

© 1991 г. Ю. М. Лотменцев, В. Р. Синев

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗОВОГО РАСПАДА В ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Изучены кинетические особенности фазового распада в системах на основе линейного и сшитого каучука СКН-40 и кристаллизующегося пластификатора 2,4-динитротолуола. Наличие вулканизационной сетки приводит к снижению скорости фазового распада в результате возникновения в полимерной матрице упругих сил. Предложено эмпирическое уравнение, описывающее зависимость индукционного периода кристаллизации пластификатора от степени переохлаждения системы.

Термодинамическая устойчивость пластифицированных полимеров является одним из основных требований, выполнение которых необходимо для обеспечения стабильности комплекса свойств полимерных материалов в заданных условиях эксплуатации. При разработке таких материалов количество пластификатора, вводимого в полимер, не должно превышать предела термодинамической устойчивости. Вместе с тем известно, что процессы фазового распада в полимерных системах протекают достаточно медленно и в ряде случаев термодинамически нестабильная система может оставаться кинетически устойчивой в течение времени, соизмеримого со временем эксплуатации материала. Такие метастабильные системы могут представлять определенный интерес для практики, так как снятие ограничений по уровню термодинамического сродства пластификатора к полимеру позволит расширить температурно-концентрационные пределы использования пластифицированного полимера.

Критерием кинетической устойчивости таких термодинамически неравновесных систем является условие  $\tau_{\text{и}} > \tau_{\text{в}}$ , где  $\tau_{\text{и}}$  — индукционный период фазового распада;  $\tau_{\text{в}}$  — время нахождения неравновесной системы в условиях эксплуатации.

Цель настоящей работы — изучение особенностей кристаллизации пластификатора в среде полимерного материала и поиск соотношений, связывающих величину  $\tau_{\text{и}}$  со степенью переохлаждения термодинамического неравновесного пластифицированного полимера.

В качестве объектов исследования использовали линейный и вулканизированный каучук СКН-40 (жесткость по Дефо 810), пластифицированный 2,4-динитротолуолом (ДНТ). Содержание пластификатора в образцах составляло 60 вес. %. Совмещение каучука с пластификатором осуществляли в среде промежуточного растворителя — метиленхлорида. Удаление растворителя проводили путем выпаривания на водяной бане при 353 К с последующим вакуумированием при 333 К и давлении 2000 Па до постоянного веса. Вулканизацию пластифицированного каучука проводили при 353 К в течение 5 сут с помощью системы отверждения на основе *n*-хинондиксамина, оксида цинка и тиурама Е. Содержание каждого компонента системы отверждения составляло 0,05 г на 1 г каучука.

Равновесную температуру плавления  $T_{\text{пл}}$  пластификатора в системах СКН-40 — ДНТ определяли с помощью интерферометрического метода [1].

Методика определения индукционного периода кристаллизации заключалась в следующем. Исследуемый образец предварительно выдерживали при температуре выше равновесной температуры плавления не менее 1 ч для получения гомогенного расплава. Специальными исследованиями было показано, что при таких временах предыстория термостатирования расплавленного образца не влияет на величину индукционного периода. Для определения величины индукционного периода ампулу с образцом термостатировали в течение заданного времени при  $T < T_{\text{пл}}$  и по-

