ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVII, № 3, 1974

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.65+678.763.2

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

К. А. ОРДУХАНЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и В. Д. ТОНОЯН
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 11 II 1972

Методом ИК спектров поглощения исследовалась кинетика процесса кристаллизации полихлоропрена, определялась степень кристалличности и величина температуры плавления в зависимости от температуры полимеризации. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны энтропия, энтальпия и свободная энергия плавления для образцов полихлоропрена, синтезированных в интервале температур полимеризации от 5 до 65°.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 12.

В процессе эмульсионной полимеризации диенов и, в частности, при полимеризации хлоропрена температура процесса является одним из важнейших регулируемых параметров, определяющим многие физико-механические и эксплуатационные свойства синтезированного продукта.

Еще в 1948 г. [1] было установлено, что с понижением температуры полимеризации повышаются физико-механические показатели полимера, что объясняется увеличением регулярности строения макромолекулы, уменьшением разветвленности [3] и, в связи с этим, увеличением склонности к кристаллизации [4]. Изменение структуры и свойств полидиенов с изменением температуры полимеризации в определенной степени связано с наличием сопряженных двойных связей в мономере, приводящих при полимеризации к образованию 1,2; 3,4; 1,4 *цис-* и транс- [2] присоединений.

Поскольку кристаллические области в каучуках играют роль усиливающих наполнителей, при установлении оптимальных соотношений физико-механических характеристик важно надежное определение степени кристалличности полихлоропрена в зависимости от химических параметров. С другой стороны, эксплуатация каучуков требует сохранения свойств синтезированного продукта при хранении и дальнейшем использовании, поэтому технически важным представляется также изучение процесса кристаллизации полихлоропрена.

В настоящей работе исследуется способность к кристаллизации и ее кинетика у полихлоропрена (ПХП), синтезированного при различных температурах полимеризации. Полученные результаты помогут объяснить физические свойства ПХП в зависимости от заданной в процессе полимеризации стереохимической структуры.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Методом эмульсионной полимеризации синтезировался полихлоропрен при 5, 10, 15, 20, 40, 55 и 65° в атмосфере воздуха. Пробы стабилизировались 2,4,6-три-*трет*-бутилфенолом (П-23) и выделялись этиловым спиртом. Полимеры высушивались при 50° и остаточном давлении 100 *мм* рт. ст. Полимеризация проводилась таким образом, чтобы получить полимеры приблизительно одинакового молекулярного веса (280—300 тыс.), поскольку молекулярный вес полимера влияет на кристаллизацию [5].

Степень кристалличности и кинетика ее изменения исследовались ИК спектроскопией, методом [6]. Образцы для измерений на ИК спектрометре Хильгер Н-800 изготовлялись в виде пленок толщиной 25—30 *мк*. Пленка получалась выпариванием на ртутной поверхности 3% раствора ПХП в CCl_4.

