

УДК 541.64:532.78

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛИНЕЙНЫХ *транс*-ОЛИГОМЕРОВ ЦИКЛОПЕНТЕНА

© 1996 г. В. А. Ефимов

Ярославский государственный технический университет

150053 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 19.04.95 г.

Исследована кинетика кристаллизации нефракционированных образцов линейных *транс*-олигомеров циклопентена различной ММ. Установлено, что *транс*-полипентенилен характеризуется низким значением M_{kp} (<2000). Кинетика кристаллизации олигомеров с $M = 2200$ не подчиняется уравнению Аврами, а при $M \geq 3000$ описывается им. Значения константы n зависят от ММ образца и находятся в диапазоне 2.4 ± 0.2 – 4.00 ± 0.02 . Поверхностная энергия боковых и торцевых поверхностей кристаллитов, а также работа складывания макромолекул составляют 6.57×10^{-3} , 40.1×10^{-3} Дж/м² и 17.47 кДж/моль соответственно. Методом ДСК определены температуры стеклования (-76°C) и плавления (22°C) олигомеров. Показано, что олигомеры легко аморфизируются при закалке, а степень их кристалличности превышает степень кристалличности высокомолекулярного *транс*-полипентенилена.

Транс-полипентенилен является единственным синтетическим каучуком, характеризующимся, как и натуральный каучук, низкой кристалличностью при комнатной температуре в нерастянутом состоянии и способностью к быстрой кристаллизации при растяжении и охлаждении [1–4]. Сочетание низких температур стеклования (-97°C , ДТА) [5] и плавления (18°C , ДТА) [5] исключительно благоприятно для проявления его эластомерных свойств. Методом ДСК определены равновесные температуры плавления образцов, содержащих 77% ($30 \pm 2^{\circ}\text{C}$) [6], 85% (34°C) [7] и 100% *транс*-звеньев (40°C) [8]. Скорость кристаллизации полипентенилена легко регулируется путем варьирования содержания *транс*-звеньев в полимерной цепи [9, 10]. В работе [7] изучена кинетика кристаллизации полипентенилена ($\bar{M}_n = 9.6 \times 10^4$, содержание *транс*-звеньев 85%) в интервале 0 – 14°C .

Известно [11, 12], что скорость кристаллизации определяется не только микроструктурой полимерной цепи, но и ММ полимера. При этом валовая скорость процесса зависит от обоих этих факторов, причем в определенных условиях один из них может оказаться доминирующим.

Цель настоящей работы – исследование особенностей кристаллизации и плавления линейных *транс*-олигомеров циклопентена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы олигомеров (табл. 1) синтезировали путем полимеризации циклопентена в присутствии различных количеств гептена-1 аналогично

работе [13]. Образцы полимера очищали от остатков катализатора двукратным переосаждением метиловым спиртом из раствора в толуоле с последующим удалением остатков растворителя и осадителя при 60°C под вакуумом. Все операции проводили в атмосфере аргона.

Кинетику кристаллизации линейных олигомеров циклопентена исследовали методом дилатометрии. В случае быстро кристаллизующихся образцов использовали метод дифференциальной дилатометрии, позволяющий достаточно четко выделить процесс кристаллизации из валового изменения объема системы.

Процессы стеклования и плавления изучали с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-1B фирмы "Perkin-Elmer" в области -110 ... 50°C . Образцы кристаллизовали при 10°C , затем охлаждали до температуры жидкого азота и помещали в калориметр, охлажденный до $\sim 110^{\circ}\text{C}$. После первичного сканирования образцы резко охлаждали (закаливали) и проводили сканирование аморфизированного образца. Скорость сканирования составляла 15 град/мин.

Таблица 1. Характеристики образцов линейных олигомеров циклопентена

Образец	$[\eta]$, дL/g	\bar{M}_n	Содержание <i>цис</i> -звеньев в полимерной цепи, %
I	0.26	2240	6.7
II	0.34	2970	7.0
III	0.68	5500	7.1
IV	0.72	5890	8.9

