

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВАНИЯ НА ПЛАВЛЕНИЕ 1,4-цикло-ПОЛИБУТАДИЕНА

Гальперина Н.М., Бухина М.Ф.

С целью определения формы кривой и температуры плавления, соответствующих распределению по размерам кристаллов, образовавшихся при изотермической кристаллизации, исследовано влияние скорости нагревания на характер кривых плавления 1,4-цикло-полибутадиена. Показано, что такому распределению соответствует кривая плавления с одним максимумом. Выявлено также, что процессом, определяющим скорость кристаллизации полибутадиена, является первичное зародышеобразование.

В соответствии с теорией равновесной кристаллизации [1] температура плавления кристаллита конечного размера L снижается по сравнению с температурой плавления $T_{\text{пл}}$ бесконечного кристалла, а экспериментально наблюдаемое для полимеров плавление в широком интервале температур связано с наличием распределения кристаллитов по размерам, обусловленного кинетическими факторами, т. е. метастабильностью образовавшейся системы. В такой системе кристаллы, прежде чем полностью расплавиться, переходят из одного метастабильного состояния в другое, более совершенное, и окончательная температура плавления превышает $T_{\text{пл}}$ первоначальных кристаллов¹ [2], а на термограммах плавления, полученных методами ДТА и дифференциальной сканирующей калориметрии, наблюдаются мультиплетные пики плавления.

Наиболее подробно совершенствование кристаллов при плавлении и пути его подавления изучены для кристаллов ПЭ со складчатыми цепями [2, 5, 6]. В качестве одного из таких путей предложено использование высоких скоростей нагревания $dT/dt = v_n$ при плавлении [6, 7]. Было показано [2, 6, 8], что снижение $T_{\text{пл}}$ и изменение формы кривой плавления при повышении v_n (характерное в основном для структур со складчатыми цепями) происходит из-за подавления процессов перестройки кристаллов. С другой стороны, если v_n выше, чем скорость плавления, наблюдается повышение $T_{\text{пл}}$ с ростом v_n как для метастабильных, так и для стабильных кристаллов (с вытянутыми цепями) [2, 9]. Оба эти фактора могут приводить к ошибкам в определении $T_{\text{пл}}$.

Для эластомеров исследование совершенствования в процессе плавления проводили наиболее подробно для полихлоропрена [10], а также для НК [11], полиуретана [12], 1,4-цикло-полибутадиена (ПБ) [13–16]. Однако в этих работах не были рассмотрены возможности определения $T_{\text{пл}}^*$ и влияние условий образования исходных кристаллов на вид термограмм плавления.

В настоящей работе на примере ПБ изучали влияние скорости нагревания и условий образования исходных кристаллов на характер кривых и $T_{\text{пл}}$ эластомеров с целью количественной оценки параметров кривой, отражающей плавление исходных кристаллов. Предполагали, что это позволит в дальнейшем определять исходное распределение кристаллитов

¹ Для ламеллярных и фибриллярных полимерных кристаллов повышение $T_{\text{пл}}$ в отсутствие механического поля связывают с увеличением их размеров вдоль цепи (см., например, работы [2–5]). Для бахромчато-мицеллярных структур такая корреляция не установлена из-за методических сложностей. Поэтому рассмотрение процессов совершенствования кристаллитов, сопровождающихся повышением $T_{\text{пл}}$, будет проводиться в терминах увеличения их размера.

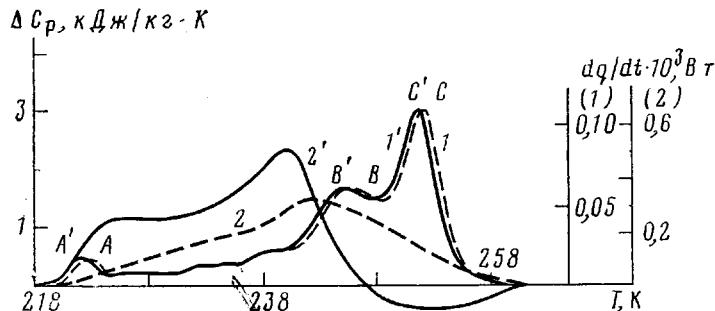


Рис. 1. Температурные зависимости тепловой мощности dq/dt (1, 2) и удельной теплоемкости ΔC_p (1', 2') в интервале плавления для образца ПБ, закристаллизованного изотермически при 218 К в течение 15 мин; $v_h=5$ (1, 1') и 320 град/мин (2, 2'). А ($T_{пл1}'$), В ($T_{пл2}'$), С ($T_{пл3}'$) — температуры, соответствующие максимумам на зависимостях dq/dt от T при данной v_h (штриховые линии); А' ($T_{пл1}$), В' ($T_{пл2}$), С' ($T_{пл3}$) — истинные температуры, соответствующие максимумам на температурной зависимости ΔC_p (сплошные линии)

