

УДК 678.01 : 53 + 678.763

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА — НАИРИТА НП

Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина

Фундаментальные исследования кристаллизации эластомеров проведены методами дилатометрии, рентгеноструктурного анализа и оптическими методами. Между тем кристаллизация эластомеров, как и любых объектов, представляет собой экзотермический процесс; плавление образовавшихся кристаллов сопровождается поглощением тепла. Однако для исследования этих процессов в очень малой степени привлекалась термография (дифференциальный термический анализ) — в данном случае наиболее прямой и чувствительный метод. Лишь в последние годы появился ряд работ, в которых термография применяется к исследованию различных полимерных материалов [1—10]. При этом возможности данного метода еще далеко не исчерпаны.

В настоящей работе детальному термографическому исследованию был подвергнут синтетический хлоропреновый каучук — наирит НП. Было поставлено целью на примере этого хорошо кристаллизующегося материала установить, каким образом отражаются на термограммах найденные другими методами закономерности кристаллизации эластомеров, и попытаться выяснить некоторые дополнительные детали механизмов этого процесса.

Запись термограмм проводили на пирометре Курнакова ПК-52 с хромель-алюмелевыми термопарами.

В качестве эталонного оказалось удобным применить синтетический дивиниловый каучук, не имеющий термических эффектов в изучаемой температурной области. Образец и эталон весом $\sim 0,7$ г в виде цилиндриков диаметром 8 мм помещали в стеклянные пробирки. Нагрев (а также терmostатирование) этих пробирок проводили в массивном цилиндрическом алюминиевом блоке, снабженном длинным отростком для погружения в сосуд Дьюара с жидким азотом (при охлаждении) и с нагревательной обмоткой на образующей поверхности. Нагревание проводили с заданной скоростью. Точность отсчета температур по термограмме $\pm 1-2^\circ$.

На рис. 1 представлена термограмма наирита НП, снятая со скоростью 1,2 град/мин. Перед опытом образец был полностью аморфизован прогревом при 60° , после чего немедленно перенесен в термический блок, предварительно охлажденный до -70° . При этой температуре наирит находил-

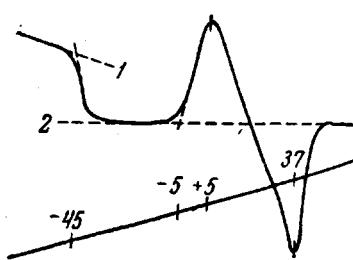


Рис. 1. Термограмма наирита НП, перед опытом аморфизованного прогревом до 60° и за-
каленного при -70° . (Ско-
рость нагревания 1,2 град/мин)

ся в стеклообразном состоянии. Начальная часть термограммы (примерно до -45°), проходящая в направлении, указанном пунктиром 1, соответствует нагреванию образца в пределах этого состояния. При -45° происходит резкое изменение хода дифференциальной кривой вследствие перехода полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Таким образом, термограмма четко фиксирует это превращение, происходящее без теплового эффекта, и позволяет определить точку стеклования. При дальнейшем нагревании дифференциальная кривая проходит некоторое время вдоль горизонтального пунктира 2, а в области -5° намечается подъем в результате начинающегося экзотермического процесса кристаллизации. Подъем заканчивается при $+5^{\circ}$ (вершина пика). Середина отмеченной температурной области в данном случае соответствует температуре оптимальной кристаллизации наирита -0° . Дальнейший нагрев приводит к появлению эндотермического пика с минимумом при 37° ; собственно говоря, экзотермический пик непосредственно переходит в эндотермический. Происходит плавление образовавшихся кристаллов. По завершении плавления дифференциальная кривая возвращается к прежнему уровню, отмеченному пунктиром. Любопытно отметить равенство площадей экзо- и эндотермических пиков на термограмме. Это обстоятельство свидетельствует о том, что первоначально образец был полностью аморфным, и плавились только кристаллы, возникшие в ходе опыта. Если бы образец содержал заранее некоторое количество кристаллической фазы, площадь эндотермического эффекта была бы больше, чем экзотермического.

