

УДК 541.64:532.78

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ПЛАВЛЕНИЕ НАПОЛНЕННОГО
1,4-*цис*-ПОЛИБУТАДИЕНА**

Северина Н. Л., Бухина М. Ф.

Исследовано влияние технического углерода на параметры кристаллизации и плавления невулканизованных образцов и вулканизатов на основе синтетического дивинильного каучука. При введении наполнителя температура плавления не изменяется; индукционный период и скорость кристаллизации на конечных стадиях уменьшаются, но суммарный эффект может быть различным в зависимости от скорости кристаллизации системы и специфики эксперимента. Влияние наполнителя на кристаллизацию в деформированных системах эквивалентно действию напряжения.

Введение наполнителя — один из наиболее распространенных методов улучшения свойств полимера. Результаты исследования кристаллизации и плавления наполненных полимеров обобщены в ряде работ [1—3]. Однако кристаллизация наполненных эластомеров изучена значительно меньше и результаты носят противоречивый характер [4—6]. Практически отсутствуют данные по влиянию наполнения на параметры плавления эластомеров.

Ранее на примере силоксанового каучука СКТФВ [7] было показано, что, как и для других полимеров, влияние наполнения определяется тремя эффектами: зародышеобразующим действием частиц наполнителя; затруднением трехмерного роста кристаллов у зародышеобразующей поверхности и изменением скорости роста кристаллов в наполненных эластомерах. Первый эффект всегда уменьшает индукционный период τ_0 и тем самым ускоряет кристаллизацию. Второй эффект приводит к уменьшению параметра n в уравнении Колмогорова — Аврами [4] и, как и третий эффект, способствует снижению скорости роста поликристаллов. Было также показано, что введение аэросила 300 в силоксановый каучук [7] не изменяет параметров его плавления.

С целью выявления общности этих закономерностей исследовали влияние технического углерода на параметры кристаллизации и плавления эластомера другого типа — каучука СКД.

Объектами исследования служили невулканизованные и вулканизованные образцы на основе синтетического дивинильного каучука (СКД). Дозировку наполнителя w изменяли от 0 до 60 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Кроме полимера и наполнителя, образцы содержали 3 вес. ч. окиси цинка, 1 вес. ч. стеариновой кислоты, а также 3 вес. ч. тетраметилтиурамдисульфida (первая группа) или 3 вес. ч. серы, 1 вес. ч. сантокюра (вторая группа).

Образцы обеих групп готовили смешением на вальцах в течение 10 мин. Вулканизаты получали прессованием при 143° в течение 40 мин.

Кинетику изотермической кристаллизации и плавления образцов в недеформированном состоянии исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе ДСК-2 (фирма «Перкин — Элмер») в азотно-гелиевой среде, ДТА [8] и дилатометрии [9]. Вес образцов колебался от 0,01 до 0,016 г (ДСК), от 0,01 до 0,1 г (ДТА) и от 15 до 24 г (дилатометрия). Его подбирали во всех случаях таким образом, чтобы содержание каучука в образцах оставалось постоянным. При использовании метода ДСК образец помещали в ячейку калориметра и охлаждали со скоростью 320 град/мин до требуемой температуры кристаллизации T . Изменение потока тепла Q при изотермической кристаллизации приводит к появлению на термограммах экзотермического пика (рис. 1, а). Степень завершенности C_t теплово-

