

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Г. Т. ОВАНЕСОВ, Ю. К. КАБАЛЯН

На примере хлоропренового каучука показана возможность изучения кинетики кристаллизации диэлектрическим методом. Этот метод очень прост в смысле подготовки и проведения эксперимента и одновременно характеризуется высокой точностью измерения.

Для наирита НП по диэлектрическим данным проведен анализ соответственно уравнению Авраами и определен показатель степени  $n$ . Результаты расчета показали, что для наирита НП показатель степени Авраами незначительно отличается от значения  $n = 4$  при  $23^\circ\text{C}$ , которое соответствует спорадическому зародышеобразованию при трехмерном росте.

Известно, что степень кристалличности является одной из важных характеристик для кристаллизующихся полимеров. Кинетические исследования кристаллизации проводятся путем измерения какого-либо параметра, пропорционального кристалличности [1]. При этом получаемая S-образная изотерма позволяет определить ряд важных параметров кристаллизации: характер зародышеобразования, тип роста, относительную скорость и т. д.

Для полярных полимеров кинетику кристаллизации можно исследовать диэлектрическим методом.

На примере неопрена АД в работе [2], в широком интервале температур, показано, что наблюдается линейная связь между изменением диэлектрической постоянной и степенью кристалличности. Диэлектрическая постоянная максимальна для аморфного и минимальна для предельно закристаллизованного полимера, при этом сравнение диэлектрических и dilatометрических данных показало полное совпадение результатов. Емкость образца как функция времени удобный параметр при изучении кристаллизации.

Целью данной работы было с использованием диэлектрического метода исследовать кинетику кристаллизации хлоропренового каучука наирита НП. Выбор метода в работе был обусловлен возможностью изучения кристаллизации в тонких пленках, простотой подготовки к эксперименту и высокой точностью измерений.

Кристаллизация изучалась в пленках толщиной 40—50 мк, полученных высушиванием бензольного раствора (4%) на алюминиевой фольге, которая использовалась в качестве одного из электродов. После высушивания пленка выдерживалась в течение трех суток при  $+30^\circ\text{C}$  и давлении  $10^{-1}$  см. рт. ст. до полного удаления остатков растворителя. Второй электрод приклеивался к полимерной пленке, находящейся в расплавленном состоянии. Полученный таким образом

конденсатор помещался в специальную измерительную кювету, находящуюся при температуре кристаллизации. Расплав получали выдерживанием образца при  $+75^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин. Для определения емкости в процессе кристаллизации использовался мост типа ВМ-400 (Тесла). В работе измерения проводились на частоте 800  $\mu\text{z}$ , при которой диэлектрическая постоянная наиболее чувствительна к изменению кристалличности. Интервал между измерениями составлял 5—15 мин. Одновременно в работе для морфологических исследований использовался метод поляризационной микроскопии. Визуальные наблюдения и микрофотографии были сделаны на поляризационном микроскопе типа МИН-8, источником света которому служила ртутная лампа СВДШ. Пленки толщиной 40—50  $\mu\text{m}$  для микроскопических исследований получали на стеклянной анизотропной подложке. При сравнении характера кристаллизации (размеров сферолитов и кинетики их роста) в пленках, полученных на стеклянной подложке и алюминиевой фольге, не было обнаружено различий. Для изучения в поляризационном микроскопе пленка отделялась от алюминиевой фольги при температуре ниже температуры стеклования, что позволяло избежать механических воздействий на кристаллическую структуру.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена зависимость емкости конденсатора с наиритом НП в процессе кристаллизации при  $23^{\circ}\text{C}$ . Как видно, в процессе

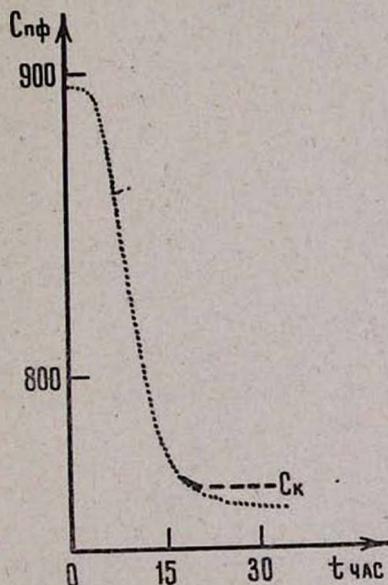
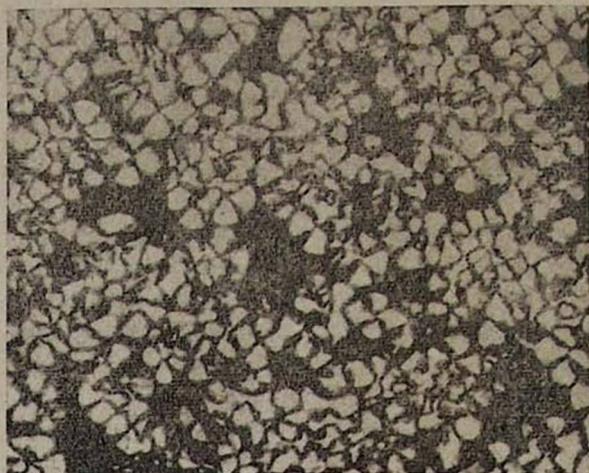


