

УДК 541.60

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ПОЛИБРОМОПРЕНА ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

К. А. МОВСИСЯН

Армянский педагогический институт

З. Г. САРКИСЯН, Г. Т. ОВАНЕСОВ

ВНИИПолимер (НПО «Наирит»)

В. Г. БАРАНОВ

ИВС АН СССР, Ленинград

(Поступила в редакцию 21 января 1982 г.)

Электрометрическим методом изучена ориентационная кристаллизация слабосшитого полибромопрена. Кинетические исследования показали различие морфологии при малых и больших предварительных удлинениях расплава. Температура максимальной скорости кристаллизации и показатель степени Аврами n , характеризующий механизм зародышеобразования и роста кристаллов, при переходе от малых удлинений к большим изменяются скачкообразно. Различие морфологии подтверждается изменением влияния степени предварительного удлинения расплава на скорость ориентационной кристаллизации.

Кинетические исследования ориентационной кристаллизации полимеров позволяют характеризовать надмолекулярные организации, образующиеся при кристаллизации. Одноосная ориентация пленок слабосшитых аморфных эластомеров с последующей кристаллизацией приводит к развитию надмолекулярных организаций [1, 2], ориентация которых возможна в двух взаимно перпендикулярных направлениях, одно из которых совпадает с направлением вытяжки. При малых степенях вытяжки в пленках развиваются деформированные сферолиты, а при больших — вытянутые сферолиты, фибриллярная структура и др. [1—3].

Цель настоящей работы — исследование ориентационной кристаллизации полибромопрена. Способ получения и особенности кристаллизации полибромопрена приведены в работах [4, 5]. Сшивали полибромопрен термовулканизацией в вакуумном термостате при 140°C в течение 40 мин из расчета, чтобы на макромолекулу приходилось не более двух сшивков.

Методика получения пленок и измерений описана в работе [3]. Ранее известный метод кинетических исследований кристаллизации по изменению диэлектрической постоянной или емкости конденсатора в статических условиях [6, 7] был применен для изучения ориентационной кристаллизации хлоропеновых каучуков [8, 9].

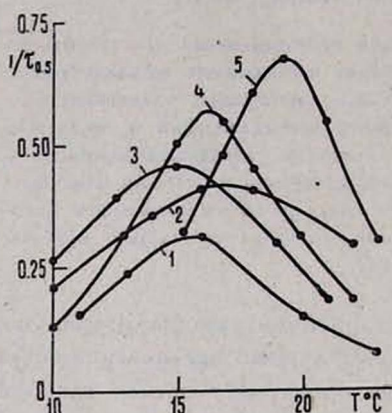
Электрометрический метод определения кинетических параметров по изменению емкости конденсатора, между обкладками которого находится полимер, нами применен при изучении ориентационной кристаллизации полибромопрена. Уравнение Аврами при использовании емкости конденсатора в качестве параметра, чувствительного к изменению степени кристалличности, записывают в виде

$$\ln [(C_t - C_k)/(C_\infty - C_k)] = - \frac{1}{1 - \lambda_k} K t^n,$$

где C_∞ , C_t и C_k — емкость конденсатора соответственно с аморфным, в момент времени t и закристаллизованным полимером между обкладками, $(1 - \lambda_k)$ — степень кристалличности при $t \rightarrow \infty$, K — постоянная скорости кристаллизации, n — показатель степени Аврами, характеризующий механизм зародышеобразования и роста кристаллов.

Результаты и обсуждение

На рисунке изображена температурная зависимость скорости изотермической кристаллизации полибромопрена, выраженной через время, которое необходимо, чтобы степень кристалличности изменилась на 50%



Температурная зависимость скорости ориентационной кристаллизации полибромопрена при разных значениях степени предварительного удлинения расплава: 1 — $\lambda = 1$; 2 — $\lambda = 2$; 3 — $\lambda = 2,7$; 4 — $\lambda = 3$; 5 — $\lambda = 4$.

($\tau_{0,5}$), при различных степенях λ одноосного удлинения аморфных пленок эластомера. Скорость кристаллизации растет с увеличением степени одноосной ориентации пленки полимера.

Температура максимума скорости кристаллизации с увеличением степени одноосного удлинения до $\lambda = 2,0$ изменяется незначительно, а для $\lambda = 2,7 \div 4$ смещается в область высоких значений. Следует отметить, что из-за малой степени сшивки полибромопрена для значений n показателя степени Аврами, полученных при ориентационной кристаллизации, наблюдается больший разброс данных, чем для наирита РНП [3, 8]. Однако удается проследить сходство в изменении кинетических параметров ориентационной кристаллизации полибромопрена и полихлоропрена.