Рассмотрим серию термограмм, полученных при более медленном нагреве — около $0,5$ град/мин (рис. 2). Образцы имели приблизительно одинаковую массу и вносились каждый раз в термический блок, предварительно охлажденный до -60 — -70° .

Кривая 1 принадлежит исходному образцу, хранившемуся в течение длительного времени при комнатной температуре. На термограмме виден изгиб при -46° , соответствующий переходу аморфной фазы из стеклообразного состояния в высокоэластическое. (Небольшая выпуклость в области 0° указывает на то, что здесь происходит некоторая дополнительная кристаллизация.) Плавление кристаллической фазы проявляется отчетливым эндотермическим минимумом при 34° . Однако при дальнейшем нагревании кривая не сразу возвращается к первоначальному уровню, а образует небольшой подъем, переходящий в новый минимум при $+47^{\circ}$. Как будет показано далее, наличие двух минимумов и значения температур, которым они соответствуют, зависят от условий кристаллизации. По мере повышения температуры кристаллизации образовавшиеся кристаллиты имеют все более высокую точку плавления. Таким образом, можно предполагать, что в ходе нагревания наирита происходит его рекристаллизация. Этот процесс сопровождается выделением тепла, чему и соответствует цольем дифференциальной кривой после первого минимума.

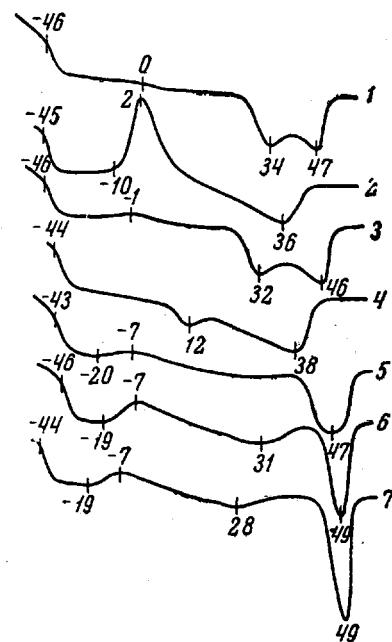


Рис. 2. Дифференциальные кривые нагревания наирита НП:

1 — исходный образец (хранился при комнатной температуре неопределенное время), 2—4 — исходный образец, прогрет до 60° , после чего: 2 — исследовался немедленно, 3 — выдержан 40 час. при 20° , 4 — 2 часа при 0° , 5—7 — исходный образец, термостатировался; 5 — 4 часа при 35° , 6 — 4 часа при 39° , 7 — 80 час. при 39° . Во всех опытах образцы помещали в термический блок, предварительно охлажденный до -70°

Кривая 2 снята с полностью аморфизованного образца и отличается от кривой на рис. 1 меньшей скоростью нагрева. Вследствие этого экзотермический эффект начинается и заканчивается при несколько более низкой температуре, а эффект плавления более растянут.

При достаточно долгом выдерживании аморфного наирита при комнатной температуре в нем образуется значительное количество кристаллической фазы. Образец, выдержаненный при 20° в течение 40 час., дал кривую 3, в значительной мере сходную с 1.

В образце, выдержанном 2 часа при оптимальной температуре 0° (кривая 4), кристаллизация проходит полностью (на термограмме отсутствуют какие-либо следы экзотермического эффекта в области 0°). Однако кристаллиты далеки от равновесного состояния. Они рано плавятся, образуя минимум при $+12^\circ$. Начинающаяся вслед за этим рекристаллизация приводит к возникновению кристаллитов, температура плавления которых доходит до 38° .

