

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИБРОМОПРЕНА

Э. Г. САРКИСЯН, Г. Т. ОВАНЕСОВ, Ю. К. КАБАЛЯН,
В. Г. БАРАНОВ

Изучены особенности морфологии и кинетики кристаллизации полибромопрена. Показано, что в полибромопрене наблюдаются два максимума валовой скорости кристаллизации в зависимости от температуры, обусловленных различием механизмов зародышеобразования и роста. Температура максимальной скорости кристаллизации и температура плавления полибромопрена больше соответствующих значений полихлоропрена—наирита НП. Термодинамический анализ результатов позволяет предположить сходство процессов образования первичных и вторичных зародышей кристаллизации.

Ряд эластомеров проявляют способность к кристаллизации [1—3]. К кристаллизующимся эластомерам относится также полибромопрен [4]. Изменение молекулярной структуры эластомера приводит к значительным изменениям морфологии, кинетики и термодинамических параметров кристаллизации. При этом свойства находятся в прямой связи как с изменением конфигурационной энтропии системы, так и с влиянием конформационной энтропии на процесс кристаллизации [5, 6].

Цель работы — изучение свойств полибромопрена, связанных с особенностями кинетики и морфологии при кристаллизации. Необходимость исследования особенностей кристаллизации полибромопрена диктуется возможностью его использования в качестве основы клеев, применяемых в резино-технической, судостроительной и авиастроительной промышленности.

Способ получения и характеристика молекулярной структуры полибромопрена приведены в работе [4]. Кинетика кристаллизации изучалась диэлектрическим методом [3], а морфология — методом поляризационной микроскопии. В работе для определения равновесной температуры плавления использовался микрокалориметрический метод [7]. Измерения проводились на дифференциальном сканирующем микрокалориметре DSK-1

Термодинамический анализ будем проводить согласно теории, развитой Торнбаллом и Фишером [2]. При этом процесс образования первичных и вторичных зародышей описывается соотношениями

$$\dot{N} = N_0 \exp \left[-\frac{E_D}{RT} - \psi_1 \frac{T_{пл}^2}{T \Delta T^2} \right], \quad (1)$$

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{E_D}{RT} - \psi_m \frac{T_{пл}}{T \Delta T^m} \right], \quad (2)$$

а валовая скорость кристаллизации, выраженная через $1/\tau_{0,2}$ ($\tau_{0,2}$ — время, необходимое для того, чтобы образец закристаллизовался на 20%), есть

$$\lg 1/\tau_{0,2} = \text{const} - \frac{E_D}{RT} - C_m \frac{T_{пл}^m}{T \Delta T^m}, \quad (3)$$

где \dot{N} — скорость зародышеобразования, G — скорость роста, E_D — энергия переноса через поверхность раздела зародыш—расплав, ψ_m и C_m — константы, определяющие вклад свободной энергии поверхности раздела и теплоты плавления, $\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$ — степень переохлаждения, $m = 1$ или 2 в зависимости от принятых механизмов зародышеобразования и роста, N_0 и G_0 — константы.

Результаты и обсуждение

Зависимость $\tau_{0,2}$ от температуры приведена на рис. 1. Из рисунка видно, что форма кривой отличается от колоколообразной, наблюдаемой

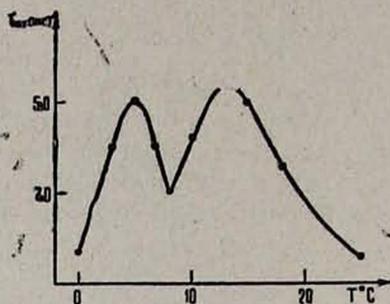


Рис. 1. Зависимость скорости кристаллизации полибромопрена от температуры ($t_{0,2}$ — время, необходимое для того, чтобы образец закристаллизовался на 20%).

