

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО БУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА СКД*Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина*

Среди синтетических эластомеров за последние годы приобрел особый интерес стереорегулярный полибутадиен. В комплексе свойств, отличающих его от соответствующего статистического полимера и приближающих к натуральному каучуку, существенное значение имеет способность кристаллизоваться, связанная с высокой стереоспецифичностью. Исследование этого свойства наряду с другими методами весьма целесообразно вести при помощи термографии (дифференциально-термического анализа).

Термографическое исследование *цис*-полибутадиена, как и некоторых других каучуков, провел Денис [1]. Для образцов, содержащих 98% *цис*-формы, в области температуры стеклования (-110°) он наблюдал скачок на дифференциальной кривой, трактуемый как фазовый переход второго рода. При дальнейшем нагревании (около -85°) часть полимера кристаллизуется. Закристаллизованный каучук, по данным этого автора, начинает плавиться при -20° , последние же следы кристаллитов исчезают при -4° .

Плавление закристаллизованных диеновых полимеров исследовали термографическим методом также Купер и Смит [2]. Они отмечают, что при медленном нагревании плавление полибутадиена происходит в довольно широком температурном интервале, начиная от -20° ; точка плавления зависит от скорости нагревания (хотя и в меньшей мере, чем для полизопренов) и от содержания *цис*-формы. Однако приводимые в обеих упомянутых статьях термограммы являются недостаточно показательными, что, возможно, определяется особенностями принятой методики и использованной аппаратуры.

В настоящей работе была поставлена задача исследовать кристаллизацию образцов полибутадиенового каучука СКД с применением более чувствительной аппаратуры с целью выяснения некоторых особенностей образования и плавления кристаллитов этого полимера.

Мы располагали двумя образцами каучука СКД, приготовленного при помощи комплексных катализаторов и имевших разную степень стереорегулярности. При этом по величине молекулярного веса они различались незначительно:

Образец	I	II
1,2, %	6	7
1,4-транс, %	4	12
1,4-цис, %	90	81
Мол. вес $\cdot 10^{-3}$	211	256

Методика термографического эксперимента в основном не отличалась от описанной ранее [3]. Эталонным веществом для дифференциальной записи служила окись алюминия.

Наиболее интересным представляется первый из образцов, который, как оказалось, по своей выдающейся способности к кристаллизации намного превосходит другие исследованные эластомеры.

Полученные для образца I термограммы приводятся на рис. 1, а. Изменение хода кривой, отмеченное температурой -118° , соответствует размягчению полимера — переходу из стеклообразного в высокоэластическое состояние, который, как известно, нет оснований считать фа-

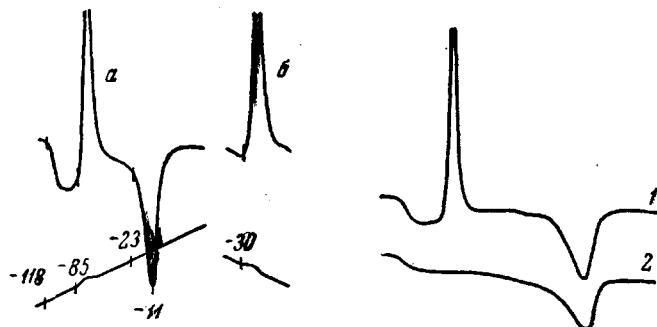


Рис. 1. Термограмма аморфного СКД (90% 1,4-цис):
а — при нагревании, б — при охлаждении (со скоростью 1,9 град/мин)

Рис. 2. Дифференциальные кривые нагревания СКД (90% 1,4-цис) со скоростью 0,9 град/мин: 1 — образец закален, 2 — образец медленно охлажден

зовым переходом, хотя бы и второго рода. При температуре -85° начинается весьма резкий экзотермический пик кристаллизации. Процесс этот быстро доходит до конца и при -23° начинается новый пик — эндотермический эффект плавления. Минимум пика находится при -11° ; при этом процесс плавления заканчивается, и выше этой температуры каучук является аморфным. На рис. 1, б показана часть кривых охлаждения того же образца, записанных от комнатной температуры с той же величиной скорости (1,9 град/мин). При температуре -30° наблюдается также резкий экзотермический подъем, соответствующий кристаллизации СКД, которая имеет место как при нагревании, так и при охлаждении в интервале температур $-85 \div -30^{\circ}$. Процесс этот происходит настолько интенсивно, что кристаллизация всей способной кристаллизоваться массы аморфного полимера завершается практически уже при прохождении крайних участков указанного интервала со стороны низких либо высоких температур. Это обстоятельство затрудняет определение температуры оптимальной кристаллизации образца I, и о ней можно лишь сказать, что она находится где-то в середине интервала кристаллизации, при $-60, -55^{\circ}$.

Интересно качественно сопоставить две помещенные на рис. 2 термограммы, снятые с меньшей, чем ранее (в 3 раза), чувствительностью дифференциальной записи и при несколько более медленном нагреве. Кривая 1 соответствует закаленному в жидким азоте аморфному образцу (как и на рис. 1, а). Кривая 2 записана для образца того же СКД, медленно охлажденного от комнатной тем-

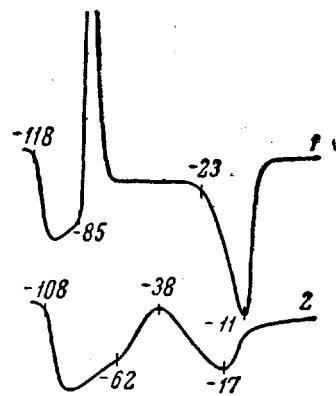


Рис. 3. Дифференциальные кривые нагревания закаленных образцов каучука СКД со скоростью 0,7 град/мин: 1 — 90% 1,4-цис, 2 — 81% 1,4-цис