по размерам и величину $T_{пл}^{\circ}$ для эластомеров по данным плавления в динамических условиях, т. е. при постоянной скорости нагревания. Кроме того, в работе предпринята попытка разделить процессы зародышеобразования и роста кристаллов ПБ на основании данных по плавлению.

Исследовали стереорегулярный промышленный ПБ марки СКД, содержащий 92% 1,4-циклоизобутенов. Исследование плавления изотермически закристаллизованных на различную глубину образцов проводили в режиме нагревания с постоянной скоростью v_h ($5 \leq v_h \leq 320$ град/мин) с помощью калориметра ДСК-2 фирмы «Перкин – Элмер», позволяющего регистрировать зависимость тепловой мощности процесса dq/dt от времени t (температуры T) [17]. Массу образца варьировали от 0,5 до 5 мг в зависимости от величины v_h с целью минимизировать нарушение теплового равновесия в образце [2, 18]. Температуру кристаллизации изменяли от 204 до 248 К. До начала изотермической кристаллизации образец выдерживали в ячейке калориметра при 300 К в течение 15 мин, а затем охлаждали до требуемой температуры со скоростью не менее 80 град/мин. Кристаллизацию при температурах, близких к T_c , проводили после нагревания из застеклованного состояния. Калибровку калориметра по температуре при различных v_h проводили по стандартной методике [19] по температурам плавления реферных веществ, которыми служили индий ($T_{пл}=429,78$ К), n -октадецил ($T_{пл}=216,4$ К) и n -декан ($T_{пл}=243,5$ К)².

Получаемые при различных скоростях нагревания эндотермические эффекты плавления после изотермической кристаллизации представлены на рис. 1 (кривые 1 и 2). Изменение удельной теплоемкости образца ΔC_p (рис. 1, кривые 1' и 2') в интервале плавления определяли по изменению удельной энталпии образца в единице времени dh/dt в соответствии с соотношением [19]

$$dh/dt = (dh/dT) (dT/dt) = \Delta C_p v_h$$

Величину dh/dt рассчитывали из измеряемых значений dq/dt графоаналитическим методом³ или с помощью ЭВМ на основании уравнения теплового баланса в измерительной ячейке калориметра [22–24], что позволяло также учесть влияние тепловой инерции прибора на форму кривых плавления.

Влияние скорости нагревания на характер кривых плавления. На рис. 2 представлено изменение величины ΔC_p в интервале плавления при различных v_h для двух из исследованных температур кристаллизации 218 и 238 К. При $v_h=5$ град/мин на кривых плавления наблюдаются три (рис. 2, а) и два (рис. 2, б) максимума соответственно [25].

Об изменении формы и положения кривых плавления с ростом v_h судили по смещению температур, соответствующих максимумам на температурной зависимости ΔC_p , которые обозначали $T_{плi}$ ($i=1, 2, 3$ — номера максимумов в порядке возрастания их температур), и температурам на-

² За $T_{пл}$ низкомолекулярных веществ принимали, как обычно [17], температуру начала перехода.

³ Примененный метод аналогичен описанному в работах [20, 21] методу учета тепловой инерции при анализе изотерм кристаллизации, полученных с помощью калориметра типа Кальве.

