ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVIII 1986 № 5

УДК 541.64:532.78

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА ПРИ ОТЖИГЕ

Ованесов Г. Т., Машурян А. М., Гаспарян К. А., Баранов В. Г., Френкель С. Я.

Установлена зависимость времени и теплоты дополнительной изотермической кристаллизации при отжиге полихлоропрена от температуры основной изотермической кристаллизации. Кристаллизация при отжиге приводит к перераспределению интенсивностей и температур максимумов механических потерь. Согласно предлагаемой модели, кристаллизация приводит к образованию дополнительного кристаллита на поверхности основного кристаллита в пределах межкристаллитного слоя. Перераспределение подвижности различного типа частей макромолекул межкристаллитного слоя представляется как фазовый переход поведения жидкость – жидкость, который сопутствует кристаллизации и отжигу аморфно-кристаллического эластомера.

При кристаллизации полимеров макромолекулы складываются на себя, образуя кристаллиты [1–3]. Длинноцепочечная природа полимерных молекул определяет чередование кристаллитов и аморфных межкристаллитных областей в фибриллах [1, 3–5]. В пределах межкристаллитных областей распределены регулярные и нерегулярные складки, проходные макромолекулы и концы цепей, не вошедшие в кристаллиты [4, 6]. Отжиг аморфно-кристаллических полимеров приводит к изменению надмолекулярной структуры [6–10].

Особенности плавления кристаллической фазы полимеров зависят от их предыстории [7, 8]. Вариации температуры и длительности кристаллизации, параметров отжига и скорости нагревания позволяют по термограммам плавления охарактеризовать различные механизмы кристаллизации [3, 4, 8–10].

Цель работы – исследование дополнительной кристаллизации аморфно-кристаллического хлоропренового каучука при отжиге.

Исследовали полихлоропрен (ПХП) меркаптанового регулирования низкотемпературной полимеризации при 283 К. Изотермическую кристаллизацию ПХП, проводили после аморфизации при 353 К в течение 40 мин. Исследовали ПХП, изотермически закристаллизованный в течение 24 ч выше температуры максимальной скорости кристаллизации, равной 273 К. Дополнительную кристаллизацию при отжиге ПХП изучали на микрокалориметре типа «Кальве-200». Особенности плавления кристаллической структуры контролировали на дериватографе типа «Паулик – Паулик – Эрдей» при скорости повышения температуры 1,25 град/мин. Термограммы плавления ПХП получали после отжига при 294,5 или 308,4 К в течение 4 ч.

Кристаллизацией в изотермических условиях в течение 24 ч достигалось наибольшее содержание кристаллической фазы в ПХП. Аморфно-кристаллический ПХП в ячейке калориметра доводили до температуры отжига, меньшей температуры плавления кристаллической фазы, и в изотермических условиях исследовали дополнительную кристаллизацию. Термограммы плавления кристаллической фазы получали после дополнительной кристаллизации при отжиге в течение 4 ч и для изотермически закристаллизованного ПХП.

Релаксационные свойства аморфной составляющей ПХП исследовали методом динамических механических потерь на приборе язычкового типа марки ЯПВ-2 [11] в диапазоне частот 10–10^3 Гц в интервале температур перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Определяли механические характеристики: механические потери – $\mathrm{tg}\,\delta_м$, модуль потерь E_1 и упругий модуль E_2. Механические исследования релаксационных свойств проводили для ПХП, закристаллизованного при 290 К в течение 24 ч и после отжига аморфно-кристаллического эластомера при 303 К за 40 мин.

Дополнительная кристаллизация при отжиге сопровождается выделением тепловой энергии, что видно из рис. 1. На рис. 1, *а* приведена временная зависимость теплоты фазового перехода при температуре отжига 294,5 К, которая значительно ниже температуры плавления кристаллической фазы. Видно, что уменьшение степени перегрева при отжиге с повышением температуры изотермической кристаллизации приводит к увеличению времени дополнительной кристаллизации от 2 до 3 ч и уменьшению теплоты фазового перехода. При увеличении температуры отжига до 308,4 К (рис. 1, *б*), находящейся в интервале плавления кристаллической фазы, минимальное время кристаллизации при отжиге соответствует ПХП, закристаллизованному при 283 К.

