

УДК 541.64 : 678.763 : 542.65

**О РЕОРГАНИЗАЦИИ КРИСТАЛЛИТОВ ПОЛИХЛОРОПРЕНА  
В РЕЗУЛЬТАТЕ ОТЖИГА В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ  
ПЛАВЛЕНИЯ**

*И. В. Сочава, Г. И. Церетели*

В данной работе сделана попытка выяснить, какие процессы протекают в неравновесных кристаллитах полихлоропренового каучука при длительном выдерживании последних при постоянной температуре внутри всего интервала плавления. Аналогичная задача ставилась для монокристаллов полиэтилена [1—3], а так же для блочного полиэтилена [4]. К сожалению, до сих пор существует еще много невыясненных деталей механизма отжига. Интересные результаты для быстро кристаллизующегося полихлоропрена, близко примыкающие к поставленной нами задаче, получены в работе [5]. Все перечисленные выше исследования были проделаны методом ДТА. Наши результаты получены калориметрическим методом. Теплоемкость измеряли в адиабатическом вакуумном калориметре методом дискретной подачи тепла. Совпадение результатов для образцов с одинаковой термической предысторией было не хуже, чем 1—1,5%.

Известно, что теплоемкость кристаллических полимеров в интервале плавления не может служить физической характеристикой состояния полимера, поскольку само состояние в этом интервале не является равновесным и сильно зависит от условий проведения опыта. Тем не менее, если изменения условий опыта строго контролируются, то соответствующие изменения в теплоемкости воспроизводимы с достаточной степенью точности и могут дать ценную информацию об изменениях состояния кристаллитов в зависимости от времени и от температуры.

В калориметрических измерениях в температурном интервале плавления представляет интерес разность теплоемкости закристаллизованного и аморфизованного полимера, поскольку именно ею определяется теплота плавления кристаллитов. Температурная зависимость этой разности (кривая плавления) может рассматриваться как кривая распределения кристаллитов, переходящих в расплав, по степени совершенства (температурам плавления [6]). Ось  $\Delta C_p$  — ось количества, ось  $T$  — ось качества. Изменение  $\Delta C_p$  при определенной температуре  $T$  характеризует перераспределение кристаллитов с температурой плавления  $T$ .

Объектом наших исследований был медленно кристаллизующийся полихлоропреновый каучук (ПХ) — неопрен W — в сухом и пластифицированном состояниях. Пластификатором служил толуол, содержание пластификатора — 25% от веса полимера. Образцы кристаллизовали изотермически при 0°. В сухом образце кристаллизация завершалась за 72 часа, в набухшем — за 720 час. Пластификатор сильно повышает подвижность цепей, меняя тем самым способность к кристаллизации, рекристаллизации и отжигу.

В работе [7] мы показали, что кристаллиты полихлоропрена в сухом образце успевают в основном рекристаллизоваться за время измерения теп-

лоемкости. Наблюдаемая экспериментально кривая плавления имеет резко асимметричную форму с максимумом теплоемкости в конце интервала плавления. Пластификатор меняет скорости вторичных процессов — рекристаллизации и отжига. Это приводит к тому, что за время измерения теплоемкости существенная часть первоначальных кристаллитов в пластифицированном образце плавится, не успевая рекристаллизоваться. Кривая плавления пластифицированного образца имеет двухгорбую форму (рис. 1, кривая 1). Измерение теплоемкости в режиме непрерывного нагрева при больших скоростях приводит к исчезновению высокотемпературного горба [7]. В данной работе, напротив, между отдельными измерениями теплоемкости были произведены остановки, во время которых температура образца поддерживалась постоянной. Увеличение времени должно было способствовать завершению перестроек, и кривая плавления пластифицированного ПХ так же, как и сухого, должна была иметь один максимум в конце интервала плавления.