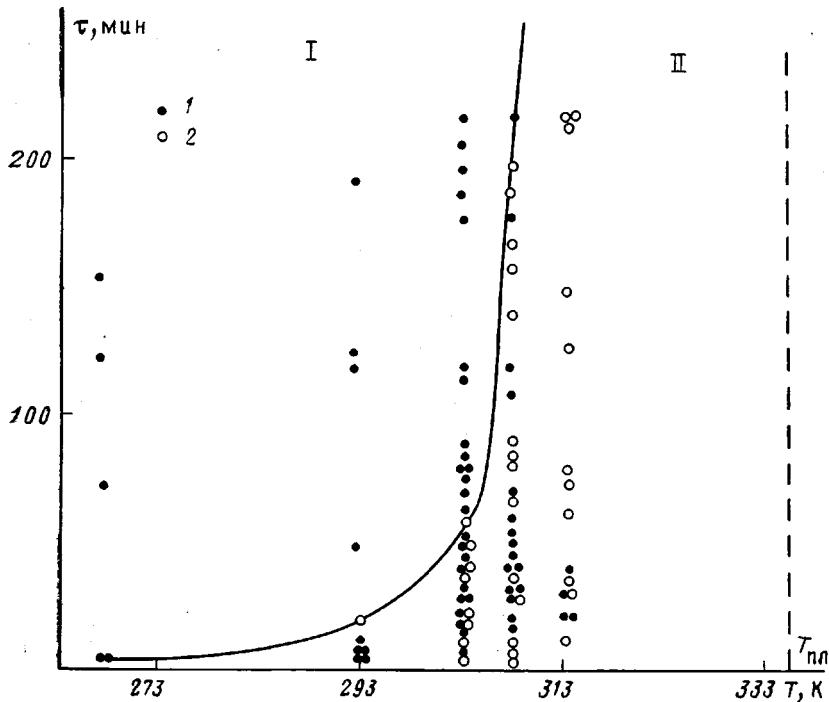


Рис. 1. Зависимость индукционного периода кристаллизации от температуры: 1 — кристаллизация, 2 — отсутствие кристаллизации; I — область полной нестабильности системы, II — переходная область

мешали в блок калориметра Барского, с помощью которого фиксировали наличие или отсутствие в образце кристаллической фазы пластификатора.

Проведенные эксперименты показали, что величина  $\tau_i$  при одной и той же степени переохлаждения ( $T_{пл}-T$ ) изменяется в широких пределах, что связано с вероятностным характером процесса зародышеобразования. На рис. 1 представлены результаты статистических исследований зависимости  $\tau_i$  от температуры. За температурную зависимость индукционного периода принимали пограничную кривую, отделяющую область полной нестабильности от переходной области, в которой за данное время терmostатирования возможно как наличие, так и отсутствие кристаллизации<sup>1</sup>. Справа переходная область ограничена равновесной температурой плавления системы.

При анализе рис. 1 и 2 обращает на себя внимание сильная зависимость  $\tau_i$  от температуры. Изменение температуры на  $10^\circ$  приводит к изменению  $\tau_i$  в  $10-20$  раз. Подобное влияние температуры очевидно вытекает из анализа известных уравнений [2], описывающих зависимость скорости зародышеобразования  $\dot{N}$  от степени переохлаждения

$$\dot{N} = N_0 \exp\left(-\frac{E_b + \Delta F^*}{kT}\right)$$

$$\Delta F^* \sim k/(T_{пл}-T)^2,$$

где  $E_b$  — свободная энергия активации перехода кристаллизующихся молекул через границу расплав — зародыш,  $\Delta F^*$  — изменение свободной энергии образования зародыша критического размера.

<sup>1</sup> При наличии достаточного статистического материала разделение стабильной и нестабильной зон можно провести и по другим количественным критериям, например по условию вероятности кристаллизации 0, 25, 50% образов и т. д.

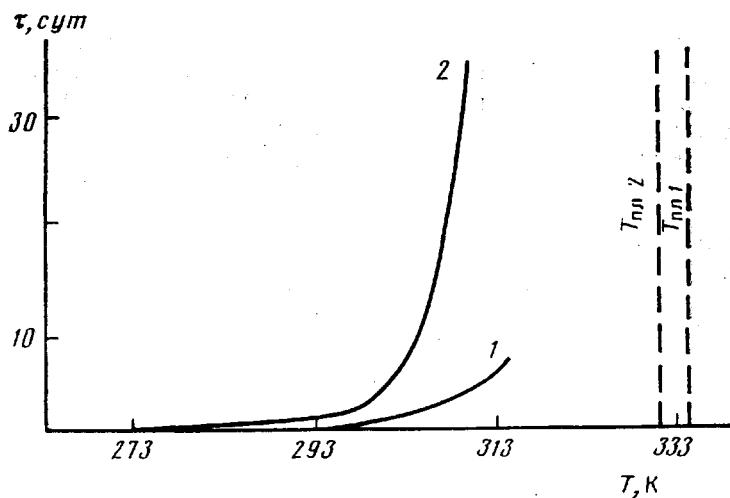


Рис. 2. Зависимость индукционного периода кристаллизации от температуры для неотверженной системы (1) и вулканизата (2).  $T_{\text{мел}1}$ ,  $T_{\text{мел}2}$  – температуры плавления пластификатора в неотверженной и отверженной системах соответственно