На рис. 2 приведены термограммы плавления аморфно-кристаллического ПХП и после отжига. Из представленных результатов видна дублетность кривых плавления кристаллической фазы ПХП. В таблице приведены температуры плавления $T_{пл}^{*}$ (основной минимум) и дополнительной температуры плавления $T_{пл}^{д}$ (дополнительный минимум). При этом $T_{пл}^{д}<T_{пл}^{*}$. Дополнительный минимум обусловлен плавлением более дефектной кристаллической структуры с большей поверхностной энергией по сравнению с основным минимумом.

Для аморфно-кристаллического ПХП и после отжига при 294,5 К температуры плавления $T_{пл}^{*}$ и $T_{пл}^{д}$ повышаются с повышением температуры изотермической кристаллизации $T_{кр}$ (рис. 2, *а*, кривые *1—8*, таблица). Для ПХП, отожженного в интервале температур плавления кристаллической фазы (308,4 К), температура $T_{пл}^{д}$ имеет наименьшее значение при $T_{кр}$=283 К (рис. 2, *б*, кривая *2*), что видно также из таблицы.

Удельная теплота при отжиге ПХП в зависимости от температуры изотермической кристаллизации изменяется от 1,2 до 3,7 Дж/г.

На рис. 3 приведена зависимость механических релаксационных характеристик от температуры перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, а также после дополнительной кристаллизации при отжиге. Из рис. 3,*а* видна мультиплетность максимумов механических потерь для аморфно-кристаллического ПХП. Как видно из рис. 3, *б* дополнительная кристаллизация при отжиге аморфно-кристаллического ПХП приводит к перераспределению интенсивностей релаксационных максимумов, смещению их по температурной оси и вырождению α_3-максимума.

Наиболее полное обсуждение полученных результатов может быть представлено с использованием модели дополнительной кристаллизации при отжиге. Модель межкристаллитного слоя (зона III) [4] аморфно-кристаллического полимера приведена на рис. 4, *а*, где зона *I* — кристаллиты в фибрилле, тип 1 — регулярные складки, тип 2 — нерегулярные складки, тип 3 — проходные макромолекулы и тип 4 — концы цепей. Размеры кристаллитов в направлении оси фибриллы ограничиваются поверхностью регулярных складок (рис. 4, *а*, тип 1).

Подвижность частей макромолекул межкристаллитных областей зависит от способа их закрепления в кристаллитах и зацеплений, которые приводят к возникновению перенапряженных участков цепей. Ограничение подвижности структурных элементов межкристаллитных областей и образование поверхности регулярных складок прекращают рост размеров кристаллитов.

Температуры плавления после отжига при $T_{отж}$ изотермически закристаллизованного при различных температурах ПХП

$T_{отж}$, К	$T_{кр}$, К	$T_{пл}^{д}$, К	$T_{пл}^{*}$, К	$T_{отж}$, К	$T_{кр}$, К	$T_{пл}^{д}$, К	$T_{пл}^{*}$, К	$T_{отж}$, К	$T_{кр}$, К	$T_{пл}^{д}$, К	$T_{пл}^{*}$, К
	278,5	–	311	294,5	278,5	301,5	312	308,4	278,3	303,5	314
	283	303	312		283	302	313		283	302	314,5
	288	304	313		288	302,5	313,5		288	303	315
	293	305	314		290	304,5	314		293	306	315,5

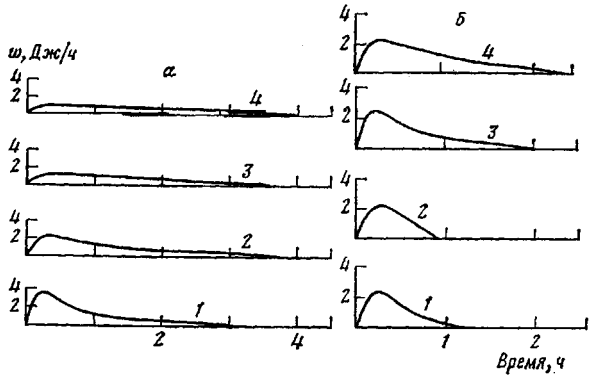

Рис. 1. Зависимость тепловой мощности от времени дополнительной кристаллизации аморфно-кристаллического ПХП в условиях отжига при 294,5 (*а*) или 308,4 К (*б*), предварительно закристаллизованного при 278,3 (*1*), 283 (*2*), 288 (*3*) и 293 К (*4*)

