей работе, трудно судить о том, как меняется среднее число складок  $v$  молекулы в кристалле с изменением  $\alpha$  при  $\alpha$ , отличном от  $\alpha_{kp}$ . Получить ответ на этот вопрос позволяют полученные ранее данные о молекулярной подвижности в аморфных областях образцов спичного ПХП, закристаллизованного при разных  $\alpha$  [10]. Согласно этим данным, молекулярная подвижность при  $\alpha < \alpha_{kp}$  практически не меняется с изменением  $\alpha$ , а при  $\alpha > \alpha_{kp}$  все более затрудняется с увеличением  $\alpha$ . Эти данные легко объяснить, если предположить, что при  $\alpha < \alpha_{kp}$  среднее число складок молекулы в кристалле не меняется с изменением  $\alpha$ . В результате не меняется среднее расстояние  $r$  между молекулами, выходящими из торцевой поверхности кристалла в аморфную фазу (рис. 1), не меняется взаимодействие между сегментами этих молекул и не меняется их подвижность. При  $\alpha \geq \alpha_{kp}$  образуются кристаллы смешанного типа (рис. 1, 2), в которых с увеличением  $\alpha$  доля молекул с большим числом складок уменьшается, а доля молекул с меньшим числом складок увеличивается (или доля молекул со складками уменьшается, а доля молекул без складок увеличивается). В результате происходит постепенное уменьшение  $r$ , увеличивается взаимодействие между сегментами этих молекул, уменьшается подвижность сегментов.

Резкое возрастание скорости упрочнения образцов с увеличением  $\alpha$  при  $\alpha > \alpha_{kp}$ , очевидно, также вызвано образованием кристаллов смешанного типа, приближающихся постепенно по свойствам к кристаллам без складок.

Отсутствие скачка на зависимости  $T_{pl}$  от  $\alpha$  (или небольшая величина этого скачка, лежащая в пределах ошибок измерения) может быть вызвано тем, что как при  $\alpha < \alpha_{kp}$ , так и при  $\alpha > \alpha_{kp}$  кристаллы в образцах содержат складки.

Таким образом, полученные результаты хорошо объясняются, если предположить, что скачкообразное изменение свойств образцов вызвано уменьшением среднего числа складок молекулы в кристаллах типа КСЦ- $\parallel$ , причем после скачка образуются не кристаллы без складок, а кристаллы

смешанного типа, количество складок в которых с увеличением  $\alpha$  постепенно уменьшается. Кристаллы смешанного типа объединяются в фибриллы, структура которых, по-видимому, соответствует модели Хоземана — Бонара.

В заключение выражаем благодарность А. С. Кечекьяну за предоставленную возможность использования разрывной машины FPZ-10.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев О. Ф., Белавцева Е. М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 141.
2. Gaylord R. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 10, p. 1827.
3. Gaylord R. J., Lohse D. J. Polymer Engng Sci., 1976, v. 16, № 3, p. 163.
4. Баранов В. Г., Ованесов Г. Т., Гаспарян К. А., Кабалян Ю. К., Френкель С. Я. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 1, с. 119.
5. Баранов В. Г., Мартirosyan A. A., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 4, с. 261.
6. Ельяшевич Г. К., Баранов В. Г., Френкель С. Я. Физика твердого тела, 1974, т. 16, № 7, с. 2075.
7. Зурабян Р. С., Баранов В. Г., Френкель С. Я. Механика полимеров, 1974, № 2, с. 351.
8. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976, т. 1, с. 623.
9. Шарплез А. Кристаллизация полимеров. М.: Мир, 1968, с. 200.
10. Беляев О. Ф., Алоев В. З., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 1, с. 63.

Московский текстильный институт  
им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию  
27.V.1984

#### SOME FEATURES OF JUMP-LIKE TRANSITION IN UNIAXIALLY STRETCHED CRYSTALLIZED POLYCHLOROPRENE

Belyaev O. F., Aloev V. Z., Zelenov Yu. V.

#### Summary

Crystallinity, modulus of elasticity in tension, relative elongation of samples during crystallization, the rate of strengthening of samples during plastic strain undergo the jump-like change at the critical degree of stretching of samples before crystallization. Such change of properties is assumed to be related with the jump-like decrease of degree of folding in crystals consisting of folded chains having the predominant direction of molecules axes along the stretching direction.