

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПОЛИХЛОРОПРЕНА В ИНТЕРВАЛЕ ПЛАВЛЕНИЯ

И. В. Сочава, Г. И. Церетели

Исследование температурной зависимости теплоемкости C_p кристаллических полимеров в интервале плавления может дать ценную информацию как о первичной кристаллизации, так и о тех сложных процессах рекристаллизации и отжига, сопровождающих плавление, в тех случаях, когда удается разделить влияние этих процессов на кривую плавления ($\Delta C_p - T$)^{*} исходных кристаллитов. С точки зрения методики, примененной в настоящей работе, возможность разделения плавления, рекристаллизации и отжига должна быть наибольшей у медленно кристаллизующихся полимеров. Руководствуясь этими соображениями, мы выбрали для исследования медленно кристаллизующийся хлоропреновый каучук — неопрен W с процентом кристалличности, не превышающим 20.

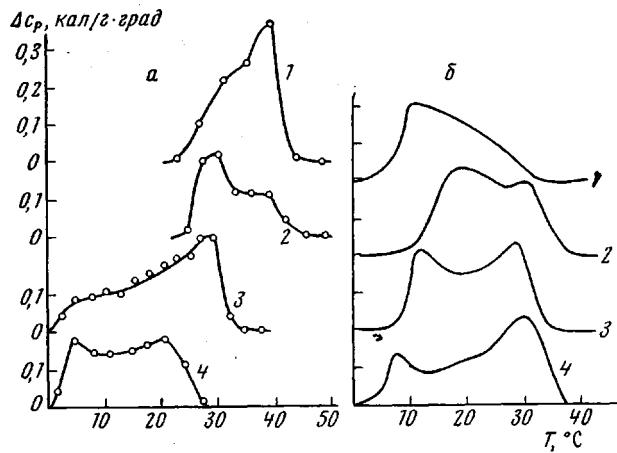
Измерения теплоемкости проводили в адиабатическом вакуумном калориметре обычного образца методом дискретного нагрева. Работу проводили на трех образцах одного и того же полихлоропрена, которые имели различные скорости кристаллизации. Образец 1 — исходный полихлоропрен — имел самую высокую скорость кристаллизации; образец 2 — сшитый полихлоропрен 1 (шивки возникли от длительного пребывания полихлоропрена 1 на свету) — имел самую низкую скорость кристаллизации. Образец 3 — пластифицированный 25% толуола полихлоропрен 1, с промежуточной скоростью кристаллизации. Образец 1 изотермически кристаллизовали при 22°, образец 2 при 22° (а) и 0° (б), образец 3 — при 0°, что, в силу смещения максимальной температуры плавления, вызванного присутствием растворителя, давало, по-видимому, кристаллиты с той же степенью переохлаждения, что и в случае 1 и 2а. Совпадение результатов для кристаллических образцов, имевших одинаковую термическую предысторию, составляло 1%.

На рисунке, *a* приведены кривые плавления в координатах теплоемкость — температура для всех описанных выше образцов. Заметим, что кривая плавления качественно отражает распределение кристаллитов, переходящих в расплав, по степени совершенства. Для образца 1 время кристаллизации составляло 240 час., для образца 2а — 2900 час., 2б — 72 часа и для пластифицированного образца 3 — 720 час. В случае образцов 1, 2б и 3 за указанное время кристаллизации был достигнут максимально возможный для этих образцов процент кристалличности, в то время как для образца 2а кристаллизация могла бы, по-видимому, еще продолжаться.

В задачу работы входило показать, что для всех образцов, независимо от скорости их кристаллизации, характерна кривая плавления типа 2 (рисунок, *a*) и что имеющее место изменение этой формы является результатом усовершенствования первоначально образовавшихся кристаллитов, происходящего во время измерения теплоемкости в интервале плавления. Способность полихлоропрена к рекристаллизации была проверена на образцах 2а, 2б и 3. Для этого образцы нагревали на 12° выше температуры кристаллизации, после чего полученный частичный расплав вновь охлаждали до температуры кристаллизации и рекристаллизовали: а) в течение времени, дающего насыщение процесса рекристаллизации, б) в течение 90 мин. — максимального времени, необходимого для измерения отдельной точки на кривой температурной зависимости теплоемкости. Теплоемкость обработанных таким образом образцов измеряли во всем интервале плавления. Принимая площадь под кривой плавления рекристаллизованной массы частичного (12°) расплава для случая а) за 100%, мы определили процент рекристаллизации за 90 мин. для трех исследованных образцов. Оказалось, что за 90 мин. образец 2б с $T_{kp} = 0^\circ$ рекристаллизуется полно-