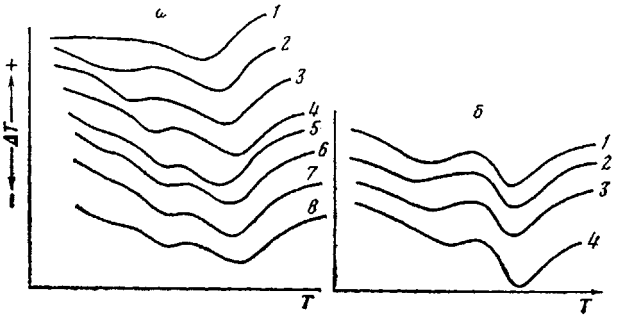

Рис. 2. Термограммы плавления ПХП, изотермически закристаллизованного при 278,3 (*1*, *5*), 283 (*2*, *6*), 288 (*3*, *7*), 293 (*4*), 290 К (*8*) и отожженного при 294,5 (*а*) и 308,4 К (*б*)

Длинноцепочечная природа молекул полимеров определяет завершение процесса кристаллизации при частичном переходе системы в новое фазовое состояние [3, 4]. Ограничение подвижности частей макромолекул межкристаллитных областей определяет условия квазиравновесного состояния, которое характеризуется сосуществованием кристаллических и аморфных областей [4]. Увеличение подвижности кинетических элементов аморфной составляющей полимера при повышении температуры изменяет условия квазиравновесного состояния системы, что приводит к дальнейшему росту кристаллитов. Особенности роста кристаллитов при повышении подвижности структурных элементов межкристаллитных областей зависят от соотношения регулярных складок и частей макромолекул, которые выходят из поверхности раздела кристаллит — межкристаллитный слой, образуя нерегулярные складки, проходные макромолекулы и концы цепей. При повышении температуры аморфно-кристаллического полимера кристаллизация осуществляется на поверхности кристаллитов в пределах межкристаллитных областей, как показано на рис. 4, *б*. Согласно этой модели, кристаллизация частей макромолекул межкристаллитного слоя на поверхности кристаллита при отжиге приводит к образованию дополнительного кристаллита (зона II). Кристаллизация при отжиге приводит также к изменению соотношения и размеров частей макромолекул в межкристаллитных областях. В пределах межкристаллитных областей после отжига уменьшается число нерегулярных складок (рис. 4, *б*, тип 2) по сравнению с изотермически закристаллизованным ПХП (рис. 4, *а*) и возрастает число проходных макромолекул (тип. 3).

Кристаллизация при отжиге частей макромолекул на поверхности кристаллитов приводит к выравниванию по размерам проходных макромолекул и уменьшению размеров всех типов частей макромолекул в

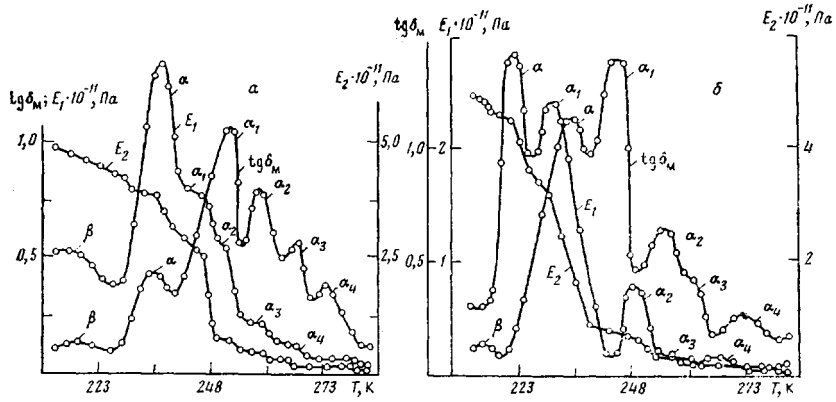

Рис. 3. Температурная зависимость характеристик механической релаксации исходных образцов аморфно-кристаллического ПХП (*а*) и образцов после дополнительной кристаллизации при отжиге (*б*) при 303 К в течение 40 мин