Из таблицы следует, что изменение температуры максимума скорости кристаллизации и усредненный показатель степени Аврами $\bar{n}$ с увеличением деформации изменяются так же, как и для наирита РНП [8], при переходе от малых удлинений к большим. Показатель степени Аврами n уменьшается с ростом удлинения до значения $\lambda = 2,0$, скачкообразно возрастает с последующим уменьшением от $\lambda = 2,7$ до $\lambda = 4$. Для температуры максимальной скорости кристаллизации смещение положения на температурной оси в зависимости от степени удлинения претерпевает изменение в том же интервале, что и для наирита РНП. Отметим, что при ориентационной кристаллизации ПХП в работе [9] не различают параметры

малых и больших удлинений расплава, так как при сшивании реакционно-способные центры и наполнители латекса ЛНТ-1, необходимые для увеличения адгезии при промышленном применении, обеспечивают более высокую степень сшивки, чем в полихлоропрене [8] при идентичном режиме вулканизации. При этом малые удлинения пленок эластомера в работе [9] соответствуют значительной молекулярной ориентации и не позволяют выявить морфологические различия при малых и больших деформациях [5, 10].

Таблица

$\lambda = 1$		$\lambda = 2$		$\lambda = 2,7$		$\lambda = 3$		$\lambda = 4$	
$T_{\text{макс}}^{\circ}\text{C}$	n	$T_{\text{макс}}^{\circ}\text{C}$	n	$T_{\text{макс}}^{\circ}\text{C}$	n	$T_{\text{макс}}^{\circ}\text{C}$	n	$T_{\text{макс}}^{\circ}\text{C}$	n
15,2	3,05	17,7	2,26	15	2,8	16,4	2,81	19,2	1,83

Меньшая чем для полихлоропрена [8] степень сшивки полибромопрена приводит к смещению перехода от малых удлинений к большим в область более высоких степеней предварительного растяжения полимера. Скачкообразное изменение показателя степени Авраами n при переходе от малых удлинений к большим связано с изменением механизма зародышеобразования и роста кристаллов. Из таблицы следует, что показатель степени Авраами имеет значения, близкие к $n = 3$ и $n = 2$. При значении $n = 3$ показателя степени Авраами возможен трехмерный рост при мгновенном зародышеобразовании или двухмерный рост при спорадическом зародышеобразовании. Показатель степени Авраами $n = 2$ соответствует двухмерному росту при мгновенном зародышеобразовании или одномерному росту при спорадическом зародышеобразовании. Значения n показателя степени Авраами, отличающиеся от целочисленных, возможны при одновременном росте двух типов кристаллов. Определяющее влияние на величину показателя степени Авраами n в таблице оказывает рост кристаллов, преобладающих в системе.

На примере полибромопрена следует отметить, что изменение скорости кристаллизации в интервале $\lambda = 1 \div 2,0$ менее чувствительно к степени деформации, чем при $\lambda = 2,7 \div 4$. Различие влияния молекулярной ориентации расплава на скорость кристаллизации при малых и больших удлинениях также подтверждает изменение способа кристаллизации при переходе от $\lambda = 1 \div 2,0$ к $\lambda = 2,7 \div 4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков Т. И. и др. Механика полимеров, № 1, 3 (1971).
2. Andrews E. H., Reeve B. J. of Materials Science, 6, 547 (1971).
3. Ованесов Г. Т., Кабала Ю. К., Кафиев Р. А. Высокомолекулярное соединение, 16А, 2799 (1974).
4. Саркисян З. Г., Ованесов Г. Т., Кабала Ю. К. Высокомолекулярное соединение, 19Б, 648 (1977).
5. Саркисян З. Г. и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 13, 143 (1978).
6. Ованесов Г. Т., Кабала Ю. К. Изв. АН АрмССР, Физика, 7, 64 (1972).
7. Shimek I., Müller F. Koll. Z., Z. Polymer, 234, 1092 (1969).
8. Баранов В. Г. и др. ДАН СССР, Физическая химия, 217, 119 (1974).

9. Кунижев Б. И. и др. Высокомолекулярное соединение, 22А, 1795 (1980).
10. Ованесов Г. Т. и др. Изв. АН АрмССР, Физика, 10, 128 (1975).

ՊՈԼԻԲՐՈՄՈՊՐԵՆԻ ԿՈՂՄԵՈՐՈՇՎԱԾ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԼԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ ՄԵԹՈԴՈՎ

Կ. Հ. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ, Զ. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Գ. Թ. ՕՎԱՆԵՍՈՎ, Վ. Գ. ԲԱՐԱՆՈՎ

Էլեկտրոմետրիկ մեթոդով ուսումնասիրված է պոլիբրոմոպրենի կոդմեոռոշված բյուրեղացումը: Կինետիկական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել մորֆոլոգիայի տարբերությոն հալույթի նախնական փոքր և մեծ երկարացումների դեպքում: Բյուրեղացման առավելագույն արագության ջերմաստիճանը և Ավրամիի n աստիճանացույցը փոքր երկարացումներից դեպի մեծ երկարացումներին անցնելիս փոփոխվում են թերթաձև:

INVESTIGATION OF ORIENTATIONAL CRYSTALLIZATION OF POLYBROMOPRENE BY MEANS OF ELECTROMETRIC METHOD

[K. H. MOVSESYAN, S. H. SAPKISYAN, G. T. OVANESOV, V. G. BARANOV

The orientational crystallization of weakly cross-linked polybromoprene has been studied by means of the electrometric method. Kinetic studies show a morphology difference at low and high preelongations of the melt. The temperature of maximum crystallization rate of the melt and the index n of Avrami degree change in discrete steps in going from low to high elongation. The morphology difference is confirmed by the change of the influence of melt preelongation degree on the rate of orientational crystallization.