

УДК 541.64:532.78

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕКРИСТАЛИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ
СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО 1,4-*цис*-ПОЛИБУТАДИЕНА**

Ягфаров М. Ш.

Методом динамической калориметрии исследованы процессы, происходящие в температурном интервале между кристаллизацией и пиком плавления. На основе измерений степени кристалличности и энталпии кристаллизации показано, что в рассмотренной области происходит существенное изменение кристаллической фазы. Определены вклады в это изменение рекристаллизационных процессов и частичного плавления. Полученные данные позволяют объяснить значительный сдвиг $T_{\text{пл}}$ по отношению к $T_{\text{кр}}$. Показано, что причиной частичного плавления является выигрыш в энтропии. Найденные значения энталпии частичного плавления дают возможность оценить существующие теории о природе частичного плавления.

Исследованию процессов, происходящих при плавлении полимеров, посвящено значительное количество работ [1–3]. Однако практически отсутствуют работы, рассматривающие эти явления количественно. Между тем именно количественные данные требуются для изучения механизма плавления. Особенно существенно дифференцированное определение доли вклада каждого из процессов в общий механизм плавления.

Целью настоящей работы явилось количественное исследование процессов, происходящих в температурном интервале между кристаллизацией и основным пиком плавления, т. е. в области частичного плавления 1,4-*цис*-полибутадиена (ПБ).

Исследования проводили методом динамической калориметрии на приборе ДСК-2 «Перкин – Элмер» и установке «тепловой мост» [4]. Погрешность измерений не превышает 1,5%. В качестве объекта исследования выбран стереорегулярный бутиленовый каучук (ПБ) марки СКД, $M=211\,000$, содержащий 90% *цис*-1,4-звеньев.

На рис. 1 представлены калориметрические кривые плавления ПБ, предварительно закристаллизованного при различных изотермических температурах. Несмотря на большое различие в температурах кристаллизации (до 45°), плавление происходит в одинаковом интервале температур (–39–17°). Между тем известно, что $T_{\text{пл}}$ должна зависеть от $T_{\text{кр}}$. Отсутствие такой зависимости в рассмотренном случае свидетельствует о том, что при нагревании в температурной области между кристаллизацией и основным пиком плавления происходит существенное изменение кристаллической фазы. Это подтверждается и тем, что величины тепловых эффектов кристаллизации заметно различаются между собой, а тепловые эффекты плавления практически одинаковы (рис. 1, табл. 1). В температурном интервале пика плавления по существу плавятся уже энергетически близкие кристаллические образования.

Отметим, что сдвиг $T_{\text{пл}}$ по отношению к $T_{\text{кр}}$ нельзя отнести за счет повышения температуры в процессе кристаллизации. Как показано на рис. 1 отрезками прямых, это повышение составляет при низких $T_{\text{кр}}$ весьма незначительную часть сдвига $T_{\text{пл}}$.