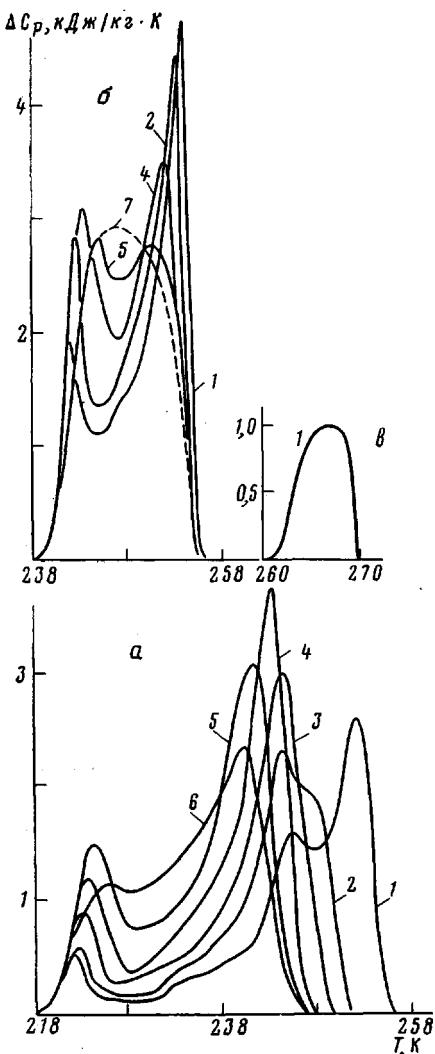


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость ΔC_p от T при $v_n=5$ (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4), 160 (5) и 320 град/мин (6) для ПБ, содержащего 92 (а, б) и 96,7% (в) цис-звеньев. Изотермическая кристаллизация при 218 К в течение 15 мин (а), 238 К в течение 120 мин (б) и 260 К и $t=160$ мин (в); 7 — расчетная кривая плавления, соответствующая плавлению образца с исходным распределением кристаллитов

Рис. 3. Зависимость T_k (1, 1', 1''), $T_{пл_1}$ (2, 2', 2''), $T_{пл_2}$ (3, 3', 3''), $T_{пл_3}$ (4, 4', 4'') и T_k (5, 5', 5'') (а, б) и h_2/h_1 (2, 2', 2'') и h_3/h_2 (1, 1', 1'') (в) от v_n для ПБ, закристаллизованного изотермически при 204 (I), 218 (II), 223 (III) (а, в) и 238 К (б, в)

чала T_k и конца T_k ⁴ плавления (рис. 3, а, б). Перераспределение теплоты плавления между максимумами с ростом v_n определяли по отношению их высот h_{i+1}/h_i , где $i=1, 2, 3$ — номера максимумов.

Независимость T_k от v_n (рис. 3, а, б, кривые 1, 1', 1'') в исследованном диапазоне температур кристаллизации показывает, что низкотемпературный пик — результат плавления исходных кристаллов [5]. Рост $T_{пл_1}$ с v_n не связан с перегревом кристаллической фазы [9], а лишь отражает увеличение количества исходных, не подвергшихся перестройке, кристаллов, плавление которых дает вклад в образование первого максимума. Снижение ΔC_p после достижения $T_{пл_1}$ (рис. 2) связано с процессами совершенствования кристаллов [5, 10, 17], которые по мере роста v_n начинаются

* За температуру конца плавления T_k принимали температуру, при которой ΔC_p обращается в ноль (рис. 1, кривые 1', 2').