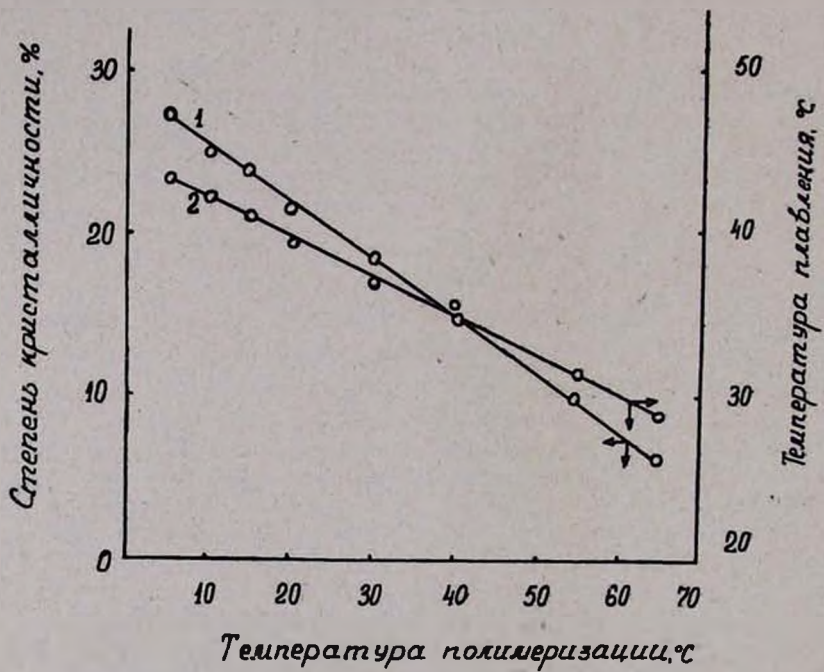

Рис. 1. Зависимость степени кристалличности (кр. 1) и величины температуры плавления (кр. 2) от температуры полимеризации ПХП.

На рис. 1 представлены изменения степени кристалличности и температуры плавления ПХП в зависимости от температуры полимеризации. Температура плавления определялась по перегибу кривых температурной зависимости оптической плотности «аморфной» полосы 1225 $см^{-1}$.

С увеличением температуры полимеризации изменяется соотношение различных присоединений мономерного звена полихлоропрена: уменьшение доли кристаллизующихся звеньев 1,4-*транс*- [8] приводит к уменьшению степени кристалличности, а также затрудняет сам процесс

кристаллизации. Если для достижения максимальной кристалличности образца, синтезированного при 10°, достаточно 6 час. при хранении в атмосфере воздуха при 20±2°, то для образца, синтезированного при 55° требуется приблизительно 5 суток (рис. 2). На рис. 3 представлено более наглядное изменение способности кристаллизоваться образцов ПХП, синтезированных при различной температуре. По оси ординат отложено 1/2 времени, необходимого для достижения максимальной кристалличности.

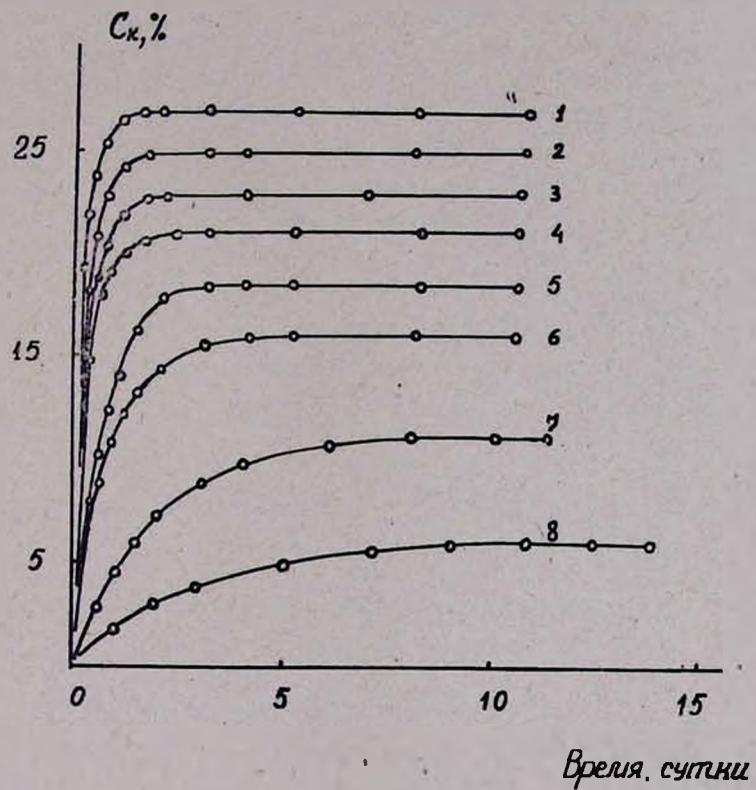

Рис. 2. Кинетика кристаллизации образцов ПХП: кривая 1 — 5°, 2 — 10°, 3 — 15°, 4 — 20°, 5 — 30°, 6 — 40°, 7 — 55° 8 — 65°.