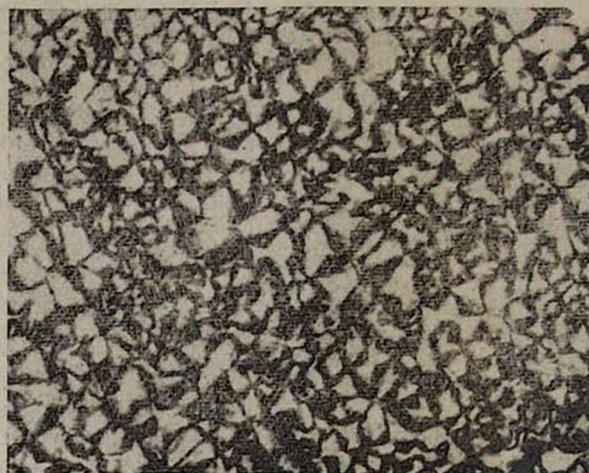
Рис. 1. Кривая изменения емкости в процессе кристаллизации.  $C_k$  — соответствует времени начала вторичной кристаллизации.

кристаллизации емкость изменяется и эта зависимость подобна получаемой при дилатометрических измерениях для кристаллизующихся

полимеров. Одновременно при кристаллизации нами были сняты микрофотографии получаемых надмолекулярных структур. На рис. 2, а, б приведены эти микрофотографии соответственно через 13 и 24 часа с



а



б

Рис. 2. Микрофотографии сферолитов, образующихся в наирите НП при 23°; а — через 13 часов с начала кристаллизации; б — через 24 часа с начала кристаллизации.

начала кристаллизации. Из этого рисунка видно, что в наирите НП при 23°С идет сферолитная кристаллизация. Рост сферолитов прекращается при полном заполнении всего объема полимера (рис. 2, б). Следовательно, по изменению емкости можно снимать кинетическую кривую изменения степени кристалличности хлоропренового каучука.

Момент полного заполнения образца сферолитами (рис. 2, б), наблюдаемый при 23°C в наирите НП, соответствует переходу к насыщению (медленному уменьшению) на кривой изменения емкости со временем. Это служит подтверждением того, что уменьшение емкости — следствие уменьшения аморфной части полимера. До полного заполнения образца сферолитами скорость увеличения степени кристалличности происходит намного быстрее, чем за счет вторичной кристаллизации. В работе было проведено сравнение изменения относительной емкости конденсатора и относительного объема аморфной части наирита НП, полученного методом ИК-спектроскопии. Количественное сравнение, проведенное в интервале 11—16% значений степени кристалличности, дало хорошее совпадение результатов двух методов. Выбор интервала объясняется недостаточной точностью определения малых степеней кристалличности методом ИК-спектроскопии.

Известно [3], что изменение степени кристалличности определяется скоростью роста, характером зародышеобразования и процессами вторичной кристаллизации, происходящей внутри сферолитов. Соответственно кривую изменения емкости в процессе кристаллизации (рис. 1) можно разделить на две части — начальная стадия кристаллизации (до  $C_k$ ) и вторичная кристаллизация — дальнейшее уменьшение емкости. При таком рассмотрении уравнение Аврамы, полученное при ограничениях, которые выполняются на начальной стадии кристаллизации [1, 2], будет иметь следующий вид:

$$\ln(G_t - C_k)/(C_a - C_k) = -\frac{1}{1-\lambda_k} K t^n,$$

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 Аврамы, определяемый типом роста и характером зародышеобразования.

Полученная зависимость нормированной емкости  $(C_a - C_t)/(C_a - C_k)$  от времени (рис. 3) выявляет изменение относительной степени кристалличности на начальной стадии кристаллизации и имеет S-образную форму, характерную для кристаллизующихся полимеров.

На рис. 4 приведены экспериментальная и теоретические изотермы, построенные согласно уравнению Аврамы при  $n$  равном 1, 2, 3, 4. При этом коэффициент  $K$  был получен методом подбора [1].

Экспериментальная изотерма (рис. 4, точки), полученная из рис. 3, мало отличается от кривой Аврамы при  $n = 4$  (рис. 4, кривая 4). Строя зависимость  $\log(-\ln C_t - C_k/C_a - C_k)$  от  $\log t$ , по наклону прямой можно определить численное значение  $n$ .