Судя по кривой 1, можно полагать, что в исходном образце наирита рекристаллизация, ведущая к образованию наиболее близких к равновесным высокоплавких кристаллитов, происходит в области $35-39^\circ$. Вследствие этого были поставлены опыты термостатирования образцов в течение 4 час. при соответствующих температурах. На полученных термограммах (кривые 5 и 6) наблюдаются эндотермические пики при $47-49^\circ$. На кривой 5 этот пик довольно широк, на кривой 6 — узок; кристаллиты здесь, по-видимому, однородны и имеют наиболее высокую температуру плавления 49° . В ходе термостатирования при $35-39^\circ$ наряду с рекристаллизацией происходит и образование аморфной фазы — истинное плавление части кристаллитов. При записи термограмм эта аморфная часть получает возможность закристаллизоваться во время прохождения области оптимальной кристаллизации. На термограмме в соответствующей области можно наблюдать экзотермический подъем (пик). У образца, термостатированного при 35° , этот пик, естественно, меньше, у выдержанного при 39° — больше. Плавление образовавшихся при низких температурах кристаллов проявляется на термограммах в виде вогнутых участков, а на кривой 6 — пологого минимума при 31° .

Достойно внимания то, что экзотермический подъем в рассматриваемых случаях (кривые 5 и 6, а также 7) начинается при более низкой температуре (около -20°), нежели на кривой 2 (около -10°). Соответственно ниже и температура максимума. Это обусловлено, по-видимому, наличием в рассматриваемых случаях высокоупорядоченных «высокотемпературных» кристаллитов, которые служат центрами кристаллизации и существенно облегчают кристаллообразование при низких температурах. В случае полностью аморфного полимера, представленного термограммой 2, такой кристаллической затравки нет.

Сопоставляя кривые 6 и 1, можно прийти к заключению, что термостатирование при 39° привело к увеличению второго эндотермического эффекта за счет первого, при этом несколько повысилась температура минимума. Термостатирование в течение 80 час. при той же температуре вызвало дальнейшее увеличение этого эффекта (см. кривую 7). При этом величина экзотермического эффекта низкотемпературной кристаллизации и эндотермического эффекта плавления новообразованных кристаллитов уменьшилась. Температура минимума эндотермического пика осталась такой же, как и при 4-часовом термостатировании. По-видимому, при этом достигнута максимальная температура плавления кристаллической фазы наирита, которую, таким образом, следует считать равной $49-50^\circ$.

Представлялось интересным проследить изменения кристаллитов, происходящие при выдерживании их в различных термических условиях. На рис. 3 термограмма 1 снята с образца, кристаллизовавшегося при 0° в течение 2 час. (повторена кривая 4 рис. 2). Такие же образцы после кристаллизации при 0° были выдержаны в течение еще 2 час. соответст-

но при 10 и 20°. После этого они тотчас же были перенесены в охлажденный термический блок и для них были сняты термограммы, изображенные на том же рис. З кривыми 2 и 3. Видно, что эндотермического пика с минимумом при 12° на термограмме уже нет, зато появились пики с минимумом соответственно 22 и 29°. Это результат рекристаллизации, в ходе которой образовались более высокоплавкие кристаллиты. Другим ее результатом явилось, по-видимому, возникновение некоторого небольшого количества аморфной фазы, которая вновь закристаллизовалась и плавилась в ходе термографического опыта, о чем свидетельствуют небольшие изгибы кривых в области 0°.

На кривой 4 показан результат опыта, в котором образец после прогрева до 60° кристаллизовался 20 час. при 20°, а затем 2 часа при 0°. Два минимума — при 32 и 46° указывают на образование значительного количества высокотемпературных кристаллитов, тогда как за счет оставшейся аморфной фазы образовалось весьма небольшое количество низкотемпературных кристаллитов, показывающих эндотермический минимум около 10°.

Кривая 5 относится к опыту, в котором наирит в течение 100 час. термостатировался при 39° (результатом чего явился большой эндотермический эффект при 50°), а затем был выдержан в течение 60 час. при 20°. Аморфная фаза, образовавшаяся в ходе плавления — рекристаллизации при 39°, в дальнейшем закристаллизовалась главным образом при 20°, и плавление соответствующих кристаллитов дает на термограмме эндотермический пик при 34°.

Рассмотрение результатов термографического исследования наирита позволяет высказать некоторые соображения об особенностях плавления кристаллических эластомеров.