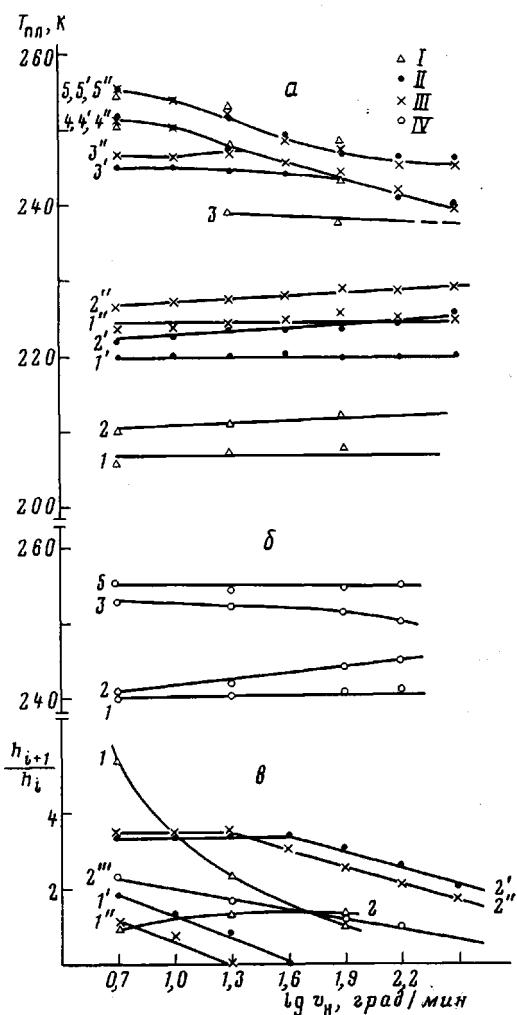


Рис. 3

при все более высоких температурах. Площадь и высота максимума 3 постепенно снижаются с ростом v_n , и при некоторой величине $v_n=v_n^*$ (таблица) пик исчезает. При этом отношение h_3/h_2 обращается в нуль (рис. 3, *в*, кривые 1, 1', 1''). При $v_n > v_n^*$ скоростьную зависимость $T_{пл3}$ как бы продолжает зависимость $T_{пл2}$ от v_n (рис. 3, *а*, кривые 3 и 4, 3' и 4', 3'' и 4'').

Снижение $T_{пл2}$ и $T_{пл3}$ с ростом v_n однозначно свидетельствует о том, что в отличие от пика 1 максимумы 2 и 3 – результаты плавления кристаллов, совершенствовавшихся в процессе плавления. Аналогичное изменение формы и положения кривых плавления с увеличением скорости нагревания для образцов, отожженных в интервале плавления, в работах [10, 12], связывали с последовательным протеканием двух процессов: плавлением кристаллитов, образовавшихся из исходных при реорганизации в твердом состоянии (пик 2), и плавлением кристаллитов, возникших в результате рекристаллизации частичного расплава из «реорганизованных» кристаллов (пик 3).

Влияние глубины кристаллизации на характер плавления. Как известно [10, 12], чем меньше глубина кристаллизации, т. е. в заданных условиях время изотермической кристаллизации t , тем легче происходит процесс совершенствования структуры, но при этом тем меньше число центров, на которых возможно вторичное зародышеобразование.

На рис. 4 представлены кривые изотермической кристаллизации ПБ при 218 К и последующего плавления, соответствующие различному времени кристаллизации. При нагревании от 218 К ($t=0$) на термограммах ДСК экзо- и эндотермические эффекты при $v_n \geq 40$ град/мин отсутствуют. Снижение v_n приводит к увеличению интенсивности неизотермической кристаллизации и последующего плавления, теплоты которых практически равны. Таким образом, атермические зародыши, вероятно формирующиеся при охлаждении, не влияют на процессы, протекающие при нагревании в образце, и вид термограмм определяется соотношением между скоростью кристаллизации и v_n . При $t>0$ (рис. 4, *а*, точки II, III) интенсивность экзотермического пика при нагревании увеличивается при обоих значениях v_n , что свидетельствует об ускорении неизотермической кристаллизации, центрами которой могут служить сформировавшиеся в изотермических условиях кристаллы. Дальнейшее увеличение времени (рис. 4, *а*, точки IV, V) приводит к увеличению интенсивности пика плавления и смещению $T_{пл}$ в область более низких температур при $v_n=20$ и при 40 град/мин.

Эти данные позволяют предположить, что для ПБ, как и для других полимеров, максимум 3 обусловлен плавлением кристаллов, образовавшихся при рекристаллизации частичного расплава и практически не чувствительных к размерам исходных кристаллов. Это подтверждается и независимостью $T_{пл3}$ от температуры кристаллизации во всей температурной области существования пика 3 (рис. 5).

Столь же однозначная интерпретация максимума 2 на основании приведенных данных невозможна. Однако снижение $T_{пл2}$ с ростом времени изотермической кристаллизации показывает, что форма и положение этого пика зависят от свойств исходных кристаллов. Появление второго мак-

Критические значения температур плавления $T_{пл}^{}$ и скорости нагревания v_n^{**} , полученные расчетным путем и экспериментально (рис. 3)**

T, К	$T_{пл}^{**}$, К	$\lg v_n^{**}$, [град/мин]		$\lg v_n^*$ [град/мин] (эксперимент)
		расчет по данным рис. 3, <i>а</i> , <i>б</i>	расчет по данным рис. 3, <i>в</i>	
204	218,5±1,2	5,7±0,3	—	—
218	228,1±0,9	4,2±0,2	3,9±0,1	1,6
223	231,4±0,8	3,7±0,2	3,6±0,1	1,3
238	248,2±1,0	3,5±0,4	3,2±0,3	—