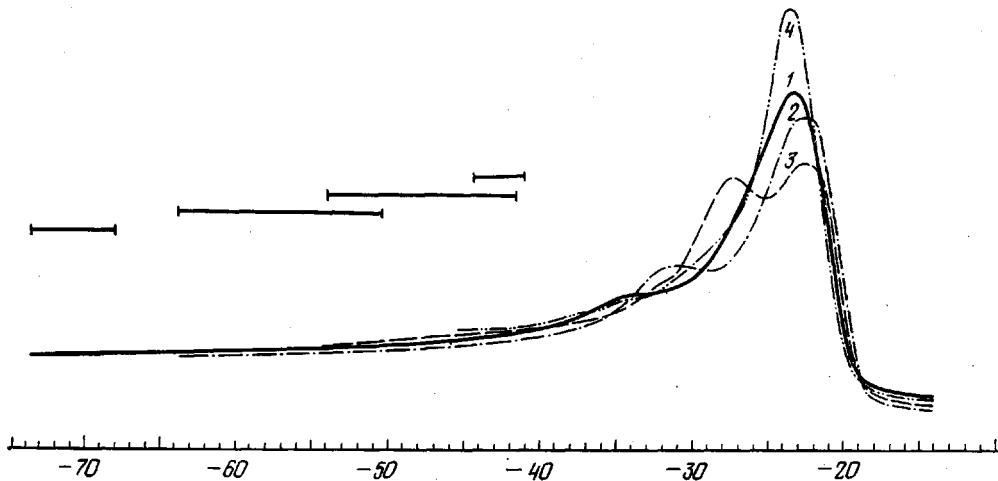


Рис. 1. Калориметрические кривые плавления ПБ, изотермически закристаллизованного при температурах -74° (1), -64° (2), -54° (3), -44° (4); тепловой эффект плавления $Q_{\text{пл}}$: 26,0 (1); 26,3 (2); 26,5 (3); 26,9 Дж/г (4) (при $T_{\text{кр}} = -84$ и -79° $Q_{\text{пл}}$ равен 26,0 и 26,2 Дж/г соответственно). Горизонтальными отрезками показан подъем температуры в образце во время кристаллизации

Изменение скорости нагревания приводит к изменению формы пика и температурного интервала плавления, при увеличении скорости нагревания заметно уменьшается $T_{\text{пл}}$. Причем сдвиг температуры пика плавления при полной рекристаллизации составляет 8° , что значительно меньше сдвига $T_{\text{пл}}$ по отношению к $T_{\text{кр}}$.

Сопоставление изложенных фактов приводит к выводу, что в температурной области между кристаллизацией и началом пика плавления, т. е. в области частичного плавления, происходят процессы, существенно влияющие на структуру кристаллической фазы. Как будет показано в дальнейшем, именно они должны быть одной из главных причин сдвига $T_{\text{пл}}$ в сторону повышения.

Отметим, что независимость начала пика плавления от $T_{\text{кр}}$ обнаружена также в работе [5] для линейного полиуретана на основе гексаметилендиизоцианата и диэтиленгликоля. К сожалению, это весьма интересное явление автором подробно не рассматривается.

На кривых теплоемкости и ДТА обычно наблюдается плавный постепенный переход от частичного плавления к основному пику, поэтому часто трудно найти границу между ними. Этим, по-видимому, объясняется значительное различие литературных данных относительно $T_{\text{пл}}$ стереорегулярного ПБ, отмеченное в работе [6]. Достаточно надежно начало $T_{\text{пл}}$ можно определить на основании появления небольшого пика на кривой при проведении нагревания скачками с выдержкой в течение некоторого времени при каждой температуре. При ступенчатом нагревании ПБ незначительный пик обнаруживается уже при -44° . Однако практически он начинает четко проявляться при -39° . Эта температура в данной работе принята за верхний предел температурного интервала частичного плавления.

Для выяснения влияния частичного плавления на общий механизм плавления необходимо прежде всего рассмотреть изменение фазового состава полимера в данной области и наличие в ней рекристаллизационных процессов.

В табл. 1 приведены данные о фазовом составе, полученные при изменении тепловых параметров изотермически закристаллизованных образ-

Таблица 1

Данные тепловых величин и фазового состава ПБ в температурной области частичного плавления

T, °C	Тепловой эффект кристаллизации, Дж/г	Скачок теплоемкости при расстекловывании, Дж/г·град	Степень кристалличности, %	Энталпия кристаллизации, Дж/г
-84	27,5	0,300	47	58
-79	27,9	0,304	46	60
-74	28,2	0,312	45	62
-64	28,6	0,322	44	65
-54	29,0	0,335	42	69
-44	29,2	0,360	38	77
-39	26,4	0,399	31	85

Таблица 2

Значения тепловых эффектов и энтропии частичного плавления и рекристаллизационных процессов в области частичного плавления

