

УДК 542.65+678.41+678.76

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА *

Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина

Термографическому исследованию натурального каучука (НК) посвящено лишь небольшое число работ [1, 2]. В этих исследованиях, выполненных для НК наряду с другими полидиенами, наблюдались процессы низкотемпературной кристаллизации и последующего плавления этого полимера и сделаны заключения о влиянии на вид термографической кривой его «термической истории». В полной мере, однако, этот вопрос не раскрывается, а приводимые для НК термограммы представляются недостаточно четкими.

Особенности натурального каучука, обусловленные своеобразием температурной зависимости кристаллизации, в этих работах рассматривались недостаточно. Предпринимая настоящее исследование, мы полагали соударочить внимание именно на этих вопросах.

В предыдущих наших статьях сообщалось о термографических исследованиях синтетических каучуков: хлоропренового — наирита НП [3] и стереорегулярного бутадиенового СКД [4]. Для названных каучуков указаны температурные области кристаллизации и плавления образовавшихся кристаллитов, выявлено влияние термической обработки образца на вид термограмм. На примере наирита НП было показано, как длительным терmostатированием, во время которого происходят процессы кристаллизации, можно приблизиться к максимальному значению температуры плавления кристаллитов.

В случае натурального каучука приходится иметь дело практически с двумя независимыми областями кристаллизации. Известно, что интенсивный процесс кристаллизации происходит при охлаждении, причем оптимальная температура составляет -25° [5]. Образующиеся при этом кристаллиты начинают плавиться при температурах, на несколько градусов превышающих температуру кристаллизации. Заканчивается же плавление, в зависимости от скорости нагревания, в области от 0 до 10° и даже выше. Вследствие этого в литературе можно найти весьма различные значения для «предельной точки плавления» каучука, закристаллизованного при низких температурах. Имеются указания на то, что путем исключительно медленного нагрева (менее 1° в сутки) можно получить кристаллиты, плавящиеся около 28° [6]. Столь малые скорости нагрева находятся, естественно, далеко за пределами скоростей, обычно практикуемых в термографическом эксперименте.

Зависимость температурного диапазона плавления от скорости процесса может быть понята, если полагать, что кристаллиты, образовавшиеся с максимальной скоростью (при температуре оптимальной кристаллизации), далеки от равновесного состояния, и вслед за начинаяющимся их плавлением происходит рекристаллизация. Это явление должно сказаться

* 3-е сообщение из серии «Термографическое исследование эластомеров».

на дифференциальном-термических кривых (термограммах), если скорость рекристаллизации соизмерима со скоростью термографического опыта. Сказанное иллюстрируется термограммами (рис. 1), где над каждым дифференциальным пиком указана скорость нагревания (*град/мин*).

Термограммы получены при помощи аппаратуры, описанной в предыдущих сообщениях. Образец аморфного каучука вводили в блок термографической установки, терmostатированный при -25° , и выдерживали при этой температуре в течение 5 час. После этого блок охлаждали до -50 — -60° , и начинали запись термограммы в режиме линейного нагрева с заданной скоростью.

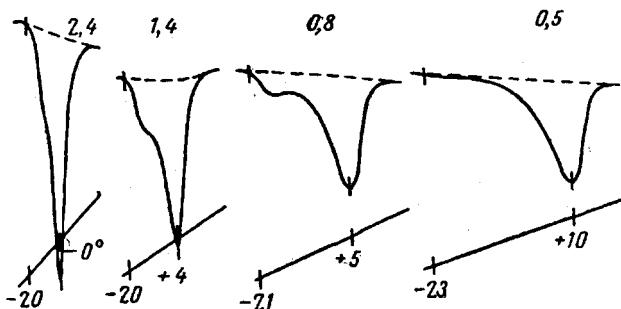


Рис. 1. Эндотермические эффекты плавления кристаллической фазы, образовавшейся в НК при -25° в течение 5 час.