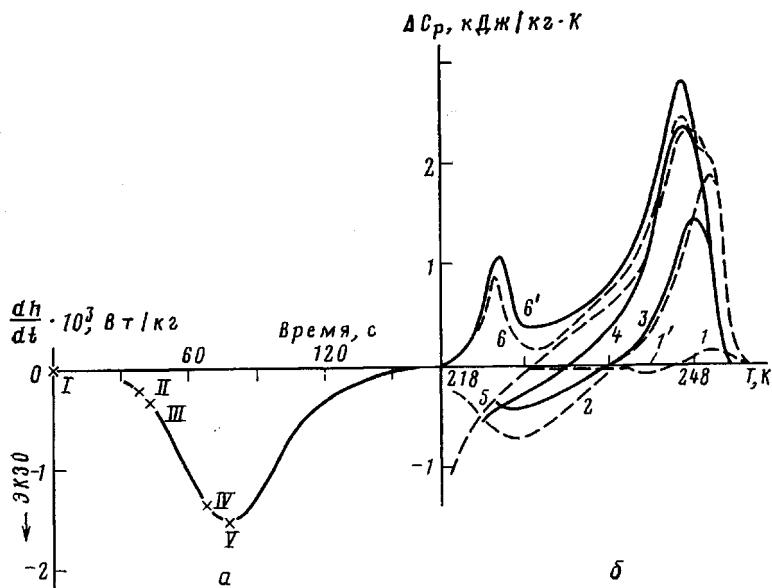


Рис. 5

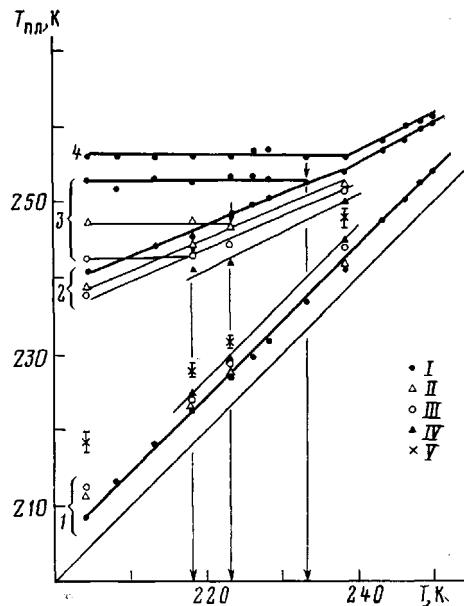


Рис. 4. Кинетика изотермической кристаллизации образца ПБ при 218 К (а) и зависимость ΔC_p от T при $v_b=20$ (1, 2, 5, 6) и 40 (1', 3, 4, 6') град/мин для образца ПБ, заизотермически кристаллизованного при 218 К и времени 0 (1, 1'), 37,5 (2), 42 (3), 67,5 (4), 78 (5) и 250 с (6, 6') (б)

Рис. 5. Зависимость $T_{\text{пл}1}$ (1), $T_{\text{пл}2}$ (2), $T_{\text{пл}3}$ (3), T_k (4) от температуры изотермической кристаллизации T при $v_b=5$ (I), 20 (II), 80 (III) и 160 (IV) град/мин; V – расчетные значения $T_{\text{пл}}^{**}$; стрелками указаны $T=T^*$ для $v_b=5$, 20 и 80 град/мин

Рис. 6

сумма можно рассматривать как результат плавления кристаллов, образовавшихся в процессе совершенствования оставшихся нерасплавленными наиболее крупных исходных кристаллов.

Считают [2, 3, 5, 6, 10, 12], что таким процессом является реорганизация в твердом состоянии. Приведенные данные не подтверждают однозначно наличие реорганизации в кристаллах эластомеров, имеющих низкую предельную степень кристалличности и несовершенные граничные области. Кроме того, для ПБ в работе [15] получено, что реорганизации при плавлении подвергается 6% от общего числа кристаллитов в образце. Поэтому более вероятно, что процесс совершенствования в этих системах заключается в основном в докристаллизации частичного расплава на сохранившихся, наиболее крупных из исходных, кристаллитах как на субстрате.