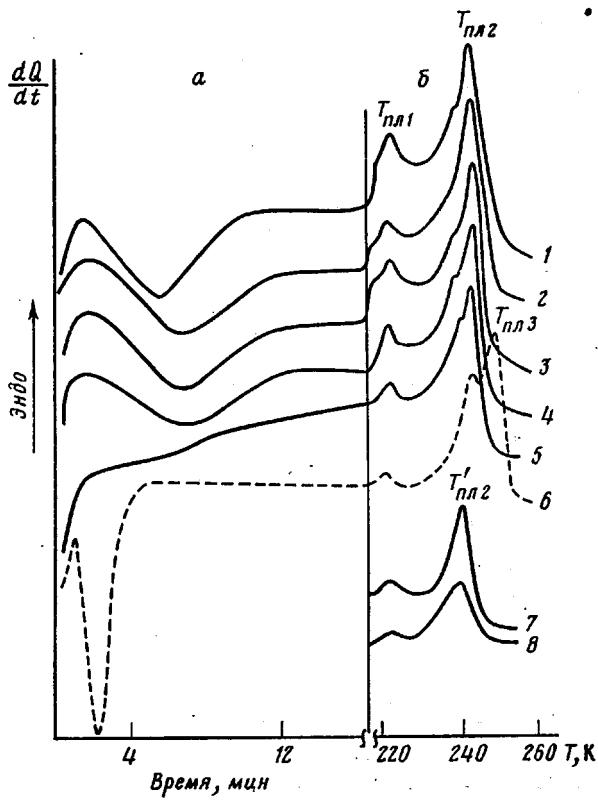


Рис. 1. Термограммы ДСК кристаллизации при 218 К (а) и плавления при скорости нагревания 5 град/мин (б) невулканизированных (1–6) и вулканизованных (7, 8) образцов первой группы с техническим углеродом ПГМ-40 (1–3), ПМ-75 (4, 5) и ПМ-100 (6–8). Содержание наполнителя 2 (1, 7); 10 (2, 4, 6) и 60 вес. ч. (3, 5, 8)

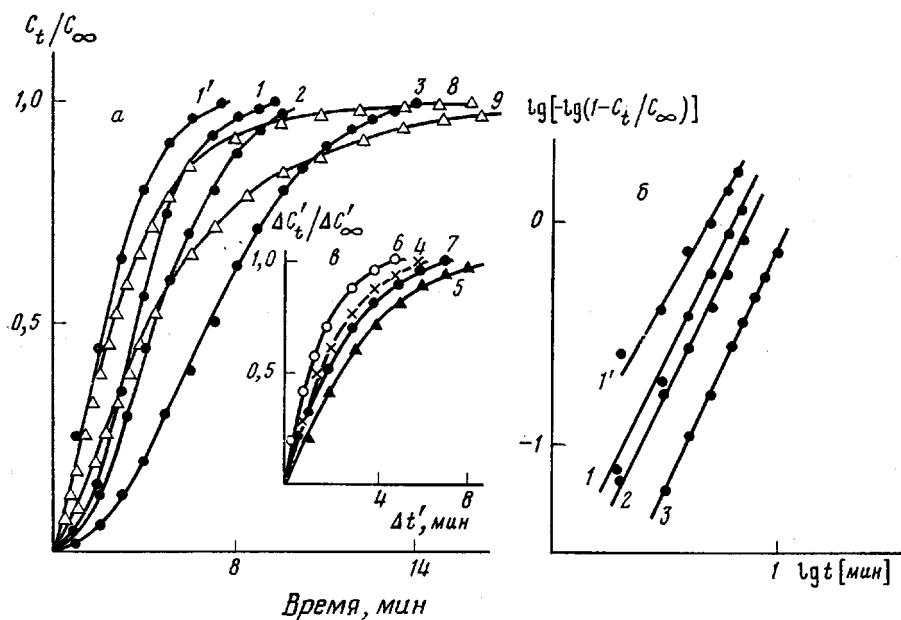


Рис. 2. Кинетические кривые изменения C_t/C_∞ от t (а), $\lg[-\lg(1-C_t/C_\infty)]$ от $\lg t$ (б) и $\Delta C_t'/\Delta C_\infty'$ от $\Delta t'$ (в) для невулканизированных (1–7) и вулканизованных (8, 9) образцов первой группы, содержащих ПМ-75 (4, 5, 9), ПМ-90В (1', 1–3), ПМ-100В (6, 7). Содержание наполнителя 0 (8), 10 (4, 6) и 60 вес. ч. (1', 1–3, 5, 7, 9). Температура кристаллизации 218 (1', 1, 4–7), 223 (2), 230 (3) и 228 К (8, 9). 1–7 – ДСК, 8, 9 – дилатометрия

го эффекта [10] определяется уравнением

$$C_t = \int_0^t (dQ/dt) dt / \int_0^\infty (dQ/dt) dt,$$

т. е. C_t пропорциональна площади пика кристаллизации к моменту времени t . Для исследования плавления закристаллизованный образец нагревали с постоянной скоростью 5 град/мин. Плавление приводит к появлению на термограммах эндотермического пика (рис. 1, б). Температуры, соответствующие вершинам пиков, обозначали $T_{\text{пл}}$. Форма термограмм ДТА и ДСК при выбранной скорости нагревания не изменилась с увеличением массы образца при переходе от ненаполненного к наполненному, а также при исследовании ненаполненного образца, засыпанного техническим углеродом.