Цифры сверху обозначают скорость записи термограмм (в *град/мин*)

Из приводимых кривых отчетливо видно увеличение интервала плавления при замедлении нагрева. Вместе с тем выявляется сложный характер пика, свидетельствующий о том, что на эндотермический эффект плавления налагается экзотермический эффект рекристаллизации. Это особенно хорошо заметно при скорости 0.8 *град/мин*. Характерно при этом, что общая площадь пиков (пропорциональная, как известно, величине тепловых эффектов) во всех случаях остается практически неизменной.

При замедлении нагрева температура завершения плавления, определяемая минимумом эндотермического пика, повышается. Максимальное ее значение, достигнутое в этих опытах, равно 10° .

Хорошо известно, что кристаллизация НК, правда чрезвычайно медленно, происходит и при комнатной температуре («задубение» каучука). Плавление образующихся при этом кристаллов имеет место при еще более высокой температуре. Таким образом, на термограммах должны наблюдаться совершенно независимые области плавления кристаллитов.

На рис. 2, а показана записанная с высокой скоростью нагревания термограмма задубевшего каучука (хранившегося в течение многих лет при комнатной температуре). Большой пик с минимумом при 40° отвечает плавлению кристаллитов, образовавшихся при комнатной температуре, малый пик с минимумом при 0° — кристаллитов, образовавшихся в области оптимальной кристаллизации при охлаждении перед опытом. На рис. 2, б тот же образец перед опытом был прогрет несколько выше 40° , чтобы расплавить высокотемпературные кристаллиты, и специальнодержан в течение 1 часа в термическом блоке установки при -25° . На кривой значительно увеличился эндотермический эффект при 0° , связанный с плавлением кристаллитов, образовавшихся при -25° , и практически исчез пик при 40° .

Можно было бы предположить, что указанные термические эффекты относятся к различным кристаллическим фазам, однако рентгеновское исследование образцов каучука, закристаллизованного при комнатных температурах и при охлаждении, показало, что они дают сходную дифракционную картину [7]. Подтверждением того, что в обоих случаях мы имеем дело с одной и той же фазой, может служить также единая кривая зависимости температур плавления от температуры образования кристаллитов, построенная на основании дилатометрических исследований [8]. Различия между двумя типами кристаллов заключаются, по-видимому, лишь в степени совершенства (степени упорядоченности), а разрыв областей плавления на термограммах обусловлен резким различием скоростей кристаллизации.

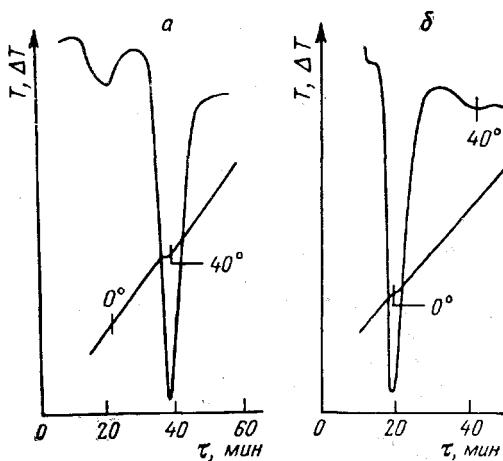


Рис. 2. Термограммы НК, выявляющие две области плавления кристаллитов:
а — образец, долго хранившийся при комнатной температуре, б — тот же образец после прогрева до 60° и последующего термостатирования при -25° в течение 1 часа

сталлитов ярко проявилась во влиянии первых на образование вторых. Ранее при регистрации термомеханических кривых НК наблюдались явления [10], позволившие предположить, что частично задубевший каучук при -25° кристаллизуется легче, нежели полностью аморфизованный образец. Термография свидетельствует об этом со всей очевидностью.