Превышение теплоты плавления над суммарной теплотой изотермической и неизотермической кристаллизации при всех временах (рис. 4) по-

казывает, что тепловые эффекты в начале интервала плавления являются результатирующим проявлением одновременно происходящих плавления исходных кристаллов и рекристаллизации расплава.

Форма и параметры кривой, отражающей плавление исходного распределения кристаллитов. Рассмотренные закономерности и, в частности, монотонный характер зависимостей $T_{\text{пл},1}$ и $T_{\text{пл},2}$ (рис. 3, а, б, кривые 2, 2', 2'', 3, 3', 3'') от v_n позволяют экстраполировать их до пересечения при некоторой $v_n=v_n^{**}$. Экстраполяция зависимостей h_2/h_1 (рис. 3, в, кривые 2', 2'') от v_n , которые также имеют монотонный характер, на ось абсцисс дает в точке пересечения величину v_n , близкую к v_n^{**} (таблица). Можно предположить, что при $v_n \geq v_n^{**}$ кривая плавления ПБ будет иметь один максимум при $T_{\text{пл}}^{**}$ (таблица), и все имеющиеся в полимере кристаллы будут переходить в расплав без перестройки в процессе плавления. Величина v_n^{**} служит мерой скорости кристаллизации эластомера из частичного расплава. По-видимому, величина v_n^{**} близка по величине к скорости вторичного зародышеобразования, которое определяет скорость роста кристаллов в полимерах [2]. Сопоставление ее с $v_n=40$ град/мин, при которой не происходит кристаллизация исследуемого образца ПБ из аморфного состояния, свидетельствует о том, что процесс первичного зародышеобразования является определяющим при кристаллизации эластомеров.

Так как величина v_n^{**} уменьшается с ростом температуры кристаллизации, можно ожидать, что начиная с некоторой T кривая плавления с одним максимумом может быть получена при $v_n \leq 320$ град/мин. Эта температура растет с уменьшением скорости нагревания. Для $v_n=5$ град/мин, при которой приборные искажения формы кривой плавления минимальны, величина T близка к 265 К. Из-за резкого снижения скорости кристаллизации при этой температуре получить экспериментальное подтверждение высказанного предположения для образца ПБ с содержанием цис-звеньев 92% не удалось. Кривая плавления с одним максимумом была получена при $v_n=5$ град/мин для образца ПБ с содержанием цис-звеньев 96,7%, закристаллизованного изотермически при $T=260$ К (рис. 2, в).

Таким образом, можно считать, что для образцов ПБ, закристализованных изотермически, исходному распределению кристаллов в образце соответствует кривая плавления с одним максимумом (рис. 2, б, кривая 7).

Об оценке равновесной температуры плавления $T_{\text{пл}}^0$. На рис. 5 изображены зависимости $T_{\text{пл},1}$ и T_k от температуры изотермической кристаллизации T для нескольких v_n . Исследованный интервал температур кристаллизации условно можно разделить на две части некоторой температурой кристаллизации $T=T^*$ (отмеченной на рис. 5 стрелкой для каждой v_n): при $T < T^*$ на кривых плавления наблюдаются три максимума, а при $T \geq T^*$ два. Это связывают с различием в процессах совершенствования структуры при разных степенях переохлаждения [10, 12]. $T_{\text{пл},1}$, $T_{\text{пл},2}$ в обеих областях линейно растут с ростом температуры кристаллизации, а $T_{\text{пл},3}$ не зависит от T . Температура конца плавления при $T < T^*$ также не зависит от T , а при $T > T^*$ повышается с температурой кристаллизации. Величина T^* понижается при увеличении скорости нагревания, что служит еще одним подтверждением кинетической природы максимума 3.

Для определения равновесной температуры плавления полимеров, закристаллизованных из расплава, часто используют метод, разработанный Гоффманом и Виксом [26] и предполагающий линейную экстраполяцию одной из указанных экспериментальных зависимостей, полученных при некоторой v_n , до пересечения с прямой $T_{\text{пл}}=T$ [10, 27, 28]. Однако, как следует из данных рис. 3, 5, на всей области определения функции $T_k(T)$, $T_{\text{пл},i}(T)$ для ПБ существенным образом зависят от скорости нагревания.