При использовании метода ДТА ячейку с образцом помещали в жидкий азот и выдерживали до установления температурного равновесия, после чего нагревали со скоростью 2 град/мин. Предварительную изотермическую кристаллизацию образцов проводили вне прибора, после чего образец помещали в жидкий азот, а затем в охлажденную ячейку прибора. Так же как и в случае исследования методом ДСК, за $T_{\text{пл}}$ принимали температуру, соответствующую вершине пика плавления.

Рабочей жидкостью в дилатометре служил этиловый спирт. Дилатометры с образцами помещали в криостат с заданной температурой, выдерживали там 10 мин до установления в них температурного равновесия, после чего фиксировали изменение объема в процессе изотермической кристаллизации.

Кинетику кристаллизации образцов в деформированном состоянии исследовали методом восстановляемости [4], время установления теплового равновесия в образцах, помещенных в этиловый спирт, составляло 5 мин.

Кристаллизация недеформированных образцов. Изменение форм изотерм кристаллизации, полученных методом ДСК, при введении наполнителя представлено на рис. 1, а: уменьшается или исчезает полностью индукционный период τ_0 и (как следствие) уменьшается полупериод кристаллизации $\tau_{1/2}^0$ (величину $\tau_{1/2}^0$ по изотермам ДСК определяли как время, отвечающее условию $C_t/C_\infty = 0.5$, где C_∞ — доля материала, закристаллизованного к моменту завершения изотермического пика кристаллизации). В результате при достаточно больших наполнениях кристаллизация частично проходит в неизотермических условиях. Однако полное время кристаллизации при этом практически не изменяется.

Из-за отсутствия начального участка экзотермического пика (рис. 1, а, кривая 5) построение кинетических кривых образцов с большим наполнением затруднено. Для таких систем кинетические кривые строили двумя способами: отсчет C_t производили от $t=0$ (рис. 2, а, кривая 1) либо принимали, что экзотермический пик имеет симметричную форму, т. е. искусственно продолжали его до базисной линии (рис. 2, а, кривая 1').

Обработку данных по кинетике кристаллизации проводили с помощью уравнения Колмогорова — Аврами

$$C_t/C_\infty = 1 - \exp[-(t/t_0)^n], \quad (1)$$

где n — параметр, ответственный за геометрию образующегося зародыша и тип растущего кристалла, t_0 — характеристическое время кристаллизации.

На рис. 2, б приведены данные рис. 2, а, пересчитанные в координаты уравнения (1).

В исследуемом интервале температур значения n не зависят от T

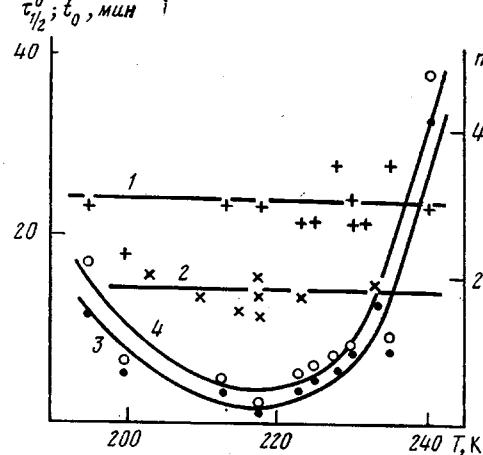


Рис. 3. Температурные зависимости n (1, 2), $\tau_{1/2}^0$ (3) и t_0 (4). 1, 3, 4 — образцы второй группы, наполнение ПМ-100 (10 вес. ч.); 2 — образцы второй группы, наполнение ПМ-90В (60 вес. ч.)