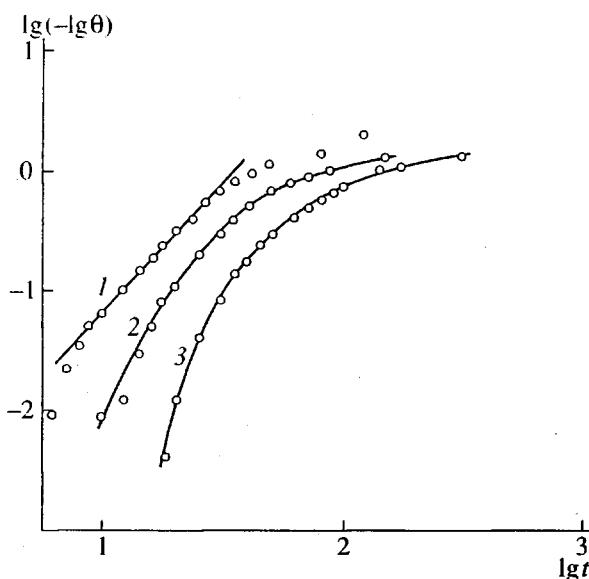


Рис. 1. Изотермы кристаллизации образца I в координатах Аврами. Температура кристаллизации 6 (1), 8 (2) и 10°C (3).

По кривым температурной зависимости теплоемкости определяли параметры стеклования и плавления [6]: T_c – по точке перегиба, T_{ml} – по максимуму тепловыделения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ изотерм кристаллизации (рис. 1, 2), представленных в координатах уравнения

$$\lg(-\lg Q) = \lg K + n \lg t \quad (1)$$

свидетельствует о том, что кинетика кристаллизации линейных *транс*-олигомеров циклопентена в значительной степени определяется ММ и температурой процесса. Следует отметить, что в ряде случаев экспериментальные данные не подчиняются уравнению Аврами или описываются им лишь в определенной части процесса.

Кристаллизация наиболее низкомолекулярного образца ($\bar{M}_n = 2240$) при 10 и 8°C (рис. 1) не подчиняется уравнению Аврами. Константа n непрерывно понижается с глубиной процесса, причем степень зависимости n от Q уменьшается при снижении температуры. Понижение температуры кристаллизации до 6°C приводит к тому, что в своей небольшой части процесс протекает в соответствии с уравнением Аврами.

Увеличение ММ олигопентенилена (образец II) на одну треть по сравнению с образцом I обуславливает существенное уменьшение степени отклонения экспериментальных данных от теоретической зависимости. При этом процесс можно условно разделить на две стадии: на начальном этапе экспериментальные данные подчиняются уравне-

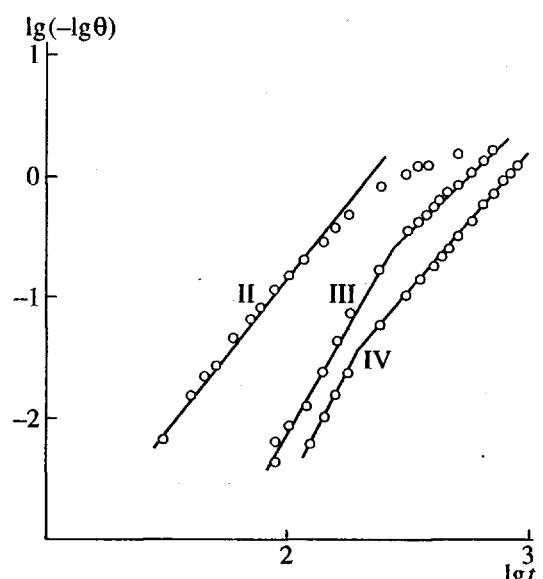


Рис. 2. Изотермы кристаллизации образцов II, III и IV в координатах Аврами. Температура кристаллизации 10°C.

нию Аврами, на второй стадии наблюдается замедление кристаллизации, приводящее к уменьшению показателя n (рис. 2). Необходимо отметить, что вторая стадия кристаллизации образца III при 10°C и образца IV во всем исследованном диапазоне температур также описывается уравнением Аврами (рис. 2). Значения констант n и k для начальных этапов (α – доля процесса, приходящаяся на первый этап) и второй стадии кристаллизации представлены в табл. 2.

Изменение вида изотерм кристаллизации, наблюдающееся при достаточно небольшом увеличении ММ олигомеров циклопентена (рис. 1, 2), вызвано, очевидно, существенным изменением относительных вкладов в валовую скорость кристаллизации процессов, различающихся кинетическими параметрами и обусловленных наличием в образцах макромолекул различной ММ.