На рис. 3 показаны дифференциальные-термические кривые НК (светлый креп). Кривая 1 записана для образца, длительное время хранившегося при комнатной температуре и содержащего вследствие этого высокотемпературные кристаллиты. На термограмме можно различить следующие элементы: в области -70° наблюдается сдвиг кривой, обусловленный переходом каучука из стеклообразного в высокоэластическое состояние; от -43° начинается экзотермический эффект низкотемпературной кристаллизации с максимумом при -21°. Известная из литературы температура оптимальной кристаллизации (-25°) находится как раз на участке экзотермического подъема. Далее образовавшиеся кристаллиты начинают постепенно плавиться, и экзотермический пик непосредственно переходит в эндотермический с минимумом при 5°. Дальний эндотермический эффект, начи-

Подобные условия применительно к другим полимерам описаны в литературе [9].

Изоморфность высокотемпературных кри-

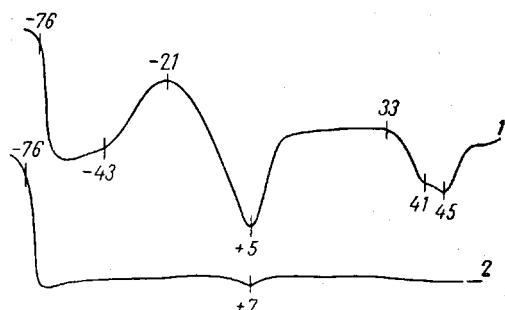


Рис. 3. Дифференциальные-термические кривые НК, записанные от температур, ниже точки стеклования:

1 — образец, долго хранившийся при комнатной температуре, 2 — тот же образец после прогрева до 60°

нающийся при 35° и имеющий минимум при 45° , отвечает плавлению кристаллитов, возникших в полимере при комнатной температуре *.

Кривая 2 (рис. 3) представляет собой дифференциальную термограмму того же образца, снятую непосредственно после записи кривой 1, когда высокотемпературные кристаллиты были расплавлены и каучук стал полностью аморфным. На кривой 2 нет, естественно, эндотермического эффекта при высоких температурах, а также и экзотермического эффекта кристаллизации при низких температурах, и лишь по едва различимому минимуму при 7° можно судить о том, что незначительное количество низкотемпературных кристаллитов все же образовалось. Таким образом, скорость образования кристаллитов при низких температурах в первом случае намного выше, что можно объяснить наличием высокотемпературных кристаллитов, играющих роль затравки при низкотемпературной кристаллизации. Вполне совпадающие результаты получены нами также для каучука смокед-шифтс. Значение затравок в процессе кристаллизации полимеров подчеркивается в ряде работ, выполненных в последнее время [11, 12].

Вследствие этого при исследовании кинетики кристаллизации при низких температурах чрезвычайно важно знать о наличии или отсутствии высокотемпературных кристаллитов. В наших исследованиях образцы неизменно прогревались перед опытом до полной аморфизации (при $50-55^{\circ}$), после чего они становились вполне сопоставимы.

Кинетику накопления низкотемпературных кристаллитов оказалось возможным исследовать путем измерения на термограммах площадей, образованных эндотермическими пиками плавления этих кристаллитов.

На рис. 4 приведены кривые кристаллизации — зависимость количества кристаллической фазы (выраженной в условных единицах по величине теплового эффекта) от времени термостатирования при -25° для НК и его пластиков, полученных вальцеванием в течение 10 и 60 мин. Для исходного каучука предел кристалличности достигается через 8–10 час. Из кривых видно, что образец, вальцованный 10 мин., имеет более высокую скорость кристаллизации, однако предел кристалличности для него заметно ниже, чем у невальцованного каучука. Еще ниже он у образца, вальцованного 60 мин., для которого ниже и скорость кристаллизации. По-видимому, накопление продуктов вальцевания перегулярной структуры и, возможно, разрушение надмолекулярных образований снижает как скорость кристаллизации, так и предельный процент кристалличности. Перечисленные явления согласуются также с результатами исследования деформируемости каучука в ходе кристаллизации.