(рис. 3, кривые 1, 2), как было показано ранее [10] и при исследовании кинетики изотермической кристаллизации изотактического ПП, поэтому анализ термограмм кристаллизации, полученных методом ДСК, возможен с помощью уравнения (1). Параметр t_0 , как свидетельствуют данные рис. 3 (кривые 3, 4), фактически характеризует скорость кристаллизации в области значений $C_t/C_\infty = 0,5 - 0,7$, т. е. близи полупериода кристаллизации $\tau_{1/2}^0$. Увеличение w приводит к уменьшению n (рис. 3, кривые 1, 2).

Влияние наполнителя на скорость кристаллизации можно оценить по изменению таких параметров, как t_0 , t_0^0 и $\tau_{1/2}^0$. При введении малоактивного наполнителя, например технического углерода ПГМ-40, термограммы

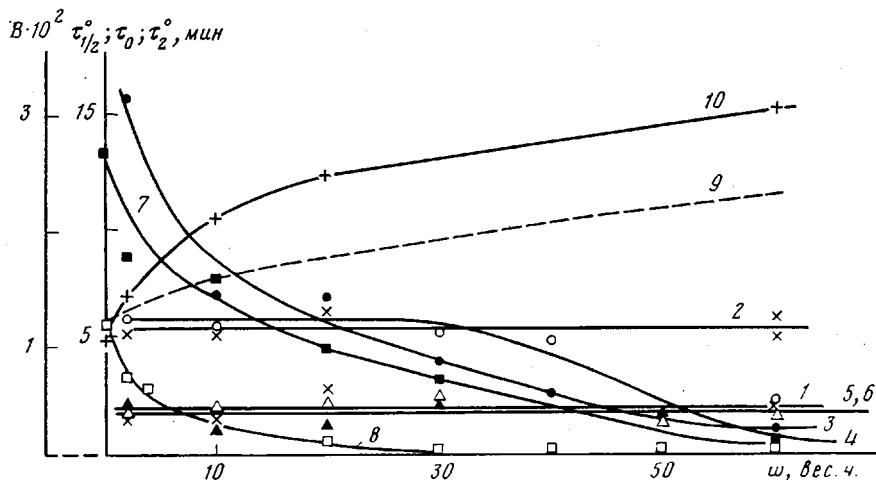


Рис. 4. Зависимости τ_0 (1, 3, 8), $\tau_{1/2}^0$ (2, 4-7), τ_2^0 (9) и B (10) для невулканизированных (1-6) и вулканизованных (7-9) образцов от содержания технического углерода. Наполнитель ПГМ-40 (1, 2), ПМ-75 (3, 4), ПМ-100 (5-9). 1-5, 7-9 – образцы первой группы, 6 – второй, 5, 6 – СКД с наибольшей скоростью кристаллизации

ДСК практически остаются неизменными (рис. 1, кривые 1, 2), т. е. не изменяются τ_0 (рис. 4, кривая 1), $\tau_{1/2}^0$ (кривая 2) и t_0 во всем интервале исследованных значений w . Введение активного наполнителя¹, например технического углерода ПМ-75, приводит к резкому сокращению τ_0 (рис. 4, кривая 3). На термограммах ДСК такое уменьшение τ_0 выражается в постепенном исчезновении пика кристаллизации с ростом w (рис. 1, а, кривая 5). В этом случае величина $\tau_{1/2}^0$ также может уменьшаться при уменьшении τ_0 из-за увеличения скорости кристаллизации на начальных стадиях (рис. 4, кривая 4). При этом скорость кристаллизации на последующих стадиях может даже уменьшаться, на что указывает увеличение времени, которое необходимо для завершения кристаллизации (рис. 1, кривая 5).

Уменьшение скорости роста в присутствии достаточного количества активного наполнителя видно также из данных рис. 2, в, на котором представлены относительные приращения кристаллического материала $\Delta C_t'/\Delta C_\infty'$ при изотермической кристаллизации наполненных образцов при $t \geq \tau_{1/2}^0$, (за $\Delta t' = 0$ принимается $t = \tau_{1/2}^0$). Как видно из рис. 2, в, увеличение содержания технического углерода ПМ-100В и ПМ-75 замедляет кристаллизацию на конечной ее стадии.