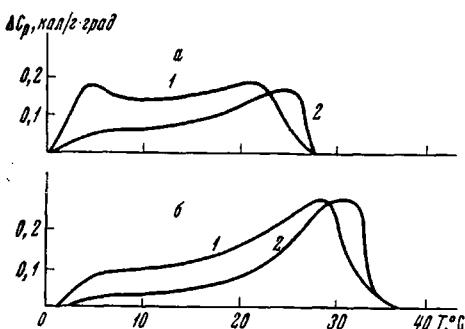


Рис. 1. Температурная зависимость разности теплоемкостей кристаллического и аморфного полихлоропрена в интервале плавления, измеренная без отжига (1) и с 5-часовым отжигом через 1° (2); а — пластифицированный; б — сухой образец

ние времени должно было способствовать завершению перестроек, и кривая плавления пластифицированного ПХ так же, как и сухого, должна была иметь один максимум в конце интервала плавления.

## Результаты

**Пластифицированный образец.** Температурная зависимость теплоемкости в интервале плавления была измерена двумя способами. Кривая 1 на рис. 1 соответствует таким измерениям, когда временные интервалы между отдельными значениями теплоемкости определяются только временем установления теплового равновесия после очередного нагревания. Для пластифицированного образца это время колебалось от 90 до 60 мин. в зависимости от температуры, уменьшаясь с повышением температуры. (Заметим, что установление теплового равновесия в аморфизированном образце происходит за 10 мин.) Кривая 2 на рис. 1 соответствует таким измерениям, когда после достижения теплового равновесия при измерении в одной температурной точке и перед началом измерения в следующей проходит 5 час. В течение этого времени температура образца поддерживается постоянной с точностью  $0,05^\circ$ . Как мы и предполагали, отжиг привел к исчезновению низкотемпературного максимума, и кривая плавления стала подобной кривым плавления большинства быстро кристаллизующихся полимеров. Как в случае кривой 1, так и в случае кривой 2, время, в течение которого производится измерение отдельного значения теплоемкости, одно и то же, поэтому искажения, могущие быть во время измерения за счет рекристаллизации в процессе нагрева, должны быть одинаковыми. Меньшие значения теплоемкости, полученные в результате измерений с отжигом, свидетельствуют о том, что уже к моменту начала измерения в случае кривой 2 в интервале температур, непосредственно прилегающем к температуре отжига, с кристаллитами произошли изменения, в результате которых в плавлении приняло участие меньшее число кристаллитов, чем в случае измерений типа кривой 1. Мы варьировали время отжига от 2 до 10 час. и обнаружили, что понижение теплоемкости нелинейно со временем и стремится к насыщению.

Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что в результате последовательного отжига в течение 5 час. увеличилось количество кристаллитов с высокой

(выше 23°) температурой плавления. Однако не появилось кристаллитов с температурой плавления более высокой, чем  $T_{\max}$  (кривая 1). Общая же теплота плавления, вычисленная из площади  $\Delta C_p - T$ , в случае измерений с отжигом оказалась существенно ниже (2,25 кал/г), чем в измерени-

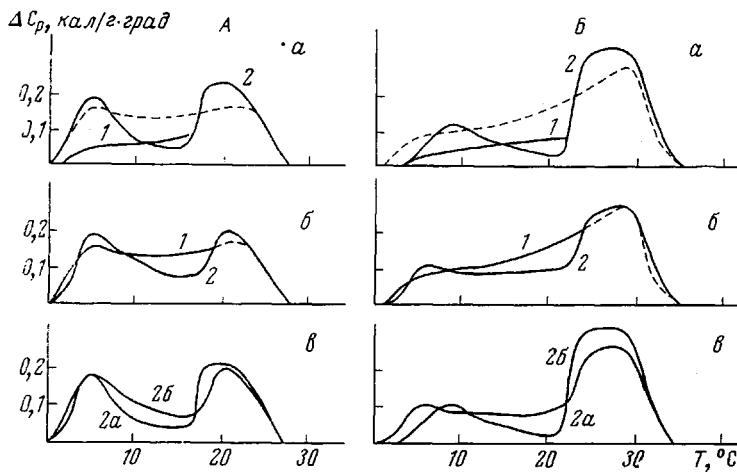


Рис. 2. Температурная зависимость разности теплоемкостей кристаллического и аморфного полихлоропрена, рекристаллизованного после частичного расплава при 0°:

а: 1 — теплоемкость, измеренная непосредственно после 5 час. отжига первично закристаллизованного полихлоропрена; 2 — теплоемкость, измеренная без отжига после рекристаллизации частичного расплава, образованного измерениями с отжигом; б: 1 — теплоемкость, измеренная без отжига первично закристаллизованного полихлоропрена; 2 — теплоемкость, измеренная без отжига после рекристаллизации частичного расплава, образованного при измерении без отжига; в: сравнение кривых 2а и 2б. А — пластифицированный, Б — сухой образец

ях без отжига (3,60 кал/г). Это обстоятельство, с нашей точки зрения, заслуживает внимания, и мы попытались выяснить его причину. С этой целью были проведены два опыта, которые позволили оценить как количество более совершенных кристаллитов, так и то количество кристаллитов, которое в результате отжига перешло в расплав. Образец прогревался до 50° и изотермически кристаллизовался в течение 720 час. при 0°. В процессе измерения теплоемкости осуществлялось частичное плавление образца до 17°. В одном случае теплоемкость измеряли с отжигом в течение 5 час., в другом — без него (кривые 1 на рис. 2, а и б соответственно). Обработанные таким образом образцы вновь помещали в термостат с  $T = 0^\circ$  и перекристаллизовывали в течение 720 час. После этого во всем температурном интервале плавления измеряли их теплоемкость. Кривая 2 на рис. 2, а изображает температурную зависимость теплоемкости рекристаллизованного образца, частично проплавленного с отжигом; кривая 2 на рис. 2, б — проплавленного без отжига. Для сравнения на рис. 2, а и б пунктиром показана температурная зависимость теплоемкости исходного образца, полученная без всякой термообработки, прямым измерением его теплоемкости во всем интервале плавления. Полученные из этих опытов результаты кратко сводятся к следующему. После перекристаллизации частично расплавленного до 17° образца в обоих случаях форма кривой температурной зависимости теплоемкости не восстанавливается, принимая все более отчетливый двугорбый характер. Принимая во внимание полученные нами ранее результаты [7], можно сказать, что нерасплавленные кристаллиты препятствуют перераспределению рекристаллизованных кристаллитов при нагревании. Таким образом, кривые 2 на рис. 2, а и б до 17° отражают распределение кристаллитов, возникающее после изотермической рекристаллизации частичного расплава. Вычисленные с помощью трех кривых (пунктирной и кривой 2 из рис. 2, а и б) теплоты плавления

оказались: 3,60, 3,30 и 3,32 кал/г, соответственно, т. е. кристалличность в результате термообработки понижается на  $\sim 10\%$ . В результате рекристаллизации теплота плавления кристаллитов с температурой плавления, большей  $17^\circ$ , для неотожженного образца не меняется (1,41 кал/г), а для кристаллитов с  $T_{пл}$ , меньшей  $17^\circ$ , понижается с 2,19 до 1,91 кал/г. Так как количество высокотемпературных кристаллитов в результате рекристаллизации не изменяется, понижение общего процента кристалличности целиком определяется более низкой способностью частичного расплава к повторной кристаллизации. Снижение кристаллизационной способности связано, по-видимому, с присутствием в частичном расплаве более совершенных кристаллитов, которые играют роль сшивок, препятствующих кристаллизации.

Систематический отжиг приводит к увеличению теплоты плавления выше  $17^\circ$  с 1,41 до 1,72 кал/г, т. е. повышает количество высокотемпературных кристаллитов на 20%. Одновременно с этим, ниже  $17^\circ$  ровно на столько же уменьшается теплота плавления рекристаллизованных кристаллитов по сравнению с теплотой плавления кристаллитов, рекристаллизованных без отжига (1,58 и 1,91 кал/г, соответственно). В результате такого перераспределения общий процент кристалличности при частичной рекристаллизации в условиях отжига остается таким же, как и без него. Возросшее в результате отжига число сшивок, по-видимому, недостаточно велико, чтобы снизить способность пластифицированного образца к рекристаллизации.