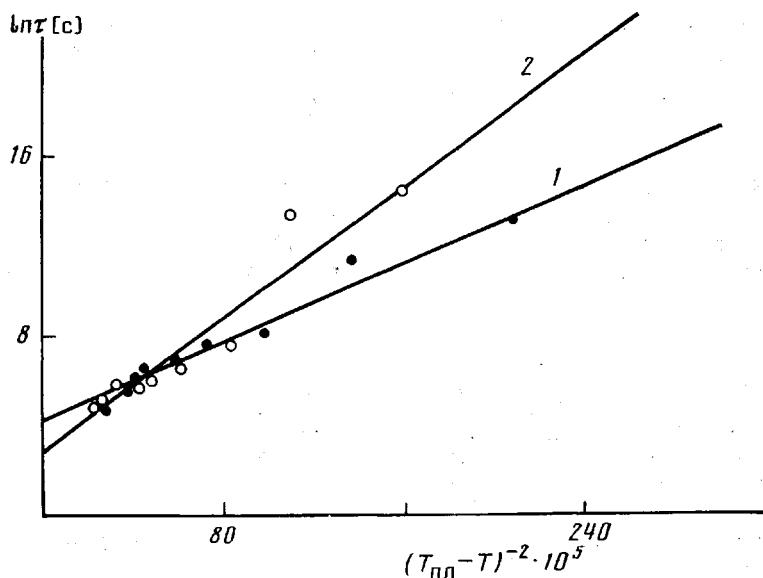


Рис. 3. Зависимость индукционного периода от степени переохлаждения для неотверженной системы (1) и вулканизата (2)

Кристаллизация пластификатора в вулканизатах каучука СКН-40 (рис. 2) протекает значительно медленнее. Резко увеличивается величина индукционного периода и расширяется переходная область. Например, при 303 К индукционный период кристаллизации неотверженной и отверженной систем равен соответственно 1 и 200 ч. Эти данные коренным образом отличаются от данных работы [3], в которой показано, что кристаллизация октадекана из вулканизатов натурального каучука протекает с большей скоростью, чем из неотверженных систем. Подобное противоречие, очевидно, связано с различными способами изготовления пластифицированных вулканизатов. В отличие от настоящей работы в работе [3] вначале проводили вулканизацию каучука, а затем его пластификацию путем набухания в избытке растворителя. В этих условиях

набухание спитого полимера приводит к появлению упругих сил, ускоряющих выделение новой фазы. Метод получения образцов, описанный в настоящей работе (пластификация с последующей вулканизацией), моделирующей производственный процесс получения пластифицированных спищих полимеров, приводит к образованию ненапряженной вулканизационной сетки. В этих условиях упругие напряжения возникают лишь на стадии фазового разделения в результате образования и роста кристаллических зародышей внутри спищой полимерной матрицы.

Как известно [4], движущая сила процесса зародышеобразования  $\Delta G$  описывается соотношением

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{\Delta G'}{N_A} + 4\pi a^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi a^2 \epsilon,$$

где  $\Delta G'$  – изменение свободной энергии на 1 моль образующейся кристаллической фазы;  $N_A$  – число Авогадро;  $a$  – размер зародыша;  $\gamma$  – поверхностная энергия;  $\epsilon$  – упругая энергия выделения зародыша.

В соответствии с этим наличие пространственной сетки является фактором, снижающим движущую силу фазового распада в результате увеличения упругой составляющей свободной энергии фазового превращения:

Зависимость индукционного периода кристаллизации от степени переохлаждения в координатах  $\ln T - (T_{\text{пл}} - T)^{-2}$  представлена на рис. 3. Полученные данные показывают, что для расчета времени перехода системы из однофазного метастабильного в двухфазное состояние может быть использована формула вида

$$\ln T = A + \frac{B}{(T_{\text{пл}} - T)^2},$$

где  $A$ ,  $B$  – эмпирические коэффициенты, определенные в удобном для исследователя температурно-временном интервале. Такая формула может быть использована для расчета кинетической устойчивости в тех условиях, когда экспериментальное измерение  $\tau_i$  затруднено.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Ершов С. М., Демченко М. Д. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 443.
2. Бергенев Г. И., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1983.
3. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М., Санчес А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1932.
4. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. 344 с.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
04.07.90