Действие технического углерода на кристаллизацию определяется не только активностью его поверхности, но и скоростью кристаллизации самого каучука: при использовании СКД, содержащего большее количество 1,4-цикло-звеньев [5] и характеризуемого более высокой скоростью кристал-

¹ Активность наполнителя обычно характеризуют его способностью «усиливать» полимер, т. е. способностью увеличивать прочность и модуль упругости [11].

лизации (рис. 1, кривая 6), введение активного технического углерода ПМ-100 не приводит к изменению $t_{1/2}^0$ (рис. 4, прямая 5). Изменение состава вулканизующей группы при переходе от первой группы образцов ко второй не вызывало каких-либо изменений в скорости кристаллизации невулканизированных смесей (рис. 4, прямая 6). Для вулканизатов такая оценка методом ДСК затруднена вследствие длительности кристаллизации. Замедление кристаллизации СКД, связанное с образованием трехмерной сетки при вулканизации [4, 5], усиливает зародышеобразующее действие технического углерода, что и приводит к уменьшению $t_{1/2}^0$ с ростом w (рис. 4, кривая 7). О том, что уменьшение t_0 и $t_{1/2}^0$ для исследуемых систем обусловлено увеличением зародышеобразующего действия наполнителя, свидетельствует уменьшение индукционного периода τ_0 (рис. 4, кривая 8), которое больше, чем для невулканизированных образцов. Но в то же время кристаллизация в наполненных системах на конечных стадиях замедляется (увеличивается время, необходимое для завершения второй половины пика кристаллизации t_2^0 (от $t=t_{1/2}^0$ до $t=\tau$ — рис. 4, кривая 9 — где τ — время, необходимое для завершения пика кристаллизации)). Таким образом, изменение формы кривой кристаллизации при введении наполнителя обусловлено уменьшением индукционного периода и замедлением процесса образования кристаллического материала на конечных стадиях кристаллизации, а наличие сетки поперечных связей, как и использование каучука с меньшей скоростью кристаллизации, приводят к увеличению первого эффекта и тем самым к увеличению доли материала, закристаллизованного неизотермически.

Процесс неизотермической кристаллизации наполненных систем необходимо учитывать при анализе результатов, полученных методом ДТА и дилатометрии.

На рис. 5 представлены термограммы ДТА, полученные для вулканизированных образцов первой группы, отличающихся содержанием технического углерода ПМ-75. Кривые 1 и 2 получены для ненаполненного и наполненного образцов в отсутствие предварительной изотермической кристаллизации. На кривой 1 видно только изменение теплоемкости при стекловании, на кривой 2 помимо этого присутствуют экзо- и эндотермический пики, свидетельствующие о неизотермической кристаллизации при нагревании и последующем плавлении, т. е. об увеличении скорости зародышеобразования в присутствии наполнителя. После длительной изотермической выдержки на термограммах ДТА (кривые 3 и 4) присутствуют эндотермические пики как для наполненного, так и для ненаполненного образцов, причем их площади практически одинаковы, что обусловлено отсутствием влияния наполнения на предельную степень кристалличности. Таким образом, в зависимости от режима испытания действие наполнителя на кристаллизацию эластомера может проявляться по-разному.

Сопоставление данных, полученных методом дилатометрии (рис. 2, а, кривые 8, 9) и ДСК (рис. 2, а, кривые 1—7) показывает, что основная доля кристаллизации исследованных наполненных образцов в дилатометре проходит в неизотермическом режиме.

Таким образом, введение наполнителя приводит к увеличению скорости кристаллизации на начальной ее стадии (что обычно рассматривается как результат увеличения скорости зародышеобразования [4]), но замедляет конечные ее стадии. Суммарный эффект может быть различным в зависимости как от скорости кристаллизации системы, так и от того, какую стадию кристаллизации отражает измеряемая величина $t_{1/2}^0$.

Плавление недеформированных образцов. Анализ эндотермических пиков плавления (рис. 1, б) дает представление не только о параметрах плавления, но и о степени кристалличности и о структурных изменениях, вносимых в систему наполнителем.