Выводы

1. Термографическое исследование обнаруживает две независимые области плавления кристаллитов натурального каучука, разрыв между

* Сложный характер этого пика объясняется, по-видимому, непостоянством температуры, при которой шла кристаллизация; колебания комнатной температуры за длительный срок в пределах $4-5^{\circ}$ вполне возможны. Как показали Грей и Кейси [13], дискретные значения температур кристаллизации полимеров дают вполне дискретные эндотермические эффекты на кривых плавления.

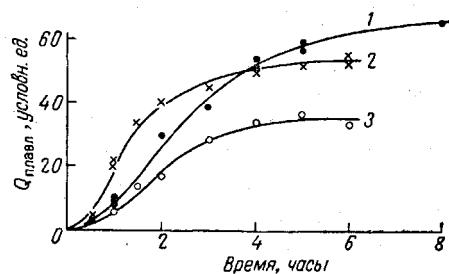


Рис. 4. Кривые накопления кристаллической фазы в образцах НК в зависимости от времени термостатирования при -25° :
1 — исходный (невальцованный) каучук, 2 и 3 — образцы, вальцованные 10 и 60 мин. соответственно

которыми обусловлен резким различием скоростей процесса кристаллизации.

2. Кристаллиты, образованные при низкой температуре (-25°) и при комнатных температурах, различаются степенью совершенства, но относятся к одной и той же кристаллографической форме. Высокотемпературные кристаллы играют роль затравки при низкотемпературной кристаллизации.

3. При плавлении низкотемпературных кристаллитов НК происходит их рекристаллизация с повышением температуры плавления (не доводящая, однако, до комнатных температур). Проявление этого процесса на термограммах обусловливается соотношением скоростей кристаллизации и нагрева в ходе опыта.

4. Термографическим методом изучена скорость кристаллизации НК и относительное количество образующихся при -25° кристаллитов; отмечено влияние на эти величины пластикации каучука.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
АН СССР, Казань

Поступила в редакцию
20 I 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Cooper, R. K. Smith, J. Polymer Sci., 1, 159, 1963.
2. M. L. Dannis, J. Appl. Polymer Sci., 7, 231, 1963.
3. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Высокомолек. соед., 7, 978, 1965.
4. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Высокомолек. соед., 7, 1188, 1965.
5. Л. А. Вуд, Химия больших молекул, Сб. 2, Изд. иностранн. лит., 1948, стр. 86.
6. D. E. Roberts, L. Mandelkern, J. Amer. Chem. Soc., 77, 781, 1955.
7. Б. Я. Тейтельбаум, Э. Ф. Губанов, В. А. Наумов, Докл. АН СССР, 145, 1077, 1962.
8. Л. А. Вуд, Химия больших молекул, Сб. 2, Изд. иностранн. лит., 1948, стр. 87.
9. M. Inoue, J. Polymer Sci., A1, 2697, 1963.
10. Э. Ф. Губанов, Диссертация, 1964.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
12. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.
13. A. P. Gray, K. Case, J. Polymer Sci., B2, 381, 1964.

ABOUT SOME PECULIARITIES OF CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR OF NATURAL RUBBER

B. Ya. Teitelbaum, N. P. Anoshina

Summary

On thermograms of natural rubber it appeared the exothermic peak of low temperature crystallization and two endothermic effects corresponding to the melting of low temperature crystals (mainly formed at optimum crystallization temperature at -25°) and crystals formed at prolonged storage of rubber at room temperature. Apartness of these effects is explained by sharp decrease of crystallization rate with temperature rather than by the difference of the crystalline phases. On the contrary it was shown that the high temperature crystallites are the nuclei facilitating low temperature crystallization. Recrystallization during the melting of low temperature crystals could be observed if the rate of this process is compatible with rate of thermographic experiment. By planimetric measurements of endothermic peaks the crystallization kinetics at -25°C and the influence of rubber plastication on it were studied.