Для наирита НП показатель степени Аврамы, рассчитанный по наклону прямой (рис. 5), равен 3,8. Значение показателя степени

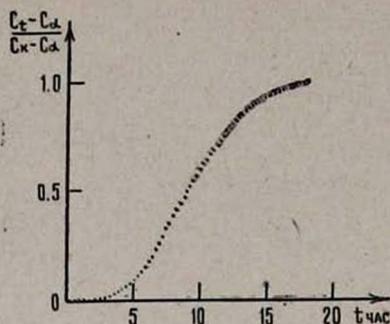


Рис. 3. Зависимость  $(C_t - C_a) / (C_k - C_a)$  от времени для начальной стадии кристаллизации наирита НП при  $23^\circ\text{C}$ .

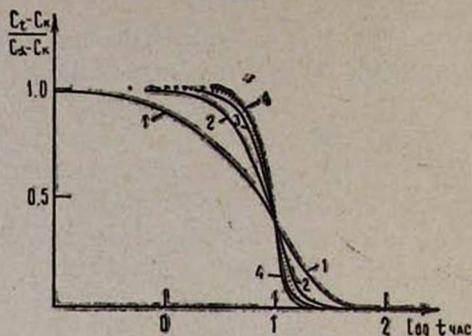


Рис. 4. Сравнение теоретических изотерм кристаллизации с экспериментальной, полученной для наирита НП при  $23^\circ\text{C}$ : 1 —  $n=1$ ; 2 —  $n=2$ ; 3 —  $n=3$ ; 4 —  $n=4$ ; точками показана экспериментальная изотерма кристаллизации.

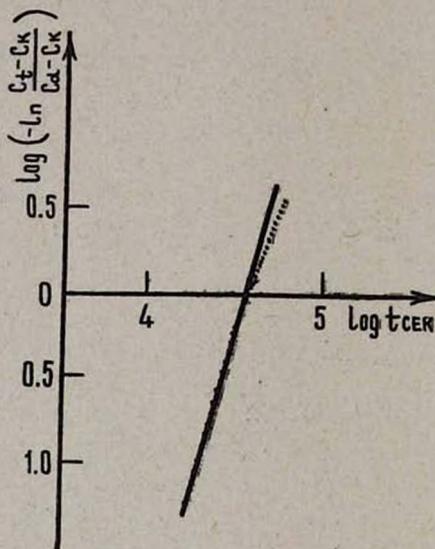


Рис. 5. Зависимость  $\log(-\ln(C_t - C_k / (C_a - C_k)))$  от времени для наирита НП при  $23^\circ\text{C}$ .

Аврами, близкое к  $n=4$ , соответствует трехмерному росту при спорадическом зародышеобразовании [1]. Как и для многих других кристаллизующихся полимерных систем, уравнение Аврами для наирита НП при  $23^\circ\text{C}$  хорошо согласуется с экспериментальными данными первой половины начальной стадии кристаллизации, что считается достаточным для определения показателя степени Аврами  $n$ . В данной работе пересчет и обсуждение согласно теории Аврами для наирита НП проведены впервые.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт полимерных продуктов  
(ВНИИПолимер)

Поступила 25.VII.1971

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. М. Манделькерн, Кристаллизация полимеров. Изд. Химия, М.—Л., 1966.
2. I. Simek und F. Müller, Koll. Z. Z. Polymer, 234, 1092 (1969).
3. Физика и химия твердого состояния органических соединений. Изд. Мир, М., 1967.

ՔՐՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌՉՈՒԿԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ ՄԵԹՈՂՈՎ

Գ. Թ. ՕՎԱՆԵՍՈՎ և ՅՆԱ. Կ. ԿԱԲԱԼԻԱՆ

Քլորոպրենային կաուչուկի օրինակի վրա ցույց է տրված դիէլեկտրիկ մեթոդով բյուրեղացման կինետիկայի ուսումնասիրման հնարավորությունը: Մեթոդը շատ պարզ է փորձը պատրաստելու ու անցկացման տեսակետից և միաժամանակ բնութագրվում է չափման բարձր ճշտությամբ:

Դիէլեկտրիկական տվյալներով նախիրտ «ՈՒՍ»-ի համար կատարված է Ավրամիի համապատասխան հավասարման վերլուծությունը: Հաշվման արդյունքները ցույց են տալիս, որ նախիրտ «ՈՒՍ»-ի համար  $23^{\circ}\text{C}$  շերտաստիճանում Ավրամի ցուցիչը մոտ է  $n=4$  արժեքին, որը համապատասխանում է սպորադիկ սաղմնոաչացման երեքչափանի աճին:

STUDY OF CHLOROPRENE RUBBER CRYSTALLIZATION  
BY DIELECTRIC METHOD

Gh. T. OVANESOV, Yu. K. KABALIAN

The possibility of study of crystallization kinetics by the dielectric method was shown on the example of chloroprene rubber. The method is very simple as regards the preparation and realization of an experiment and is characterized by high measurement accuracy.

The analysis according to Avrami equation was done on the basis of dielectric data for nairit NP and the index „n“ was determined.

The results of calculation show that the index „n“ for nairit NP at  $23^{\circ}\text{C}$  differs but insignificantly from the value of 4, corresponding to sporadic nucleation in three-dimensional growth.