На термограммах плавления исследуемых образцов наблюдается два пика плавления [12] с вершинами при $T_{\text{пл},1}$ (низкотемпературный) и $T_{\text{пл},2}$ (высокотемпературный) (рис. 1, б). На начальной стадии кристаллизации (при $T \leq 218$ К) образуются кристаллы, дающие на термограмме

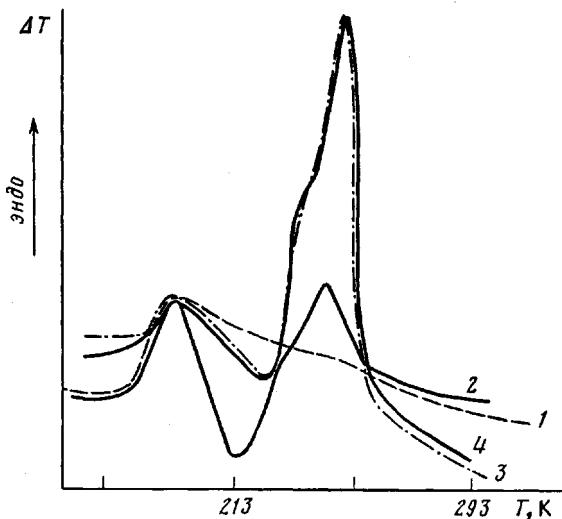


Рис. 5. Термограммы ДТА образцов первой группы, содержащих 0 (1, 3) и 60 вес. ч. технического углерода ПМ-75 (2, 4). Длительность кристаллизации 0 (1, 2) и 12 ч (3, 4) при $T = 228$ К

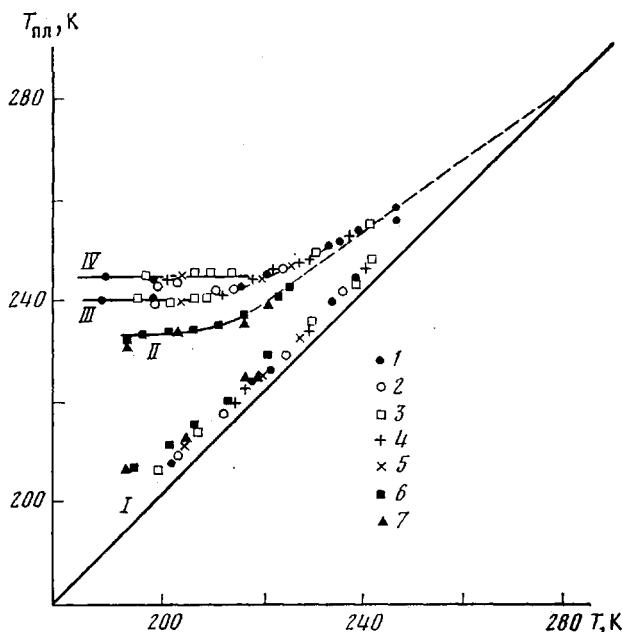


Рис. 6. Зависимость $T_{\text{пл}1}$ (I), $T_{\text{пл}2}$ (II), $T_{\text{пл}3}$ (III) и $T_{\text{пл}4}$ (IV) от T для невулканизированных образцов первой группы (1–5) и вулканизатов второй группы (6, 7). Наполнение 60 вес. ч. ПМ-75 (1), 20 вес. ч. ПГМ-40 (2), 60 вес. ч. ПМ-40Н (3), 60 вес. ч. ПМ-40В (4), 2 вес. ч. ПМ-75 (5) и 60 вес. ч. ПМ-100 (6); 7 – без наполнителя

плавления высокотемпературный пик (при $T_{\text{пл}2}$)². Введение технического углерода практически не приводит к изменению площади пиков плавления. Некоторое уменьшение ее при больших w может быть обусловлено замедлением кристаллизации в наполненных образцах на конечных стадиях. Однако в отличие от плавления невулканизированных образцов (рис. 1, б, кривые 1–5) в вулканизатах введение наполнителя способствует расширению пиков плавления (рис. 1, б, кривые 7, 8), т. е. при кри-

² В зависимости от условий эксперимента или скорости кристаллизации СКД на термограммах ДСК возможно появление третьего пика с $T_{\text{пл}3}$, близкой к $T_{\text{пл}2}$. Причина появления нескольких пиков на термограммах плавления в данной работе не обсуждается.