T, °C	Рекристаллизационные процессы			Частичное плавление				
	тепловой эффект		интегральный, Дж/г	ΔS · 10³, Дж/г·град	тепловой эффект		ΔH, Дж/г	ΔS · 10³, Дж/г·град
	дифференциальный, Дж/г·град	интегральный, Дж/г·град			дифференциальный, Дж/г·град	интегральный, Дж/г		
скорость нагревания, град/мин	5	10						
-79	0,037	0,037	1,10	0,193	0,0037	0,010	2,2	0,019
-74	0,062	0,062	1,40	0,314	0,0087	0,040	4,6	0,044
-64	0,122	0,125	2,30	0,538	0,0200	0,275	5,6	0,096
-54	0,150	0,152	3,68	0,684	0,0325	0,435	6,6	0,148
-44	0,17 *	0,17 *	5,3 *	0,764 *	0,0750	0,880	7,5	0,328
-39	0,19 *	0,19 *	6,3 *	0,801 *	0,1670	1,380	8,8	0,715

* Определено экстраполяцией.

цов. Степень кристалличности определяли по способу [7] *. Из таблицы видно, что при повышении температуры кристаллизации величина скачка теплоемкости при расстекловывании существенно растет, т. е. количество аморфной фазы увеличивается. Степень кристалличности уменьшается на 16 %. Значительно увеличивается энталпия кристаллизации, что свидетельствует о повышении упорядоченности кристаллической структуры. Таким образом, при повышении T_{kp} исчезают более дефектные области в кристаллической структуре, за счет их увеличивается аморфная фаза.

На рис. 2 даны изменения энтропии, обусловленные изменением фазового состава при возрастании температуры кристаллизации по сравнению с $T_{kp} = -84^\circ$. Энтропию кристаллизации определяли на основе тепловых эффектов кристаллизации. Изменение энтропии аморфной фазы рассчитывали, исходя из величины скачка теплоемкости при расстекловывании и роста теплоемкости при повышении температуры.

* Необходимо иметь в виду, что определяемая в методе [7] степень кристалличности представляет собой всю массу кристаллических образований во всем их многообразии. Поэтому энталпия фазового превращения, полученная делением теплового эффекта на эту массу, является величиной, зависящей от дефектности кристаллической структуры. В предельном случае при отсутствии дефектности она равняется энталпии фазового превращения идеального кристалла.

Как видно из приведенных кривых, энтропия образца возрастает с температурой как за счет увеличения количества аморфной фазы, так и за счет уменьшения величины энтропии кристаллизации. Пунктирная линия показывает выигрыш в энтропии при частичном плавлении по сравнению с выигрышем в уменьшении энергии, если бы эта масса осталась в кристаллическом состоянии (уменьшение энергии рассчитано в энтропийных единицах). Из приведенных данных видно, что процесс частичного плавления вызывается выигрышем в энтропии. Величина этого выигрыша с температурой растет, обуславливая тем самым увеличение массы кристаллической фазы, подвергающейся частичному плавлению.

Для выяснения наличия рекристаллизационных процессов в области частичного плавления мы использовали методику сопоставления изменения энталпии вещества при нагревании до некоторой температуры и при вторичном нагревании после повторной кристаллизации расплавившейся части. Рекристаллизационные явления происходят при первом нагревании. Они сопровождаются выделением тепла, следовательно, уменьшением энергии и являются необратимыми. В связи с этим при наличии рекристаллизации или реорганизации в области частичного плавления значение теплоемкости при втором нагревании будет больше.

Эксперимент показывает наличие существенной разности между кривыми теплоемкости двух нагревов. Это обстоятельство свидетельствует о том, что в рассматриваемой области происходит не просто частичное плавление, но одновременно и усовершенствование кристаллической структуры, т. е. рекристаллизационные явления. Из разностей теплоемкостей можно определить величину теплового эффекта рекристаллизационных процессов и характер изменения его в зависимости от температуры.