В зависимости от доли кристаллизующихся звеньев и вероятности их следования друг за другом образовавшийся кристаллит будет больше или меньше по размерам, а также более или менее дефектным по структуре. Последнее будет отражаться на величине температуры и интервале плавления:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\circ} = -\left(\frac{R}{\Delta H_n}\right) \ln X_к, \qquad (1)$$

где $X_к$ — мольная доля кристаллизующихся звеньев (в нашем случае ей адекватна величина кристалличности); T_m — температура плавления ис-

следуемых образцов; T_m° — равновесная температура плавления ПХП с 100% содержанием 1,4-*транс*-изомера, равная 80° [3]. Данное соотношение, описывающее зависимость температуры плавления полимера от его состава, получено теоретически [9, 10]. По нашим данным, обратная величина температуры плавления изменяется линейно с долей кристалличности, независимо от природы некристаллизующихся звеньев, что подтверждает уравнение (1). Таким образом, температура плавления определяет совершенство кристаллических образований, которая, в свою очередь, является функцией регулярности стереоструктуры макромолекулы.

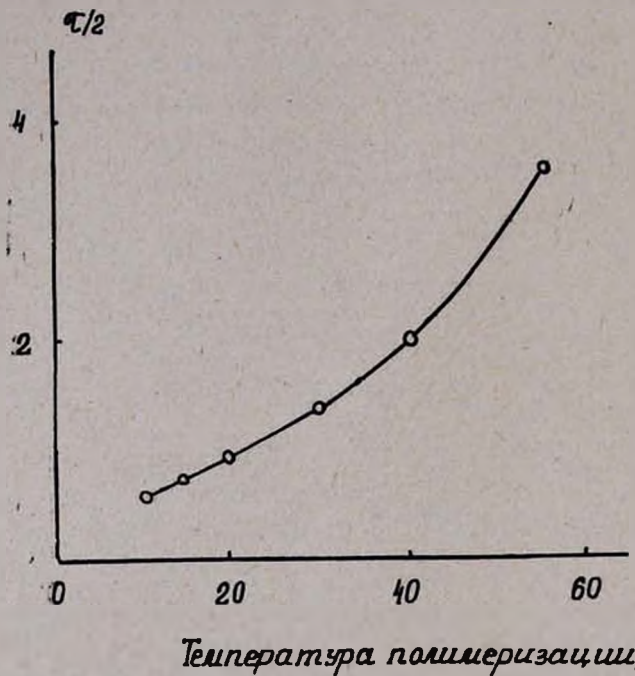

Рис. 3. Зависимость скорости кристаллизации ПХП от температуры полимеризации.

С ростом температуры полимеризации наблюдается линейное падение температуры плавления (рис. 1, кр. 2) и уширение интервала плавления, что, очевидно, определяется ростом дефектности кристаллитов. Абсолютно резкий фазовый переход при плавлении наблюдается при совершенном порядке в кристаллической фазе. В случае, когда в кристаллитах имеются аморфные области, т. е. кристаллическая структура дефектна, величина свободной энергии растет за счет избыточной составляющей поверхностной энергии. Следовательно, устойчивость кристаллической модификации будет тем больше, чем меньше соответствующая величина свободной энергии:

$$\Delta F_n \approx \Delta H_n \left(1 - \frac{T_m}{T_m^\circ}\right). \qquad (2)$$

Величина температуры плавления определяется также энтропией плавления, равной разности энтропии жидкого и кристаллического состояний. Энтропия плавления, выраженная в виде

$$\Delta S_п = \frac{\Delta H_п}{T_m^\circ}, \qquad (3)$$

зависит как от степени беспорядка в кристаллите, так и от гибкости молекулы в жидком состоянии, являющейся более существенным фактором. Установлено, что чем гибче молекула, тем ниже температура плавления [1]—с ростом температуры полимеризации гибкость макромолекул увеличивается. С ростом числа атомов в повторяющемся звене будет возрастать также энтропия плавления. Однако было показано [9], что частично гибкие полимерные молекулы могут располагаться упорядоченно благодаря только межмолекулярным силам.