пературы в термическом блоке установки до температур ниже точки стеклования. При последующем нагреве в ходе снятия термограммы значительно уменьшился, по сравнению с кривой 1, скачок в области перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Это является следствием уменьшившегося в результате кристаллизации содержания аморфной части полимера. О том, что в ходе охлаждения кристаллизация завершилась нацело, можно судить по полному отсутствию экзотермического подъема на кривой 2. Эндотермический минимум плавления кристаллитов в обоих случаях приходится на одну и ту же температуру, однако начинающееся задолго до него медленное понижение кривой 2 свидетельствует о том, что здесь происходит, по-видимому, частичное плавление и рекристаллизация полимера, застывшего в кристаллиты различной степени совершенства.

Кривые рис. 2 показывают, насколько вид термограммы зависит от его термической предыстории. Следовательно, для получения воспроизведимых термограмм необходимо строгое соблюдение термического режима, обеспечивающего неизменные условия кристаллизации каучука. Этим условиям отвечают термограммы, показанные на рис. 3, снятые для образцов, одинаковым образом закаленных в жидким азоте. Они записаны при той же чувствительности, что и на рис. 1, но при меньшей скорости нагрева —0,7 град/мин. Для образца I (кривая 1) здесь наблюдается исключительно острый экзотермический пик, вслед за которым идет горизонтальная площадка вплоть до начала эндотермического эффекта при -23° . Из термограмм следует, что процесс кристаллизации полностью заканчивается в течение 10 мин (при $-85 \div -70^\circ$). Столь значительный интервал между температурами начала кристаллизации и начала плавления, как и высокая скорость кристаллообразования, являются свидетельством высокой степени упорядоченности и однородности образовавшихся кристаллитов, по-видимому, значительно превосходящей соответствующие характеристики для исследованных нами изопренового (натурального) и хлоропренового каучуков.

На том же рис. 3 кривая 2 принадлежит образцу II — СКД с меньшим содержанием 1,4-цис-формы (81%). При той же чувствительности записи получена кривая, где вместо острого пика, уходящего за пределы термограммы (как в случае образца I), получен сравнительно небольшой широкий экзотермический максимум, тут же переходящий в столь же широкий эндотермический минимум. Этот образец СКД дал термограмму, приближающуюся по виду к другим исследованным каучукам. Подъем экзотермического пика от -62 до -38° позволяет судить о температуре оптимальной кристаллизации: середина участка подъема приходится на -50° .

Сопоставляя кривые 1 и 2 рис. 3, можно заметить, что с уменьшением стереорегулярности образца СКД наблюдаются следующие изменения. Температура стеклования повышается (от -118 до -108°), температура начала кристаллизации также повышается (от -85 до -62°), причем процесс идет значительно более медленно; плавление начинается практически сразу же вслед за кристаллизацией и заканчивается при температуре более низкой (минимум смешается от -11 до -17°). Все это свидетельствует о более трудном упорядочении и значительно меньшем совершенстве образованных кристаллитов в случае образца II.

Как известно, бутадиеновые каучуки, не обладающие достаточно высокорегулярной структурой, вообще лишены способности кристаллизоваться. Сказанное позволяет надеяться использовать термографические характеристики для количественной оценки стереоспецифиности каучука.

Авторы благодарят Р. Р. Шагидуллина и Р. А. Булгакову за спектральные определения структур и Н. Н. Макарову за данные о средневязкостном молекулярном весе.

Выводы

1. Сняты термограммы при нагревании и охлаждении стереорегулярного каучука СКД. Показано влияние на вид термограмм различий в скорости нагрева, в режиме охлаждения каучука, а также различий в совершенстве структуры.

2. Кристаллизация высокорегулярного СКД происходит в интервале температур от -30 до -85°C исключительно большой скоростью. Практически вся масса кристаллитов образуется уже в крайних участках отмеченного интервала — соответственно при охлаждении (от комнатных температур) либо при нагревании (от температуры жидкого азота).

3. Уменьшение регулярности структуры ведет, наряду с повышением точки стеклования, к снижению скорости и сокращению интервала кристаллизации. Кристаллизация (при нагревании аморфного образца) начинается при более высокой, а плавление заканчивается при более низкой температуре, чем в случае высокорегулярного образца.

4. Высказана мысль о возможности привлечения термографических характеристик для количественной оценки стереоспецифичности СКД.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. M. L. Dannis, J. Appl. Polymer Sci., 7, 231, 1963.
2. W. Cooper, R. K. Smith, J. Polymer Sci., 1, 159, 1963.
3. Б. Я. Тейтельbaum, Н. П. Анoshина, Высокомолек. соед., 7, 978, 1965.

Поступила в редакцию
31 VII 1964

THERMOGRAPHICAL STUDY OF THE CRYSTALLIZATION OF STEREOREGULAR BUTADIENE SKD RUBBER

B. Ya. Tettelbaum, N. P. Anoshina

Summary

The heating and cooling thermograms of stereoregular SKD rubber have been obtained with the objective of investigating the crystallization and melting of the crystallites. The amorphous, highly regular (about 90% cis) specimen crystallizes at a high rate in the range of -30 to -85°C , the entire mass of crystallites forming practically at the border regions of this range, on respective cooling (from room temperature) or heating (from liquid nitrogen temperature). The specimen with lower cis content (81%) displays, besides a higher glass temperature, a considerably lower rate and narrower region of crystallization.