В табл. 2 приведены данные тепловых эффектов, изменение энталпии и энтропии частичного плавления и рекристаллизационных процессов. При расчете теплот частичного плавления использовали зависимость от T_{kp} количества аморфной фазы, определяемого по скачку теплоемкости при расстекловывании. Измерение теплот рекристаллизационных явлений проводили при двух скоростях нагревания: 5 и 10 град/мин. Из таблицы видно, что при изменении скорости нагревания в 2 раза величина тепловых эффектов практически не меняется. Дальнейшее уменьшение скорости нагревания также не приводит к изменению калориметрической

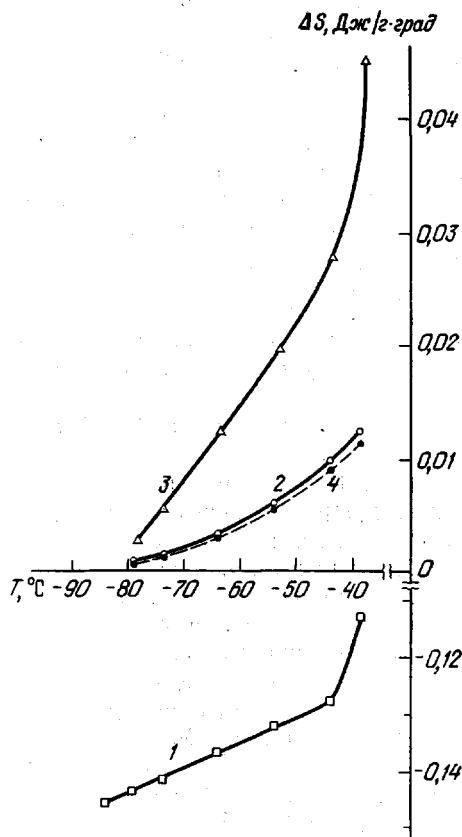


Рис. 2. Изменение энтропии при изотермической кристаллизации ПБ по сравнению с энтропией образца, закристаллизованного при -84°C :

1 — энтропия кристаллизации; 2 — разность уровней энтропии аморфных фаз; 3 — суммарная разность уровней энтропии кристаллических и аморфных фаз; 4 — величина выигрыша в энтропии в результате частичного плавления по сравнению с выигрышем в уменьшении энергии при условии, что та же самая масса осталась в кристаллическом состоянии

кривой. Между тем при тех же скоростях нагревания происходит существенное изменение пика плавления. Это указывает на то, что в области частичного плавления рекристаллизационные процессы идут значительно более быстро, следовательно, они успевают завершиться в ходе нагревания. Однако по мере удаления от оптимальной температуры кристаллизации скорость рекристаллизации постепенно уменьшается. При некоторой температуре она становится равной скорости нагревания. Выше этой температуры скорость рекристаллизации меньше скорости нагревания, поэтому образующийся расплав уже не успевает закристаллизоваться и появляется пик плавления. Таким образом, температура плавления практически не должна зависеть от температуры кристаллизации в области предплавления. Это дает объяснение экспериментальным данным, приведенным в начале статьи. Однако температура появления пика плавления зависит от скорости нагревания. Определение этой температуры в изотермических условиях путем скачкообразного повышения температуры исключает влияние скорости нагревания и позволяет рассматривать ее как параметр полимера.

К рекристаллизационным процессам в полимерах обычно относят два процесса: рекристаллизацию и реорганизацию [2]. Причем реорганизация представляет собой значительно более быстрый процесс. Поэтому определяющим фактором для температуры начала пика плавления является рекристаллизация.