Исходя из соотношений (1), (2), (3), вычислялись величины энтальпии, энтропии и свободной энергии плавления ПХП. Результаты расчета представлены в таблице.

Таблица

Термодинамические характеристики образцов ПХП, синтезированных при различной температуре полимеризации

Температура полимеризации, °С	$\Delta H_п$, *кал/моль*	$\Delta F_п$, *кал/моль*	$\Delta S_п$, *кал/моль·град*
5	2120	1047	6,69
10	2025	929	6,41
15	1965	910	6,26
20	1875	832	6,00
30	1797	742	5,78
40	1663	618	5,40
55	1446	436	4,76
65	1054	255	3,49

Поскольку процесс плавления проводился очень медленно (2° в течение 30 мин.), определенная нами температура плавления может приниматься за равновесную. Приведенные в таблице параметры характеризуют повторяющиеся звенья в цепи и не зависят от поликристаллического состояния системы. Полученные значения теплот и энтропии плавления находятся в согласии с рассчитанными теоретическими данными [3].

Как известно, энтальпия плавления определяется величиной межмолекулярных сил. С понижением температуры полимеризации увеличивается регулярность полимерной цепи, приводящая к осуществлению более устойчивой кристаллической модификации.

ՏԱՐԲԵՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ ՍԻՆԹԵԶՎԱԾ ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԽԱՆՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ և Վ. Դ. ՏՈՆՈՅԱՆ

Իհ կլանման սպեկտրների մեթոդով ուսումնասիրված է պոլիքլորապրենի բյուրեղացման պրոցեսի կինետիկան. որոշված է բյուրեղացման աստիճանի և հալման ջերմաստիճանի մեծության կախվածությունը պոլիմերացման ջերմաստիճանից։ Ստացված փորձնական տվյալների հիման վրա հաշված է 5-ից 65°-ում սինթեզված պոլիքլորապրենի նմուշների հալման էնտրոպիան, էնթալպիան և ազատ էներգիան։

THE KINETICS OF CRYSTALLIZATION OF POLYCHLOROPRENE, SYNTHESIZED AT DIFFERENT TEMPERATURES

K. A. ORDOUKHANIAN, R. V. BAGHDASSARIAN and V. D. TONOYAN

The kinetics of crystallization process of polychloroprene, was studied by IR absorption method. The degree of crystallinity and melting-point were determined depending on the regularity of macromolecular structure. On the basis of the experimental data obtained the enthropy, enthalpy and free energy of melting of polychloroprene samples, produced at 5—65°C were calculated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. H. Scharen, S. P. Mckenise, M. E. Samues*, Ind. Eng. Chem., 40, 769 (1948).
2. *R. J. Orr, H. L. Welliams*, Can. J. Chem., 30, 108 (1952).
3. *W. E. Mochel, J. T. Maynard*, J. Pol. Sci., 13, 235 (1954).
4. *J. H Howland, W. E. Messer, V. C. Meklutin, V. S. Chambers*, Rubber Age, 64, 459 (1949).
5. *К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян*, Высокомол. соед., 11, 729 (1969).
6. *К. А. Асланян, В. Н. Никитин*, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 4, 40 (1969).
7. *Л. Г. Мелконян, Э. О. Ажанджян*, Арм. хим. ж., 19, 12, 951 (1969).
8. *К. В. Бунн*, сб. «Химия больших молекул», ИЛ, М., 1949, стр. 137.
9. *P. J. Flory*, J. Chem. Phys., 17, 223 (1949).
10. *P. J. Flory*, Trans. Faraday Soc., 51, 848 (1955).
11. *H. J. Wagner, P. J. Flory*, J. Am. Chem. Soc., 74, 195 (1952).
12. *Л. Манделькерн*, Усп. хим., 27, 193 (1958).