Полученные результаты позволяют предложить следующую процедуру определения $T_{\text{пл}}^0$: построить зависимости температур максимума $T_{\text{пл}}^{**}$ и конца (совпадающей с T_k при $T \geq T^*$) одногорбой кривой плавления от температуры кристаллизации и экстраполировать их до пересечения с прямой $T_{\text{пл}}=T$. Из двух величин экспериментально более просто определить значение T_k при $T \geq T^*$, при этом для 1,4-цис-полибутиадиена в от-

личие от некоторых других полимеров [2, 9] T_c не зависит от степени кристалличности образца.

Таким образом, исследование влияния скорости нагревания на характер плавления при различных температурах кристаллизации позволило уточнить способ определения $T_{\text{пл}}^0$; получить расчетным путем кривые плавления, соответствующие исходному распределению кристаллитов в эластомере (для ПБ при T , близких к $T_{\text{пл}}^0$, такие кривые имеют один максимум); разделить первичное и вторичное зародышеобразование для ПБ и показать, что процессом, определяющим скорость кристаллизации эластомеров, является первичное зародышеобразование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 3, p. 223.
2. Wunderlich B. Macromolecular Physics. N. Y.: Acad. Press, 1980, v. 3.
3. Романкевич О. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2417.
4. Hoffman J. D., Davis G. T., Lauritzen J. I. In: Treatise on Solid State Chemistry, N. Y.—L.: Plenum Press, 1976, v. 3, p. 497.
5. Селихова В. И., Бакеев Н. Ф., Зубов Ю. А., Котов Н. М., Сухов Ф. Ф., Щирец В. С., Белов Г. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1814.
6. Bair H. E., Salovey R., Huseby T. W. Polymer, 1967, v. 8, № 1, p. 9.
7. Вундерлих Б., Баур Х. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972.
8. Hellmuth E., Wunderlich B. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 10, p. 3039.
9. Wunderlich B., Czornyj G. Macromolecules, 1977, v. 10, № 5, p. 906.
10. Церетели Г. Й. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1975. 182 с.
11. Тейтельбаум Б. Я., Аношина Н. П. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 12, с. 211.
12. Сочава И. В. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 5, с. 1559.
13. Тейтельбаум Б. Я., Аношина Н. П. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 7, с. 1188.
14. Ягфаров М. Ш. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 888.
15. Ягфаров М. Ш. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2609.
16. Collins E. A., Chandler L. A. Rubber Chem. and Technol., 1966, v. 39, № 2, p. 193.
17. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1975.
18. Harrison I. R., Runt J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 2, p. 321.
19. Manual for DSC-2, Perkin-Elmer Corp. Norwalk, CT, 1974.
20. Годовский Ю. К., Барский Ю. П. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 3, с. 395.
21. Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 3, с. 403.
22. Grey A. P. In: Analytical Calorimetry. N. Y.: Plenum Press, 1968, p. 209.
23. Watson E. S., O'Neill M. J., Justin J., Brenner N. Analyt. Chem., 1964, v. 36, p. 1233.
24. O'Neill M. J. Analyt. Chem., 1964, v. 36, № 7, p. 1238.
25. Бухина М. Ф., Гальперина Н. М., Северина Н. Л. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 591.
26. Hoffman J. D., Weeks J. J. Res. Nat. Bur. Standards A, 1962, v. 66, № 1, p. 13.
27. Martuscelli E., Demma G. B. In: Polymer Blends: Processing, Morphology and Properties. N. Y.: Plenum Press, 1980, p. 101.
28. Bianchi E., Ciferri A., Tealdi A., Torre R., Valenti B. Macromolecules, 1974, v. 7, № 4, p. 495.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
16.III.1983

INFLUENCE OF THE RATE OF HEATING ON MELTING OF 1,4-cis-POLYBUTADIENE

Gal'perina N. M., Bakhina M. F.

Summary

To determine the shape of the curve and the melting point corresponding to the size distribution of crystals formed during isothermal crystallization the influence of the rate of heating on the character of melting curves of 1,4-cis-polybutadiene has been studied. The curve with one maximum was shown to correspond to such distribution. The primary nucleation was shown to affect the rate of crystallization of polybutadiene.