Приведенные в табл. 1 и 2 экспериментальные данные позволяют вычислить энталпию частичного плавления для всех рассматриваемых температур. Полученные результаты (табл. 2) представляют существенный интерес. Прежде всего это касается порядка величины энталпии частичного плавления. Она составляет всего 5–10% от энталпии кристаллизации. Как известно, в литературе существует два предположения относительно природы частичного плавления. Согласно первому, частичное плавление объясняют плавлением более мелких кристаллитов [1]. Согласно второму, частичное плавление – это уменьшение толщины дефектного слоя на поверхности кристаллитов, т. е. поверхностное плавление [2]. Полученные нами данные хорошо согласуются со вторым предположением и трудно поддаются объяснению с точки зрения первого. Действительно, при плавлении мелких кристаллитов величина энталпии по существу должна иметь такой же порядок, как и при плавлении более крупных, а не меньший в 10 и более раз. При поверхностном плавлении изменения происходят в дефектной области, следовательно, энталпия частичного плавления должна быть значительно меньше общей энталпии плавления кристаллической фазы. Именно такое соотношение наблюдается в приведенных экспериментальных данных.

Энталпия частичного плавления при повышении температуры не остается постоянной, а постепенно возрастает. Это позволяет сделать определенное заключение относительно распределения дефектных областей кристаллической фазы по степени дефектности. На рис. 3 приведена кривая распределения масс с различной энталпии плавления в кристаллической фазе. Она, очевидно, передает и физическую картину плотности структуры на поверхности кристаллитов.

Количество вещества, подвергающееся частичному плавлению, закономерно увеличивается с повышением температуры, причем при каждой температуре плавится лишь некоторая масса кристаллической фазы, а именно только та масса, энталпия плавления которой не превышает определенную величину. Опыт показывает, что увеличение времени выдержки не приводит к изменению количества расплавившейся части. Поскольку энталпия плавления дефектных областей, прежде всего поверхностных слоев, намного меньше энталпии плавления основной массы кристаллитов (табл. 2), то частичное плавление существенно увеличивает общую энталпию кристаллической фазы. В рекристаллизационных

явлениях в области предплавления наблюдается аналогичная картина. Реорганизации подвергается естественно дефектная часть кристаллической структуры. Приведенные экспериментальные факты показывают наличие определенной зависимости между температурой и степенью дефектности, которая способна рекристаллизоваться при данной температуре. Конкретное выражение этой зависимости определяется, очевидно, физико-химическими свойствами рассматриваемого полимера. Судя по величине изменения степени кристалличности, наиболее дефектные части кристаллитов, подвергающиеся изменениям уже в области предплавления, зани-

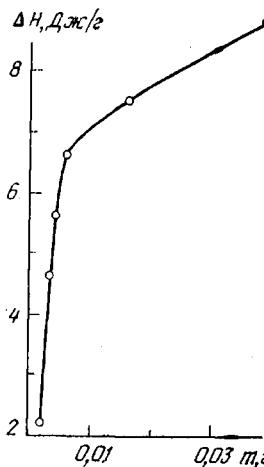


Рис. 3

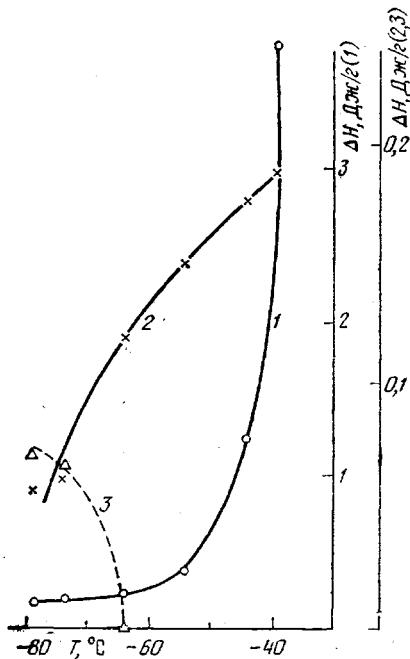


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость между энталпийей частичного плавления и массой расплавившейся части в температурной области частичного плавления ($-84 - -39^\circ$).