* $\Delta C_p = C_p^{\text{общ}} - C_p^{\text{аморф}}$

стью, образец 3 — пластифицированный — на 45%, а 2а с $T_{kp} = 22^\circ$ лишь на 5—7%, из чего видно, что скорость рекристаллизации кристаллитов значительно выше скорости кристаллизации и возрастает от образца к образцу в том же порядке, что и последняя. Таким образом, кривая плавления наиболее медленно кристаллизующегося образца полихлоропрена ближе всего к истинной кривой плавления первоначального распределения кристаллитов, так как во время ее измерения рекристаллизация не вносит искажений более, чем на 7%. Сравнивая формы кривых плавления образцов 2а и 2б, можно сказать, что скорость совершенствования кристаллитов в случае 2б такова, что за время измерения отдельного значения



Температурная зависимость разности общей теплоемкости закристаллизованного и аморфизированного неопрена W:

а — измеренная для образцов 1 (1); 2а (2); 2б (3) и 3 (4) с различной скоростью кристаллизации; б — вычисленная из кривых нагревания для образцов с различными скоростями шартирования: 1 — образец 3, 3 град/мин; 2—4 — образец 2б; скорость нагревания 3,5 (2); 0,6 (3); 0,05 (4) град/мин

теплоемкости большая часть кристаллитов, плавящихся при этой температуре, успевает переместиться в сторону более высоких температур плавления, т. е. усовершенствование происходит быстрее, чем измерение отдельного значения теплоемкости. Измеренная кривая плавления отражает уже прошедший процесс перестройки. Кривая 4 на рисунке, а, по-видимому, отражает тот случай, когда скорость усовершенствования близка к скорости измерения, но несколько меньше последней, и полученная кривая плавления фиксирует процесс перестройки.

Для подтверждения этих соображений в том же адиабатическом калориметре были сняты кривые нагревания ($T = T(t)$) образца 2б с $T_{kp} = 0^\circ$ с различными скоростями нагрева (0,05; 0,6 и 3,5 град/мин) и образца 3 со скоростью 3 град/мин. Из кривых нагревания были вычислены значения теплоемкости в зависимости от температуры. Соответствующие результаты приведены на рисунке, б. Кривая плавления для пластифицированного образца при скорости 3 град/мин перестает быть «двугорбой», и максимальные значения теплоемкости, как и в случае образца 2а на рисунке, а, смешены в начало интервала плавления. За 15 мин., в течение которых происходило нагревание, перестройка структуры происходит не успевает, и кривая плавления отражает первоначальное распределение кристаллитов, образовавшихся при изотермической кристаллизации. Смещение всей кривой плавления по шкале температур указывает на перегрев кристаллитов, возникающий при таких сравнительно невысоких скоростях нагрева. Мы хотим обратить особое внимание на то, что, хотя мак-

сумм первоначального распределения приходится на кристаллиты с низкой температурой плавления, все же само распределение очень широкое, т. е. в процессе изотермической кристаллизации при достаточно сильном переохлаждении (порядка 30°) возникают высокотемпературные формы кристаллитов, количество которых тем меньше, чем выше их температура плавления. В работе [1] отмечается, что для полимеров с низким процентом кристалличности и при холодной изотермической кристаллизации возможна перестройка и усовершенствование кристаллитов в процессе самой кристаллизации. Как будет подробнее обсуждено ниже, это обстоятельство, с нашей точки зрения, и вызывает тот удивительный факт, что столь медленно кристаллизующийся полимер способен достаточно быстро реорганизовываться при повышении температуры. Аналогичные результаты были получены для образца 2, б, закристаллизованного при $T_{\text{кр}} = 0^\circ$. С увеличением скорости нагрева форма кривой плавления меняется, переходя от «одногорбой», с «горбом» при высоких температурах к «двугорбой» типа пластифицированного образца при дискретном измерении. В области скоростей, дающих «двугорбую» кривую, можно проследить, как с увеличением скорости нагрева происходит перераспределение площади высокотемпературного и низкотемпературного горбов. Дальнейшее увеличение скорости до 6 град/мин дает одногорбую кривую с горбом в начале интервала плавления, но перегрев кристаллитов оказывается настолько сильным, что мешает интерпретации этой кривой.