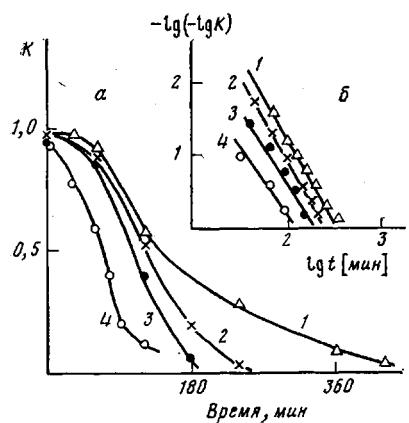


Рис. 7

Рис. 7. Кинетические кривые изменения коэффициента восстанавливаемости K (а) и $-lg(-lg K)$ (б) для ненаполненного образца первой группы при $\epsilon=15$ (1), 30 (2), 50 (3) и 70% (4), $T=233$ К

Рис. 8. Характеристические прямые для образцов первой группы с техническим углеродом ПМ-75, при 228 (а), 233 (б) и 238 К (с). Содержание наполнителя 0 (1), 20 (2) и 60 вес. ч. (3) на 100 вес. ч. каучука. Точкам на прямой $\sigma=0$ отвечают значения $t_{1/2}^0$, полученные методом дилатометрии

стализации в присутствии наполнителя образуется более широкий набор структур различной упорядоченности (или размера).

Введение наполнителя не оказывает влияния на положение пиков плавления, полученных после изотермической кристаллизации (рис. 1, б) т. е. на величину $T_{пл}$. На рис. 6 показано изменение $T_{пл1}$ и $T_{пл2}$ для образцов первой и второй групп с различным содержанием технического углерода. Как видно из рис. 6, форма зависимости $T_{пл}$ от температуры кристаллизации и отсутствие влияния на нее наполнителя сохраняется как для невулканизированных образцов, так и для вулканизаторов. Уменьшение значений $T_{пл2}$ вулканизаторов ($T_{пл2}$) в области низких температур ($T \leq 218$ К) по сравнению с $T_{пл2}$ невулканизированных образцов (более сильное для второй группы образцов) отражает влияние сетки поперечных связей [12]; с ростом T это различие уменьшается, а затем исчезает (рис. 6).

Экстраполяцией зависимости $T_{пл}$ от T до пересечения с прямой $T_{пл}=T$ [12] можно оценить $T_{пл}^0$ — равновесную температуру плавления. Такая оценка дает $T_{пл}^0=283$ °. Так как введение технического углерода не изменяет $T_{пл}$ в исследуемом интервале температур, можно сделать вывод о независимости $T_{пл}^0$ от типа и содержания введенного технического углерода³ (независимо от способа определения $T_{пл}^0$).

Таким образом, как для невулканизированных образцов, так и для вулканизаторов присутствие наполнителя не изменяет температуры их плавления, однако в вулканизатах происходит расширение набора кристаллитов разных размеров.

Кристаллизация деформированных образцов. Типичные кривые изменения восстанавливаемости образцов K при различных деформациях сжатия ϵ в процессе кристаллизации представлены на рис. 7. Как видно, они хорошо описываются уравнением (1), где вместо C_t/C_∞ использованы значения K . Введение наполнителя оказывает действие, аналогичное действию напряжения [4], т. е. увеличение w (при данном ϵ), как и ϵ , приводит к понижению n и t_0 , причем $n \rightarrow 1$, т. е. при кристаллизации сильно-наполненных или деформированных образцов преимущественно образуются одномерные поликристаллы⁴, существование которых в наполненных эластомерах было показано ранее на примере полихлоропрена [16] при исследовании его морфологии методом световой микроскопии.

³ Подобный подход для исследования плавления наполненного полиамида-6 был применен ранее [13].

⁴ Здесь использована традиционная интерпретация значений n и их связи с геометрией роста кристаллов [14, 15].