Рис. 4. Увеличение энталпии кристаллизации в области частичного плавления, обусловленное частичным плавлением (1), рекристаллизацией (2) и вторичной кристаллизацией (3)

мают значительный объем. Наряду с этим из изложенного экспериментального материала вытекает, что часть кристаллической фазы в области предплавления изменениям не подвергается.

На рис. 4 представлены вклады частичного плавления и рекристаллизации в повышение общей энталпии кристаллической фазы. Из рисунка видно, что интенсивность обоих процессов с повышением температуры возрастает. Причем большую долю в повышение энталпии кристаллической фазы вносит частичное плавление. При низких температурах в интервале от -79 до -63° суммарное повышение энталпии, вызванное частичным плавлением и рекристаллизацией, меньше общего повышения энталпии плавления кристаллической фазы. Это свидетельствует о наличии еще других факторов, влияющих на энталпию. По-видимому, таким фактором является прежде всего вторичная кристаллизация. При высоких температурах ($-44, -39^\circ$), наоборот, сумма вкладов частичного плавления и рекристаллизации несколько больше общего повышения энталпии кристаллической фазы. Возможно, на эти температуры в некоторой степени распространяется уже температурный интервал основного

плавления. Однако более вероятной причиной является, по-видимому, взаимное накладывание частичного плавления и реорганизации, которое при экстраполяции не может быть учтено (табл. 2).

Полученные результаты наглядно показывают, что кристаллическая фаза при нагревании в области частичного плавления претерпевает весьма существенные изменения. Энталпия плавления увеличивается на 54% по сравнению с первоначальной величиной. Значительным изменениям подвергаются поверхности кристаллитов, в них уменьшаются дефектные области. Существенно возрастает количество аморфной фазы, что сопровождается увеличением энтропии, следовательно, система приходит в более равновесное состояние. Все эти факторы действуют в одном направлении — в направлении повышения температуры плавления. Причем, как показывают приведенные данные, интенсивность действия их быстро возрастает с температурой. Это обстоятельство действует в сторону выравнивания температур плавления образцов, закристаллизованных при различных температурах. В частности, в рассматриваемом нами полимере $T_{\text{пл}}$ практически не меняется при изменении $T_{\text{ср}}$ на 45°.

Институт органической
и физической химии
им. А. Е. Арбузова

Поступила в редакцию
4 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Пахман, Химия и технол. полимеров, 1966, № 5, 3.
2. E. W. Fischer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 458, 1969.
3. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976.
4. М. Ш. Ягфаров, Авт. свид. № 190624, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 2, 103.
5. И. В. Сочава, Физика твердого тела, 15, 1559, 1973.
6. А. Я. Малкин, В. Г. Куличихин, Сб. Успехи физики и химии полимеров, «Химия», 1970, стр. 45.
7. М. Ш. Ягфаров, Высокомолек. соед., AII, 1195, 1969.
8. И. В. Сочава, Г. И. Церетели, О. И. Смирнова, Физика твердого тела, 14, 553, 1972.
9. И. В. Сочава, О. И. Смирнова, Физика твердого тела, 15, 3003, 1973.
10. R. Hosemann, J. Laboda-Cačkovič, H. Cačkovič, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1973, N 42, 563.

THE STUDY OF THE RECRYSTALLIZATION PROCESSES IN THE TEMPERATURE REGION OF PARTIAL MELTING OF THE STEREOREGULAR 1,4-cis-POLYBUTADIENE

Yagfarov M. Sh.

Summary

The processes that take place in the temperature range between crystallization and the maximum of melting are investigated using the method of dynamical calorimetry. It is shown on the basis of measurements of crystallinity degree and crystallization enthalpy that in the region considered there is a sufficient variation in the crystalline phase. The contributions of recrystallization processes and partial melting into this variation are determined. The data obtained allow to explain a considerable shift of T_{melt} as compared to T_{cr} . It is shown that the profit in entropy may be a cause of partial melting. The values of partial melting enthalpy obtained give a possibility to estimate the present theories about the nature of partial melting.