

УДК 537.226

ОСОБЕННОСТИ РОСТА ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ КРИСТАЛЛИТОВ ПРИ ОТЖИГЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

З.А. ГРИГОРЯН, А.М. МАШУРЯН

Горисский филиал Государственного инженерного университета Армении

(Поступила в редакцию 25 декабря 2002 г.)

Кинетическими исследованиями установлены два температурных интервала отжига аморфно-кристаллического полихлоропрена с отличающимися механизмами кристаллизации. Показано существование двух температур плавления, которые обусловлены плавлением кристаллов со сложенными цепями и кристаллов с выпрямленными, бесконечно длинными макромолекулами.

Известно [1,2], что отжиг аморфно-кристаллических полимеров может приводить к их кристаллизации. Одним из возможных способов кристаллизации при отжиге является развитие дополнительных кристаллитов на рельефной поверхности регулярных складок основных кристаллитов [2].

Целью настоящей работы было исследование кинетических и термодинамических параметров дополнительной кристаллизации полихлоропрена в двух температурных интервалах отжига.

Кинетические исследования дополнительной кристаллизации полихлоропрена, полученного низкотемпературной полимеризацией при $T = 283\text{K}$, проводились в интервале температур кристаллизации и плавления с помощью изотермического микрокалориметра типа Кальве-200. Термограммы плавления получали методом дифференциального термического анализа на приборе марки Паулик, Паулик Эрдей при скорости подогрева 2.5 град/мин после кристаллизации при отжиге аморфно-кристаллических ПХП. Изотермическую кристаллизацию при отжиге осуществляли в течение 4 часов.

Исследования показали зависимость скорости кристаллизации при отжиге от температуры исходной изотермической кристаллизации. На рис.1 приведена зависимость скорости кристаллизации от температуры отжига, где $\tau_{0.5}$ – полупериод дополнительной кристаллизации. Из рис.1 (кривая 1) видно, что для ПХП, закристаллизованных вблизи температуры максимальной скорости изотермической кристаллизации, которая составляет 273K , во всем температурном интервале отжига наблю-

дается мономаксимум скорости дополнительной кристаллизации. Для более высоких температур изотермической кристаллизации на рис.1 (кривые 2 и 3) наблюдаются два максимума скорости дополнительной кристаллизации в зависимости от температуры отжига.

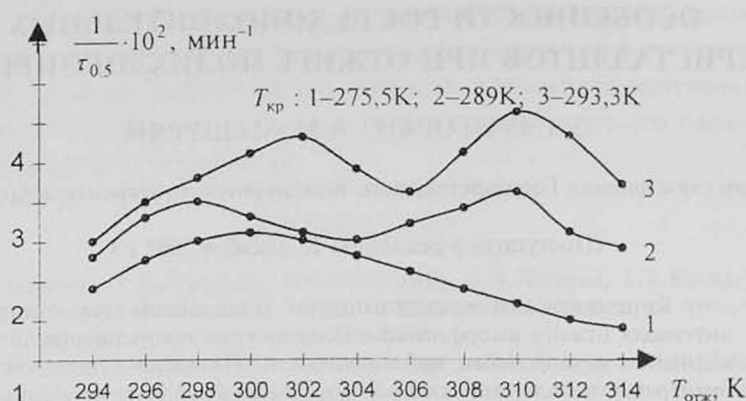


Рис.1. Зависимость скорости кристаллизации от температуры отжига ПХП.

Необходимо отметить, что повышение температуры отжига по сравнению с температурой изотермической кристаллизации приводит к увеличению подвижности кинетических элементов аморфных межкристаллитных областей, что является причиной дополнительной кристаллизации на поверхности кристаллитов [2]. Причем отличия условий кристаллизации в двух температурных интервалах отжига, связанные с рекристаллизацией при отжиге в интервале температур плавления, являются основной причиной, определяющей возможность двух способов развития дополнительных кристаллитов [3].

Два способа развития дополнительных кристаллитов, образующихся в двух температурных интервалах кристаллизации при отжиге, которые характеризуются появлением двух максимумов скорости дополнительной кристаллизации, наиболее полно описываются результатами исследований дополнительной температуры отжига (рис.2). Из рис.2 видно, что для ПХП существуют две температуры плавления наиболее совершенных дополнительных кристаллитов, которые получены в зависимости дополнительной температуры плавления ($T_{пл}^д$) от температуры отжига ($T_{отж}$) на $T_{пл}^д = T_{отж}$.

На рис.2 кривые 1-3 и 1'-3' получены при отжиге аморфнокристаллических ПХП, закристаллизованных изотермически при различных температурах. Из рис.2 следует разделение на два интервала: 294-304K и 306-314K, в которых наблюдается линейное возрастание дополнительной температуры плавления с ростом температуры отжига.