Кристаллиты, возникшие при температурах, намного более низких, чем предельная точка плавления, и обладающие несовершенной структурой, начинают плавиться при нагревании уже всего на несколько градусов выше этих температур. Однако образующаяся при этом аморфная фаза, по крайней мере частично, имеет возможность тут же вновь кристаллизоваться, давая кристаллиты более совершенные, с температурой плавления, более близкой к равновесной. В результате, из кристаллов малой степени совершенства, аморфная фаза, с другой — кристаллы более высокой степени совершенства. Соотношение между количествами аморфной фазы и образовавшихся кристаллитов определяется температурой и скоростью нагрева: чем выше температура, тем больше (при прочих равных условиях) остается аморфной фазы. Чем меньше скорость нагрева, тем больше при данной температуре кристаллизуется аморфного полимера.

Скорость рекристаллизации выше, чем скорость первичной кристаллизации, вследствие постоянного наличия кристаллической затравки. Высокотемпературная кристаллическая фаза облегчает низкотемпературную кристаллизацию, и она может происходить в ходе нагревания быстрее и при более низких температурах, чем в отсутствие кристаллов.

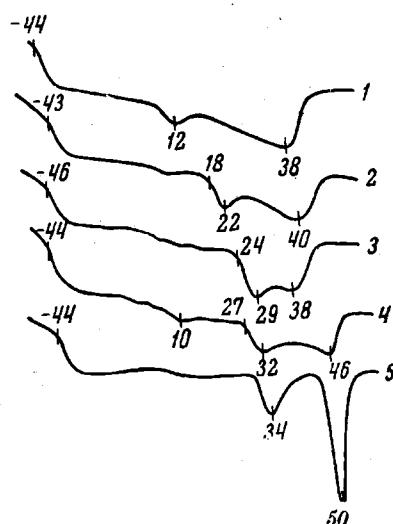


Рис. 3. Дифференциальные кривые нагревания наирита НП:

1—4 — исходный образец, прогрет до 60°, после чего: 1 — выдержан 2 часа при 0°, 2 — 2 часа при 0° и затем 2 часа при 10°, 3 — 2 часа при 0° и затем 2 часа при 20°, 4 — 15 час. при 20° и затем 2 часа при 0°, 5 — исходный образец, выдержан 100 час. при 39° и затем 60 час. при 20°.
Во всех опытах образцы помещали в термический блок, предварительно охлажденный до -70°

Если выдерживать закристаллизованный полимер при некоторой температуре T_2 , выше T_1 , при которой шла его кристаллизация (не выходя, однако, за пределы области плавления), то свойства кристаллического полимера, и в частности температура плавления, обусловливаются уже этой новой температурой — T_2 ; первоначально возникшие кристаллиты как таковые уже не существуют. Если же, напротив, высокотемпературные кристаллы охладить до более низкой температуры, при которой возможна кристаллизация, то может быть образовано дополнительное некоторое количество низкотемпературных кристаллитов за счет аморфной фазы, но

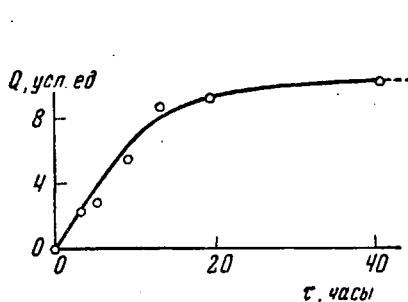


Рис. 4

Рис. 4. Кривая накопления кристаллической фазы при 20° в аморфизованном образце наирита НП. Q — измеренная по термограмме величина теплового эффекта плавления на 1 г (в условных единицах), t — время

эффе́кта плавления

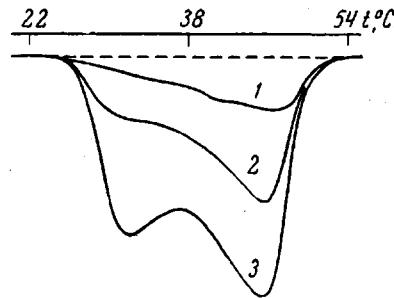


Рис. 5

Рис. 5. Эндотермический эффект плавления наирита НП, кристаллизованного при комнатной температуре в течение: 1—3, 2—9 и 3—19,5 час. Скорость нагревания 0,5 град/мин

рекристаллизации в обратном направлении первоначально имевшихся кристаллитов не происходит.