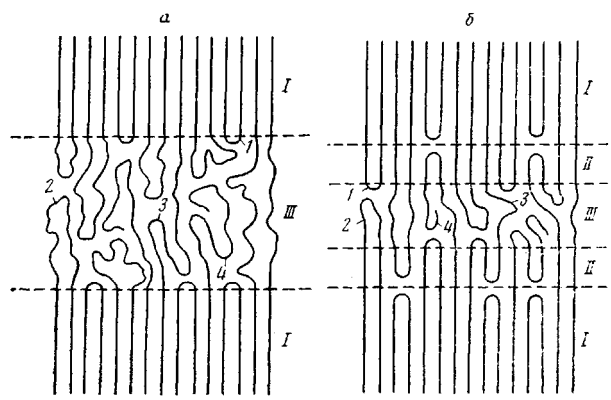

Рис. 4. Модель межкристаллитного слоя (*а*) и дополнительного кристаллита (*б*)

пределах межкристаллитных областей. Согласно результатам рис. 2, плавлению зоны II на рис. 4, *б* соответствует дополнительный минимум. Температуры $T_{пл}^{д}$ на рис. 2 имеют меньшие значения по сравнению с $T_{пл}^{*}$ из-за большей дефектности дополнительных кристаллитов на рис. 4, *б*, зона II. Основному минимуму на рис. 2 соответствует плавление зоны I кристаллита (рис. 4, *б*), образовавшейся при изотермической кристаллизации. Возможность обсуждения плавления кристаллита по зонам (рис. 4, *б*) обусловлена образованием при изотермической кристаллизации, согласно модели рис. 4, *а*, поверхности раздела кристаллит — межкристаллитный слой, оказывающей определяющее влияние на особенности развития дополнительного кристаллита при отжиге.

Для изотермически закристаллизованного ПХП на рис. 2, *а* (кривые *2—4*) также появляется дополнительный минимум. Из рис. 1 видно, что кристаллизация при отжиге ПХП происходит в короткий промежуток времени. Соответственно при повышении температуры со скоростью 1,25 град/мин увеличение подвижности частей макромолекул межкристаллитного слоя за время повышения температуры до $T_{пл}^{д}$ приводит к неизотермической кристаллизации и увеличению размеров кристаллитов, представленных на модели рис. 4, *б*. При этом дополнительный минимум на рис. 2, *а* (кривые *2—4*) обусловлен плавлением зоны II кристаллита (рис. 4, *б*), образовавшейся при подогреве в неизотермических условиях.

На поверхности раздела кристаллит — межкристаллитный слой изотермически закристаллизованного при $T_{кр}^{*}$=278,3 К ПХП содержится малое количество регулярных складок. При используемой скорости нагревания промежутка времени до начала плавления кристаллической

фазы недостаточно для развития дополнительных кристаллитов, а увеличение подвижности частей макромолекул межкристаллитных областей приводит к совершенствованию основных кристаллитов в результате увеличения числа регулярных складок на поверхности раздела кристаллит — межкристаллитный слой, что не позволяет выявить дополнительный минимум на рис. 2, *а* (кривая *1*).

Естественно предположить, что при повышении температуры и подвижности частей макромолекул межкристаллитных областей изотермически закристаллизованного ПХП предварительно происходит совершенствование структуры кристаллита в результате увеличения числа регулярных складок на поверхности раздела кристаллит — межкристаллитный слой за счет нерегулярных складок малых размеров. Предварительное совершенствование кристаллитов (рис. 4, *б*, зона *I*) при отжиге подтверждается увеличением $T_{пл}^*$ (таблица).

Из результатов исследования механических релаксационных свойств (рис. 3) также следует, что соотношение и размеры различного типа частей макромолекул в результате дополнительной кристаллизации при отжиге перераспределяются. Изменение в пределах межкристаллитного слоя энергии межмолекулярных взаимодействий, размеров и соответственно подвижности частей проходных макромолекул и концов цепей приводит к смещению α_1-максимума (рис. 3, *а*) и его суперпозиции с α-максимумом, обусловленным подвижностью кинетических элементов макромолекул аморфных областей, что видно из рис. 3, *б*. Уменьшение размеров нерегулярных складок приводит к изменению интенсивности и смещению по температурной оси α_2-максимума (рис. 3). Нерегулярные складки малых размеров входят в дополнительные кристаллиты при отжиге, что соответствует вырождению α_3-максимума на рис. 3, *б*. Рост количества регулярных складок в системе после дополнительной кристаллизации при отжиге приводит к увеличению полуширины и интенсивности α_4-максимума на рис. 3, *б* по сравнению с рис. 3, *а*.