для других кристаллизующихся полимеров [2, 8, 9]. В таблице приведены значения показателя степени n Колмогорова—Аврами и константы скоро-

Таблица
Значения показателя степени n и константы скорости k для изученных температур кристаллизации ($T_{кр}^{\circ}C$)

$T_{кр}^{\circ}C$	0	3	5	8	
n	3,0	2,8	2,8	3,1	
k	$7,57 \cdot 10^{-15}$	$1,35 \cdot 10^{-14}$	$2,69 \cdot 10^{-14}$	$1,18 \cdot 10^{-15}$	
$T_{кр}^{\circ}C$	10	15	18	21	26
n	3,0	2,0	2,0	1,95	2,1
k	$2,88 \cdot 10^{-15}$	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$4,57 \cdot 10^{-11}$	10^{-10}

сти k для изученных температур изотермической кристаллизации. Показатель степени Колмогорова—Аврами рассчитывался из линейной зависимости [3]

$$\lg \left[-\ln \frac{C_t - C_k}{C_a - C_k} \right] \text{ от } \lg t.$$

Из таблицы видно, что показатель степени имеет значение $n \approx 3$ при температурах кристаллизации $T_{кр} \leq 10^{\circ}C$ и $n \approx 2$ при $T_{кр} \geq 15^{\circ}C$. При

$n = 3$ ($T_{кр} \leq 15^\circ\text{C}$) возможен как трехмерный рост кристаллитов при мгновенном зародышеобразовании, так и двухмерный рост при спорадическом зародышеобразовании [2]. Двухмерный рост при мгновенном зародышеобразовании и одномерный рост при спорадическом зародышеобразовании — возможные способы механизма зародышеобразования и роста, реализация которых соответствует $n = 2$. Из поляризационно-микроскопических исследований спорадическое зародышеобразование соответствует температурам изотермической кристаллизации, при которых $n \approx 2$. Поэтому $T_{кр} \geq 15^\circ\text{C}$ соответствует одномерный рост кристаллитов при спорадическом зародышеобразовании.

Зависимость константы скорости кристаллизации k от температуры имеет более сложный вид, что связано как с изменением показателя степени с температурой, так и с наличием двух максимумов скорости кристаллизации (рис. 1). Однако из таблицы видно, что константа скорости k значительно отличается для $T_{кр} \leq 10^\circ\text{C}$ и $T_{кр} \geq 15^\circ\text{C}$.

На рис. 2 приведена зависимость скорости кристаллизации от температуры с учетом механизма роста и зародышеобразования для полибромоп-

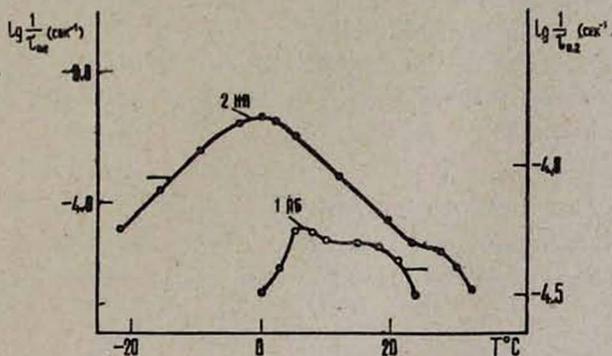


Рис. 2. Зависимость скорости кристаллизации полибромопрена (кривая 1) и полихлоропрена наирита НП (кривая 2) от температуры.

прена (кривая 1), рассчитанная согласно уравнению Колмогорова—Аврами $\tau_{0,2} = \left(\ln \frac{5}{4} |k| \right)^{1/n}$, и для полихлоропрена наирита НП (кривая 2), пересчитанная согласно данным работы [9]. Видно, что для полибромопрена кривая имеет выраженное плечо при температурах вблизи $T_{кр} = 15^\circ\text{C}$, а температура максимальной скорости кристаллизации равна $T_{\text{макс}} = 5^\circ\text{C}$. Из рис. 2 (кривая 2) видно также, что для наирита НП наблюдается менее выраженное плечо для малых переохлаждений при $T_{кр} = 23^\circ\text{C}$.

Зависимость скоростей зародышеобразования и роста сферолитов в полибромопрене от температуры приведена на рис. 3. Из рисунка видно, что температура максимальной скорости роста сферолитов равна $T'_{\text{макс}} = 23^\circ\text{C}$. Из характера изменения скорости зародышеобразования (рис. 3, кривая 2) следует, что температура максимальной скорости зародышеобразования находится при более низких температурах, чем $T'_{\text{макс}}$ (рис. 3, кривая 1).