Итак, термография позволяет эффективно изучать кристаллизацию эластомеров, либо непосредственно наблюдая ход кристаллообразования, либо исследуя результаты этого процесса по плавлению кристаллитов.

Можно использовать термографию, в частности, для исследования кинетики кристаллизации эластомеров. Известно, что площади, ограниченные термографическими пиками дифференциальной кривой, пропорциональны теплотам плавления, а следовательно, и количеству наличной массы кристаллической фазы [11]. Измеряя соответствующие площади на термограммах образцов, кристаллизовавшихся в течение различного времени, можно построить кинетические кривые. Такой прием уже был нами использован ранее [12—14]. Для образца наирита НП при комнатной температуре (20°) в настоящей работе получена кривая накопления кристаллической фазы, приведенная на рис. 4. Как видно из графика, кристаллизация практически заканчивается в течение суток.

На рис. 5 приводятся совмещенные на одном графике участки плавления по термограммам трех из числа рассмотренных образцов, кристаллизовавшихся при 20° в течение 3, 9 и 19,5 час. Отчетливо видно не только возрастание площади, но и последовательное выявление сложного характера эндотермических пиков.

Выводы

1. На примере наирита НП показано, что термография позволяет эффективно изучать кристаллизацию, либо непосредственно наблюдая ход этого процесса, либо исследуя его результаты по плавлению образовавшихся кристаллов.

2. Вид термограмм наирита НП зависит от термической предыстории образца, что является следствием проходящих в нем процессов кристаллизации, плавления и рекристаллизации.

3. Определены температуры оптимальной кристаллизации (0°) и максимальная температура плавления наирита НП ($49-50^\circ$).

4. Исследована кинетика кристаллизации наирита НП при 20° ; процесс завершается практически в течение суток.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
АН СССР

Поступила в редакцию
25 VI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Ke, J. Polymer Sci., A1, 1453, 1963.
2. M. L. Dannis, J. Appl. Polymer Sci., 7, 231, 1963.
3. M. Inoue, J. Polymer Sci., A1, 2697, 1963.
4. M. Inoue, J. Polymer Sci., A1, 3427, 1963.
5. W. Cooper, R. K. Smith, J. Polymer Sci., 1, 159, 1963.
6. S. Strella, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1281, 1963.
7. W. Cooper, G. Vaughan, Polymer, 4, 329, 1963.
8. N. D. Scott, Polymer, 1, 114, 1960.
9. C. Geacintov, R. S. Schotland, R. B. Miles, J. Polymer Sci., B1, 587, 1963.
10. W. Banks, M. Gordon, A. Sharples, Polymer, 12, 31, 1942.
11. Л. Г. Берг, В. Я. Аносов, Ж. общей химии, 12, 31, 1942.
12. Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Ягфарова, Н. П. Аношина, В. А. Наумов, Докл. АН СССР, 150, 608, 1963.
13. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Докл. АН СССР, 156, 145, 1964.
14. Э. Ф. Губанов, Н. П. Аношина, Б. Я. Тейтельбаум, Докл. АН СССР, 157, 433, 1964.

THERMOGRAPHIC STUDY OF THE CRYSTALLIZATION OF THE CHLOROPRENE RUBBER NAIRITE NP

B. Ya. Teitelbaum, N. P. Anoshina

Summary

The thermographic technique (differential-thermal analysis) has been applied to the study of the crystallization of nairite NP. Both the exothermic effect of crystallization and the endothermic effect of melting of the crystallites were observed. The dependence of the shape of the thermogram on the thermal prehistory of the sample has been shown and recrystallization from the molten crystal phase has been investigated. The optimal temperature of crystallization and the maximum melting point have been established and the kinetics of crystal phase accumulation at room temperature have been followed. Some general considerations on the application of thermography to elastomer crystallization studies have been discussed.