Максимальная температура плавления ($T_{\text{макс}} = 37^\circ$) в опыте со скоростью нагрева 0,05 град/мин совпадает с $T_{\text{макс}}$, полученной при дискретном измерении теплоемкости через интервал температур в $1,2^\circ$. Дальнейшее увеличение скорости нагрева приводит вначале к понижению $T_{\text{макс}}$ на 2° ($v = 0,6$ град/мин), а затем вновь к ее повышению до 37° ($v = 3,5$ град/мин). Понижение $T_{\text{макс}}$ и одновременное с этим увеличение площади низкотемпературного горба за счет высокотемпературного является результатом уменьшения роли реорганизации при увеличении скорости нагрева и подтверждает сделанное ранее предположение о том, что кривая плавления вида 2 рисунка, а характеризует первоначально возникшее распределение при изотермической кристаллизации. Повышение скорости нагрева до 3,5 град/мин еще более уменьшает площадь высокотемпературного горба, однако $T_{\text{макс}}$ при этом вновь повышается. Для скорости нагрева 6 град/мин $T_{\text{макс}} = 39^\circ$. Повышение $T_{\text{макс}}$ с увеличением скорости, а также запаздывание плавления во времени, наблюдаемое в начальный момент плавления (рисунок, б) свидетельствует о замедленности процесса плавления и, как следствие этого, о способности кристаллитов полихлорпрена к перегревам. Замедленность плавления обнаруживается также и при дискретных измерениях теплоемкости, где из временной зависимости температурного хода термометра сопротивления после однократного акта нагрева можно заключить, что время, в течение которого образец в равновесных условиях поглощает поданную порцию тепла, колеблется от 20 до 40 мин. в зависимости от начальной температуры.

Из измерений теплоемкости образцов, закристаллизованных при комнатной температуре, следует, что максимальная температура плавления исследованного неошпrena W не ниже 46° . Максимальная температура плавления этого же образца, но закристаллизованного при 0° , колеблется в наших опытах с дискретным измерением теплоемкости от 35 до 39° в зависимости от температурного инкремента, через который проведены измерения. Мы варьировали ΔT от 9 до $0,5^\circ$, при этом при изменении ΔT от 9 до 3° $T_{\text{макс}}$ не изменялась и была равна 35° , и лишь при дальнейшем уменьшении ΔT от 3 до $0,5^\circ$ происходит повышение $T_{\text{макс}}$ от 35 до 39° . Время измерения отдельного значения теплоемкости может рассматриваться как время отжига при данной температуре. Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что отжиг смещает $T_{\text{макс}}$ только тогда, когда он проводится вблизи (из наших данных меньше, чем в 3°) $T_{\text{макс}}$. Спе-

циально проведенный отжиг при $T = 22^\circ$ в течение 720 час. не привел к повышению T_{\max} . Ни в одном из наших опытов с образцом 2б ($T_{kp} = 0^\circ$) T_{\max} не достигает своего максимального значения 46° , в то время как форма кривой плавления успевает измениться за счет рекристаллизации во всех опытах, начиная с $\Delta T = 0,5$ и кончая $\Delta T = 9^\circ$. Таким образом, видно, что смещение максимальной температуры плавления происходит медленно и лишь в том случае, когда образец подвергается отжигу в самом конце интервала плавления, в то время как форма кривой плавления меняется быстро и зависит от скорости нагрева во всем интервале плавления. Причина этого, как нам кажется, состоит в том, что реорганизация внутри первоначально существующего распределения идет на готовых зародышах. Такая реорганизация происходит быстро и, сильно меняя форму кривой плавления, не приводит к сдвигу T_{\max} . Реорганизация, повышающая T_{\max} , сопряжена с дополнительным зародышеобразованием и по своим временным характеристикам должна быть ближе к процессу первичной кристаллизации.

Выходы

1. Показано, что при холодной изотермической кристаллизации неопрена W возникают кристаллиты с широким спектром температур плавления. Максимум распределения этих кристаллитов расположен в низкотемпературной области интервала плавления. С повышением температуры внутри всего интервала плавления осуществляется рекристаллизация, быстро изменяющая форму кривой распределения кристаллитов, смешая максимум распределения в конец интервала плавления.
2. Смещение максимальной температуры плавления не зависит от рекристаллизации во всем интервале плавления, а определяется лишь ее завершающим этапом в непосредственной близости к T_{\max} . Повышение T_{\max} при рекристаллизации происходит существенно медленнее, чем изменение формы распределения.
3. Обнаружено, что кристаллиты неопрена W легко перегреваются.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
17 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Wunderlich, J. Chem. Phys., 29, 1395, 1958.

УДК 541.64:678-13:678.74

СИНТЕЗ СИЛЬНООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И β -(N, N-диэтиламино)- ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА С БУТИЛКАУЧУКОМ

Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Ф. В. Мамедов,
А. М. Шахмалиев

Ранее [1] нами были изложены результаты привитой сополимеризации стирола и β -(N,N-диэтиламино)этилметакрилата (ДЭМА) к бутилкаучукку (БК). На основе привитых сополимеров были получены и описаны полиамфолиты.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию сильноосновных анионитов на основе вышеуказанного привитого сополимера общей формулы