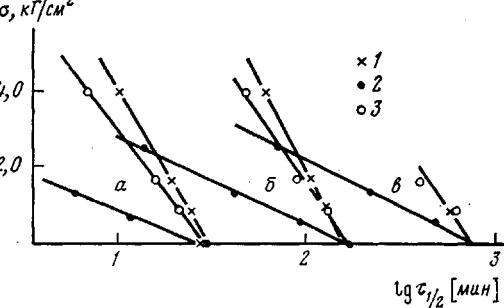


Рис. 8

Полупериод кристаллизации для деформированных образцов τ_{η} определяется как время, необходимое для достижения в образце величины $K=0,5$. Для всех исследованных образцов увеличение ε и w приводит к уменьшению τ_{η} , т. е. изменение параметров n , t_0 и τ_{η} в деформированных вулканизатах при введении наполнителя сходно с изменением, вызываемым приложением напряжения [14].

Как было показано [4], между $\lg \tau_{\eta}$ и σ (напряжением в образце перед началом кристаллизации) существует линейная зависимость, получившая наименование характеристической прямой

$$\lg \tau_{\eta} = \lg \tau_{\eta}^0 - B\sigma, \quad (2)$$

где B — константа, $\tau_{1/2}^0 = \tau_{\eta}$ при $\sigma=0$.

Примеры характеристических прямых для образцов с различным содержанием наполнителя, полученных при различных T , представлены на рис. 8.

При кристаллизации в условиях деформации для всех исследованных резин наблюдали увеличение параметра B в уравнении (2), отражающего влияние напряжения в системе, с ростом содержания наполнителя (рис. 4, кривая 10), т. е. введение наполнителя в деформированных системах эквивалентно созданию в них дополнительного напряжения.

В соответствии с формулой (2) экстраполяция значений τ_{η} , полученных методом восстановляемости, к $\sigma=0$ дает значения $\tau_{1/2}^0$. Как видно из рис. 8, эти значения с точностью $\sim 20\%$ совпадают со значениями $\tau_{1/2}^0$, полученными методом дилатометрии. Изменение значений $\tau_{1/2}^0$, полученных различными методами, при изменении содержания и типа технического углерода не выходят за пределы указанной точности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физика наполненных эластомеров. М.: Химия, 1977. 303 с.
2. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980. 263 с.
3. Малинский Ю. М. Успехи химии, 1970, т. 34, № 8, с. 1511.
4. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучуков и резин. М.: Химия, 1973. 238 с.
5. Курлянд С. К., Марей А. И., Новикова Г. Е., Четверлинская Л. Н. В кн.: Физические свойства эластомеров / Под ред. Марея А. И. Л.: Химия, 1975, с. 51, 54.
6. Марей А. И., Курлянд С. К., Новикова Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 3, с. 696.
7. Северина Н. Л., Бухина М. Ф. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 518.
8. Годовский О. К., Барский О. Н. Высокомолек. соед. А, 1966, т. 8, № 3, с. 395.
9. Марей А. И., Новикова Г. Е., Кузнецов П. П. Каучук и резина, 1964, № 10, с. 7.
10. Годовский О. К., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1966, т. 8, № 3, с. 403.
11. Зуев Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1203.
12. Бухина М. Ф., Гальперина Н. М., Северина Н. Л. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 591.
13. Privalko V. P., Kawai T., Lipatov Yu. S. Polymer J., 1979, v. 11, № 9, p. 699.
14. Бухина М. Ф. Дис. на соискание уч. ст. докт. техн. наук. М.: НИИРП, 1976. 380 с.
15. Мандельберн Л. Кристаллизация полимеров. М.-Л.: Химия, 1966. 332 с.
16. Бухина М. Ф., Дербенева А. П., Северина Н. Л. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев: Наукова Думка, 1971, с. 233.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
8.VIII.1982

CRYSTALLIZATION AND MELTING OF FILLED 1,4-cis-POLYBUTADIENE

Severina N. L., Bukhina M. F.

Summary

The effect of carbon black on parameters of crystallization and melting of non-vulcanized samples and vulcanizates of synthetic divinyl rubber has been studied. Introducing of filler does not change the melting temperature, while the induction time and the rate of crystallization are decreased, but the total effect can vary depending on the rate of crystallization of the system and specificity of the experiment. The effect of the filler on crystallization is equivalent to the action of stress.