Итак, в результате отжига происходит некоторое увеличение числа совершенных кристаллитов. Однако это увеличение недостаточно для того, чтобы объяснить сильно заниженные значения теплоемкости (кривая 1 на рис. 2, а), полученные непосредственно после отжига в интервале температур  $0—17^\circ$ . С другой стороны, принимая теплоту плавления рекристаллизованного расплава за меру количества кристаллитов, перешедших в расплав, можно сказать, что в опытах с отжигом в расплаве оказывается значительно большее число кристаллитов, чем это следует из значений теплоемкости, полученных сразу после окончания отжига. Более того, мы можем сказать, что количество кристаллитов, перешедших в расплав при проведении отжига, меньше соответствующего количества без отжига только на ту часть, которая переместилась в результате отжига в область более высоких температур плавления, т. е. на 20%. В то же время по значениям теплоемкости, полученным непосредственно после отжига (кривая 1 на рис. 2, а), эта разница должна составлять 60%. Такой результат может быть получен только в том случае, когда часть кристаллитов успевает расплавиться в период отжига. Это означает, что разрушить кристаллит с температурой плавления  $T_1$  можно не только, достигнув температуры  $T = T_1$ , но и при более низкой температуре  $T_2 = T_1 - \Delta T$ , для этого только требуется длительное выдерживание образца при  $T = T_2$ . Как показали наши измерения, величина  $\Delta T$  не более  $2^\circ$ . Так как при увеличении времени отжига с 5 до 10 час. наблюдается дальнейшее понижение значений теплоемкости, можно сказать, что плавление кристаллитов при температуре отжига происходит очень медленно. Теплопоглощение, имеющее место при этом, порядка температурного дрейфа нуля калориметрической установки и поэтому не может быть зафиксировано непосредственно. Таким образом, в результате длительного отжига, кроме ожидаемого усовершенствования кристаллитов, имеет место очень медленное плавление, происходящее без повышения температуры образца. С этим плавлением и связано то обстоятельство, что при измерении температурной зависимости теплоемкости с отжигом вычисленная теплота плавления оказывается заниженной.

**Сухой образец.** Так же, как и в случае пластифицированного образца, теплота плавления сухого образца оказалась зависящей от способа измерения теплоемкости. При измерениях с отжигом в течение 5 час.

теплота плавления имеет пониженное значение (рис. 1) по сравнению со значением, получаемым из опыта с непрерывным измерением теплоемкости. Сухой образец был также подвергнут системе термообработки, подробно описанной для пластифицированного ПХ, которая позволила оценить как количество усовершенствовавшихся кристаллитов, так и количество кристаллитов, переходящих вследствие отжига в расплав. Полученные результаты приведены на рис. 2. Температура частичного расплава для случая сухого образца была  $21,6^\circ$ , температура кристаллизации и рекристаллизации  $-0^\circ$ , время — 72 часа. Измерения теплоемкости до  $21,6^\circ$  так же, как и в случае пластифицированного образца, производили двумя способами: с отжигом в течение 5 час. и без него. Время установления теплового равновесия после очередного нагревания кристаллического образца в этом случае изменялось от 60 до 30 мин., уменьшаясь с повышением температуры. (Установление теплового равновесия для аморфизированного образца происходило за 10 мин.) После перекристаллизации частичного расплавленного до  $21,6^\circ$  образца форма кривой плавления становится двугорбой.