Микрокалориметрически проведено изучение зависимости температуры плавления полибромопрена от температуры кристаллизации (изотермическая кристаллизация проводилась в интервале от 5° до 30°C). Экстраполяцией линейной зависимости температуры плавления от температуры кристаллизации к $T_{\text{пл}} = T_{\text{кр}}$ получено значение равновесной температуры плавления для полибромопрена $T_{\text{пл}} = 95^\circ\text{C}$.

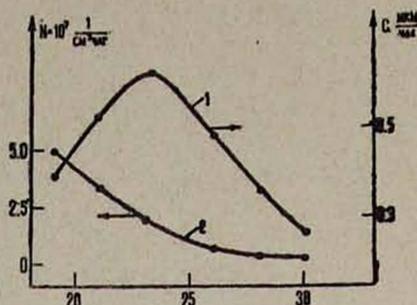


Рис. 3. Зависимость скорости роста (кривая 1) и зародышеобразования (кривая 2) от температуры кристаллизации.

На рис. 4а приведены зависимости скорости роста (кривые 1 и 2) и зародышеобразования (кривые 3 и 4) от $T_{\text{пл}}^m/T\Delta T^m$ ($m = 1$ и 2), рассчитанные соответственно по соотношениям (1) и (2) для $T_{\text{пл}} = 95^\circ\text{C}$. Скорость роста определялась методом поляризационной микроскопии по

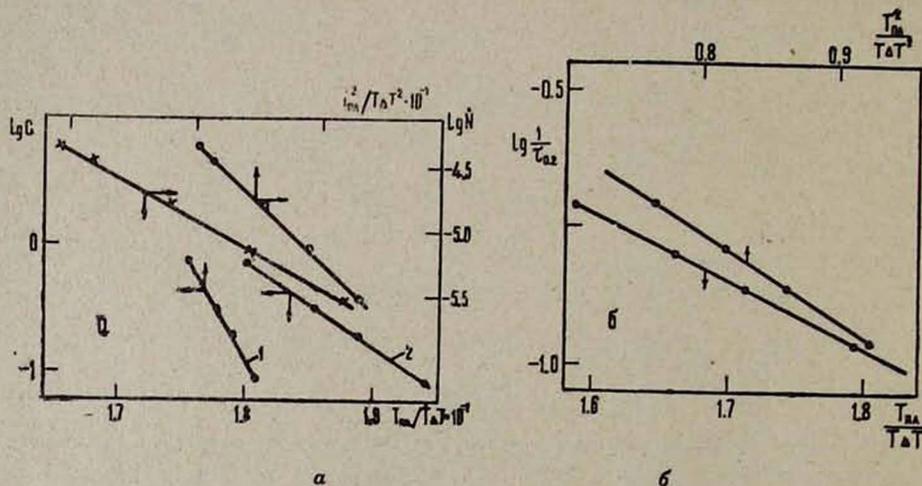


Рис. 4. а — зависимость $\lg G$ (кривые 1 и 2) и $\lg \bar{N}$ (кривые 3 и 4) от $T_{\text{пл}}/T\Delta T$ и $T_{\text{пл}}^2/T\Delta T^2$; б — зависимость $\lg 1/\tau_{0,2}$ для полибромопрена от $T_{\text{пл}}/T\Delta T$ и $T_{\text{пл}}^2/T\Delta T^2$.

изменению радиуса сферолита в процессе изотермической кристаллизации. Из рисунка видно, что углы наклона зависимостей скорости зародышеобразования и роста от $T_{\text{пл}}^m/T\Delta T^m$ при $m = 1$ и 2 отличаются незначительно. Согласно термодинамической теории Торнбалла и Фишера [2] угол наклона зависимостей $\lg \dot{N}$ и $\lg G$ от $T_{\text{пл}}^m/T\Delta T^m$ пропорционален поверхностной энергии соответственно первичных и вторичных зародышей

кристаллизации. Из равенства углов наклона следует, что поверхностная энергия первичных и вторичных зародышей кристаллизации отличается незначительно. На рис. 46 приведена рассчитанная согласно (3) зависимость валовой скорости кристаллизации для малых переохлаждений от $T_{пл}^m / T \Delta T^m$. При этом линейная зависимость для $T_{пл} = 95^\circ\text{C}$ подтверждает правильность экспериментально найденного значения температуры плавления.