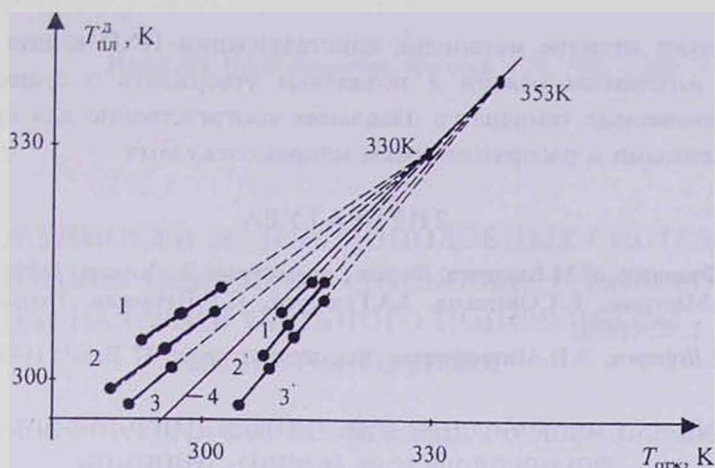


Рис.2. Зависимость дополнительной температуры плавления от температуры отжига ПХП, изотермически закристаллизованного при: 1 и 1' – 278,3К; 2 и 2' – 283К; 3 и 3' – 289К и 4 – $T_{пл}^Д = T_{отж}$.

Из рис.2 (кр.1-3) видно, что линейная зависимость при отжиге в интервале 294–304К аппроксимируется на $T_{пл}^Д = T_{отж}$ (кр.4), что, как и для основных кристаллитов, составляет $T_{пл}^Д = 330\text{К}$. Этот температурный интервал отжига совпадает с температурой изотермической кристаллизации полимера и с начальными значениями температурного интервала плавления. В этом температурном интервале отжига дополнительные кристаллиты образуются на поверхности основных кристаллов со сложными цепями. Следовательно, дополнительные кристаллиты тоже будут иметь схожее строение, так как они имеют ту же температуру плавления.

Второй температурный интервал отжига (306–314К) находится в интервале температур плавления, где $T_{пл}^Д < T_{отж}$ (кр.1'–3'), а линейная зависимость аппроксимируется на $T_{пл}^Д = T_{отж}$ (кр.4) и составляет $T_{пл}^Д = 353\text{К}$. Это обусловлено тем, что при отжиге в интервале температур плавления в начальной стадии происходит частичное плавление основного кристаллита, которое сопровождается уменьшением количества регулярных складок на его поверхности. После этого над поверхностью основного кристаллита развивается дополнительный кристаллит, и с уменьшением числа регулярных складок, с приближением к равновесным условиям отжига, между ними все больше нивелируется влияние границы раздела на температуру плавления. При отжиге в интервале температур плавления, в предельном случае, образуется единый кристаллит с выпрямленными, бесконечно длинными макромолекулами, температура плавления которого является равновесной или истинной.

Таким образом, приведённые результаты достаточно полно ха-

рактизуют отличие механизма кристаллизации ПХП в двух температурных интервалах отжига и позволяют утверждать о существовании двух равновесных температур плавления соответственно для кристаллов со сложенными и распрямленными макромолекулами.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.Я.Френкель, Г.М.Бартенев. Физика полимеров. Л., Химия, 1990.
2. А.М.Машурян, Г.Т.Ованесов, З.А.Григорян, П.Г.Петросян. Ученые записки ЕГУ, 2, 52 (1998).
3. М.Ш.Ягфаров, Э.П.Митрофанова. Высокомолекулярное соединение, 27 Б, 805 (1986).

ԼՐԱՅՈՒՑԻՉ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԱՃԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՊՈԼԻԷԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԹՐՇՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Զ.Ա. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ա.Մ. ՄԱՇՈՒՐՅԱՆ

Կինետիկ ուսումնասիրություններով հաստատված է ամորֆ-բյուրեղական պոլիպրոպրենի թրծման երկու ջերմաստիճանային միջակայքերի գոյությունը, որտեղ տարբերվում են լրացուցիչ բյուրեղացման մեխանիզմները: Յուրյց է տրված մաս երկու տարբեր հալման ջերմաստիճանների առկայությունը, որոնցից մեկը պայմանավորված է դարսված, իսկ մյուսը՝ ուղղված շղթաներով բյուրեղների հալմամբ:

FEATURES OF GROWTH OF PADDING CRYSTALLITES AT A BAKE OUT OF POLYCHLOROPRENE

Z.A. GRIGORYAN, A.M. MASHURYAN

The kinetic studies establish two temperature intervals of a bake out of amorphous-crystalline duprene rubber with the distinguished dodge of a crystallization. The existence of two melting points is shown. These two equilibrium temperatures of melting are conditioned by melting of an indefinitely major chip with folded circuits and chip with straightened indefinitely lengthy macromolecules.