Первый максимум теплоемкости отвечает плавлению кристаллитов, возникших после рекристаллизации. Во время измерения теплоемкости в этом интервале температур ( $0$ — $21,6^\circ$ ) вторичная рекристаллизация, по-видимому, не происходит или происходит весьма незначительно, часть кристаллитов, оставшаяся нерасплавленной, препятствует рекристаллизации. Определенная нами теплота плавления вторично рекристаллизованного частичного расплава с температурой, равной  $21,6^\circ$ , оказалась  $1,41 \text{ кал/г}$  (первичного  $1,50 \text{ кал/г}$ ). Второй максимум теплоемкости отвечает плавлению как основных кристаллитов, образовавшихся при первичной кристаллизации полного расплава, так и всех тех, которые в результате рекристаллизации в процессе измерения, отжига, вторичной рекристаллизации частичного расплава повысили свою температуру плавления до  $T > 21,6^\circ$ . В случае измерений с отжигом количество усовершенствовавшихся кристаллитов наибольшее. Так же, как и в опытах с пластифицированным образцом в результате перекристаллизации частично расплавленного образца, вне зависимости от того, с отжигом или без отжига он получен, кристалличность понижается на 10%. Сравнение теплоты плавления, полученной при измерении с отжигом до  $21,6^\circ$  (кривая 1, рис. 2, а), с теплотой плавления рекристаллизованных образцов, образовавшихся после этих измерений в этом же температурном интервале без отжига (кривая 2, рис. 2, б), равных  $0,85$  и  $1,08 \text{ кал/г}$  соответственно, также свидетельствует о том, что в результате отжига в расплаве оказывается больше кристаллитов, чем это следует из значений теплоемкости, полученных непосредственно после 5 час. отжига. Таким образом, опыты с сухим образцом также подтверждают сделанное нами предположение о возможности плавления кристаллитов при длительном выдерживании их около температуры плавления.

Фишером [6] были развиты представления о так называемом «граничном плавлении», которое накладывается в полимерах на плавление самих кристаллитов. Под граничным плавлением подразумевается увеличение толщины разупорядоченных слоев, разделяющих кристаллиты, с повышением температуры. Автором показано, что свободная энергия частично кристаллической системы достигает своего минимума тогда, когда под ее действием устанавливается средняя равновесная длина некристаллических цепных звеньев разупорядоченного слоя. Установление равновесной длины должно носить релаксационный характер и его проявление в эксперименте должно сильно зависеть от кинетики. Можно предположить, что разрушение кристаллитов, наблюдавшееся нами во время отжига при измерении теплоемкости, является следствием медленного установления равновесной длины разупорядоченных слоев.

## Выходы

1. Обнаружено, что теплоемкость полихлоропрена, измеренная после отжига, имеет пониженное значение по сравнению с теплоемкостью, измеренной без отжига образца. Показано, что пониженные значения теплоемкости обусловлены плавлением кристаллитов во время отжига при температуре, близкой к температуре плавления.

2. Отжиг, проводимый перед каждым измерением теплоемкости в температурном интервале плавления, приводит к исчезновению низкотемпературного максимума теплоемкости для пластифицированного полихлоропрена.

3. Кривая плавления рекристаллизованного частичного расплава отражает то распределение кристаллитов, которое возникает при изотермической рекристаллизации. Отжиг и рекристаллизация в интервале плавления приводят к увеличению количества более совершенных кристаллов.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
8 I 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Х. Дже́йл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968.
2. Н. Е. Bairg, R. Salovey, W. Huseby, Polymer, 8, 9, 1967.
3. L. Mandelkern, A. L. Allon, J. Polymer Sci., B4, 447, 1966.
4. E. W. Fischer, G. F. Schmidt, Angew. Chemie, 74, 551, 1962.
5. Б. Я. Тейтельbaum, Н. П. Аношина, Высокомолек. соед., 7, 978, 1965.
6. B. Wunderlich, Chem. Phys., 29, 1395, 1958.
7. И. В. Сочава, Г. И. Церетели, Высокомолек. соед., Б13, 155, 1971.
8. E. W. Fischer, Kolloid-Z und Z. für Polymer, 218, 97, 1967.

---

## THE REORGANIZATION OF POLYCHLOROPRENE CRYSTALLITES BY ANNEALING IN THE MELTING TEMPERATURE RANGE

I. V. Sochava, G. I. Tsereteli

### Summary

The reorganization of crystallites in polychloroprene rubber taking place after annealing in the melting range was studied calorimetrically. It was shown that both perfection and slow disaggregation of crystallites takes place. Disaggregation occurs during annealing in the temperature range 2° above the annealing temperature. As a result of this crystallites with a melting temperature 2° higher than the annealing temperature are found in the melt.

---