Изменение конфигурационной энтропии при замене атома хлора бромом в мономере полибромопрена приводит к изменению морфологии по сравнению с полихлоропреном [2, 9] и возрастанию температуры плавления ($T_{пл} = 95^\circ\text{C}$). Для полибромопрена характерно возрастание как температуры плавления, так и температуры максимальной скорости кристаллизации (рис. 2). Термодинамический анализ кристаллизации позволяет предположить сходство процессов роста при первичном и вторичном зародышеобразовании в полибромопрене.

Следует отметить, что хотя температура плавления полибромопрена выше $T_{пл}$ наирита НП, однако скорость его кристаллизации значительно меньше во всем температурном интервале кристаллизации. Это также подтверждает ошибочность вывода Манделькерна, что более высокоплавким полимерам соответствуют большие скорости кристаллизации при одинаковых степенях переохлаждения [8]. Из известного эмпирического соотношения [8] $0,5 \cdot T_{пл} < T_c < 0,67 \cdot T_{пл}$ температура стеклования (T_c) полибромопрена заключена в интервале от -88 до -15°C . Так как возможный температурный интервал кристаллизации в этом случае составляет $\Delta T = T_{пл} - T_c = (0,5 \div 0,33) T_{пл}$, то для полибромопрена при $T_c = -32,5^\circ\text{C}$, полученной микрокалориметрическим методом, $\Delta T = 126,5^\circ$, что соответствует $\Delta T = 0,344 T_{пл}$.

Поступила 2.III.1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Трелоар. Физика упругости каучука, Изд. ИЛ, М., 1953.
2. М. Ф. Бухина. Кристаллизация каучуков и резин, Изд. Мир, М., 1973.
3. Г. Т. Ованесов, Ю. К. Кабальян. Изв. АН АрмССР, Физика, 7, 64 (1972).
4. Г. Т. Ованесов и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 12, 174 (1977).
5. Физическая химия полимеров за рубежом, Изд. Мир, М., 1970, стр. 9.
6. В. Г. Баранов, Р. С. Зурабян, С. Я. Френкель. ФТТ, 13, 2336 (1971).
7. Э. Кальве, А. Праг. Микрокалориметрия, Изд. ИЛ, М., 1963.
8. Ю. К. Годовский. Высокомолек. соед., 11А, 2129 (1969).
9. Г. Т. Ованесов, Д. А. Нерсисян, Ю. К. Кабальян. Изв. АН АрмССР, Физика, 8, 297 (1973).

ՊՈՒԻՐՈՄՈՐԵՆԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԱՌԱՆՁԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Չ. Չ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Գ. Թ. ՕՎԱՆԵՍՈՎ, ՑԱ. Կ. ԿԱՐԱԼՅԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐԱՆՈՎ

Ուսումնասիրված են պոլիբրոմոպրենի մորֆոլոգիայի և բյուրեղացման կինետիկայի առանձնահատկությունները Ցույց է տրված, որ պոլիբրոմոպրենում դիտվում են չիրմաստիճա-

եից կախված բյուրեղացման ընդհանուր արագության երկու մաքսիմումներ, պարմանավորված սաղմառաչացման և աճի մեխանիզմների տարբերությամբ: Պոլիբրոմոպրենի բյուրեղացման առավելագույն արագության շերմաստիճանը և հալման շերմաստիճանն ունեն ավելի մեծ արժեքներ, քան պոլիբրոմոպրեն նախրիտ «НП»-ն: Արդյունքների թերմոդինամիկական վերլուծությունը թույլ է տալիս ենթադրել բյուրեղացման առաջնային և երկրորդական սաղմների առաջացման պրոցեսների նմանությունը:

THE FEATURES OF THE POLYBROMOPRENE CRYSTALLIZATION

S. H. SARKISYAN, G. T. OVANESOV, Yu. K. KABALYAN, V. G. BARANOV

The features of the morphology and kinetics of polybromoprene crystallization have been investigated. Two maxima in the temperature dependence of overall crystallization rate have been observed in polybromoprene due to the difference in the nucleation and growth mechanics. The temperature of the maximum crystallization rate and the melting temperature are higher than those for the polychloroprene "Nairit NP". The thermodynamical analysis of the results allowed us to assume similarity in the processes of the formation of initial and secondary crystallization nuclei.