Из рис. 3 видно также расширение температурного интервала релаксационного перехода стеклования после отжига аморфно-кристаллического ПХП, что может быть обусловлено уменьшением энергии межмолекулярных взаимодействий в пределах межкристаллитных областей. Меньшие энергии межмолекулярных взаимодействий в пределах межкристаллитных областей по сравнению с аморфным эластомером характеризуются понижением температуры стеклования после завершения процесса кристаллизации ПХП [6, 9].

Перераспределение интенсивностей и изменение температур релаксационных максимумов на рис. 3 в результате дополнительной кристаллизации при отжиге соответствует предлагаемой на рис. 4, *б* модели развития дополнительного кристаллита (зона II) и изменению структуры межкристаллитного слоя (зона III) по сравнению с рис. 4, *а*.

Изменение структуры межкристаллитных областей в процессе кристаллизации аналогично описанному в ранее опубликованных работах [6, 9] и может быть охарактеризовано с использованием представлений о фазовом переходе поведения жидкость — жидкость [12, 13].

Процессу кристаллизации ПХП сопутствует фазовый переход поведения жидкость — жидкость, который приводит к частичной потере межмолекулярной кооперативности тепловой подвижности аморфной составляющей всей системы, обусловленный меньшей энергией межмолекулярных взаимодействий в пределах межкристаллитных областей по сравнению с аморфным эластомером. Частичная потеря межмолекулярной кооперативности тепловой подвижности всей системой для ПХП, закристаллизованного в изотермических условиях (рис. 3, *а*) или дополнительно при отжиге (рис. 3, *б*), следует из кооперативности тепловой молекулярной подвижности кинетических элементов отдельных типов частей макромолекул межкристаллитных областей, которая характеризуется дискретным спектром $tg\,\delta_м$ механических потерь в интервале температур стеклования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hoffman J. D., Weeks J. J.* J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 11, p. 1723.
2. *Andrews E. H., Reeve B.* J. Mater. Sci., 1971, v. 6, № 6, p. 1723.
3. *Бороховский В. А., Гаспарян К. А., Баранов В. Г.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1460.
4. Физическая химия полимеров за рубежом/Под ред. Роговина З. А., Малкина А. Я. М.: Мир, 1970, с. 9.
5. *Williams M. L., Landel R. F., Ferry J. D.* Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 12, p. 3701.
6. *Ованесов Г. Т.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1708.
7. *Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Баулин А. А., Иванчев С. С.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 169.
8. *Ягфаров М. Ш.* Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 1, с. 169.
9. *Ованесов Г. Т.* Изв. АН АрмССР. Физика, 1983, т. 18, № 6, с. 366.
10. *Сочава И. В., Церетели Г. И.* Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 2, с. 155.
11. *Зеленев Ю. В., Бартенев Г. М., Демишев Г. К.* Завод. лаб., 1963, т. 7, № 6, с. 868.
12. *Лобанов А. Н., Френкель С. Я.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1045.
13. *Smith P. M., Boyer R. F., Kumler P. L.* J. Macromolecules, 1979, v. 12, № 1, p. 61.

Научно-производственное
объединение «Наирит»

Армянский филиал Всесоюзного
научно-исследовательского института
химических реактивов и особо чистых
химических веществ

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30.VIII.1984

FEATURES OF CRYSTALLIZATION OF POLYCHLOROPRENE DURING ANNEALING

Ovanesov G. T., Mashuryan A. M., Gasparyan K. A., Baranov V. G., Frenkel' S. Ya.

Summary

The dependence of time and heat of additional isothermal crystallization during annealing of polychloroprene on temperature of main isothermal crystallization has been established. Crystallization during annealing results in redistribution of intensities and temperatures of the maxima of mechanical loss and in the formation of the additional crystallite on the surface of the main crystallite inside the intercrystallite layer. The redistribution of various mobilities of macromolecular fragments in the intercrystallite layer can be presented as a phase transition of the liquid – liquid type accompanying the additional crystallization during annealing of amorphous-crystalline elastomer.