В работе [14] на примере ПЭГ было показано, что при увеличении ММ олигомеров происходит резкое замедление скорости кристаллизации, которая достигает своего минимального значения при M_{kp} . Последующее повышение ММ приводит к росту скорости, которая быстро достигает относительного максимума и при дальнейшем увеличении ММ постепенно снижается. Согласно работе [14], минимум при M_{kp} вызван переходом от кристаллизации с вытянутыми макромолекулами к кристаллизации со складыванием макромолекул, что сопровождается одновременным резким изменением скорости процесса и изменением морфологии.

Аналогичная зависимость должна существовать и для линейных олигомеров и полимеров

Таблица 2. Кинетические параметры кристаллизации линейных олигомеров циклопентена

Образец	$T, \text{К}$	$\Delta T, \text{К}$	n	k	$t_{1/2}, \text{мин}$	$\sigma\sigma_e \times 10^6, \text{Дж}^2/\text{м}^4$	$\sigma_e \times 10^3, \text{Дж}/\text{м}^2$	$q, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\alpha, \%$
I	279	32	2.14	1.10×10^{-3}	12.5				
	281	30	—	—	29.5				
	283	28	—	—	51.8				
II	279	32	2.46	8.65×10^{-5}	38.0	272.5	41.5	18.08	97
	281	30	2.25	7.76×10^{-5}	58.9				94
	283	28	2.59	2.45×10^{-6}	143.9				67
III	279	32	2.99	1.27×10^{-6}	83.2	252.8	38.5	16.77	91
	281	30	3.32	7.67×10^{-8}	120.2				70
	283	28	3.77 (2.00)	1.63×10^{-9}	281.8				50
IV	279	32	3.61 (2.30)	3.91×10^{-8}	109.6	264.9	40.3	17.55	40
	281	30	3.98 (1.95)	1.15×10^{-9}	186.2				30
	283	28	4.02 (2.41)	5.57×10^{-11}	602.6				10

Примечание. σ, σ_e – поверхностная энергия боковых и торцевых поверхностей кристаллитов, q – работа складывания макромолекул. В скобках указаны данные для второй стадии кристаллизации.

циклопентена. На рис. 3 в логарифмических координатах для определенных степеней переохлаждения приведена зависимость скорости кристаллизации олигопентенилена от его ММ. В качестве константы скорости кристаллизации использована величина, обратная времени полукисталлизации $1/t_{1/2}$. В указанные зависимости включены также данные для полипентенилена с $M = 9.6 \times 10^4$ [7]. Анализ представленных зависимостей свидетельствует о том, что снижение ММ полипентенилена с 1×10^5 до 2×10^3 приводит к непрерывному росту скорости кристаллизации. Поскольку, как показано ниже, ММ образцов II–IV

больше M_{kp} , следовательно, полученные экспериментальные точки находятся на правой, нисходящей стороне относительного максимума в зависимости скорости кристаллизации от ММ (рис. 3). Это указывает, если сравнивать с ПЭГ ($M_{kp} = 4000$), на сильный сдвиг относительного максимума и, следовательно, M_{kp} в область более низких значений ММ. Резкий рост скорости кристаллизации при переходе от образца III к образцу I позволяет предположить, что образец I находится в области относительного максимума, а M_{kp} составляет около 1.5×10^3 (рис. 3).

Так как исследуемые образцы олигомеров характеризуются наиболее вероятным распределением Флори [13], очевидно, что при данном предположении наиболее низкомолекулярный образец I должен содержать определенную долю молекул с $M < M_{kp}$. Причиной наблюдаемого характера изотерм кристаллизации этого образца является, очевидно, наличие в нем наравне с основной фракцией молекул ($M > M_{kp}$) соизмеримой с ней по количеству фракции с $M \leq M_{kp}$, скорости кристаллизации отдельных макромолекул в которой по аналогии с ПЭГ [14] различаются на несколько порядков. Уменьшение степени зависимости n от глубины процесса с уменьшением температуры кристаллизации и частичное подчинение процесса уравнению Аврами при 6°C связано с нивелировкой скоростей кристаллизации молекул различной массы, вызванной увеличением степени переохлаждения [14].

Наблюдаемый вид изотерм кристаллизации образцов II–IV не может быть связан с наличием молекул с $M \leq M_{kp}$, поскольку доли молекул, кристаллизующихся на первой и второй стадиях про-

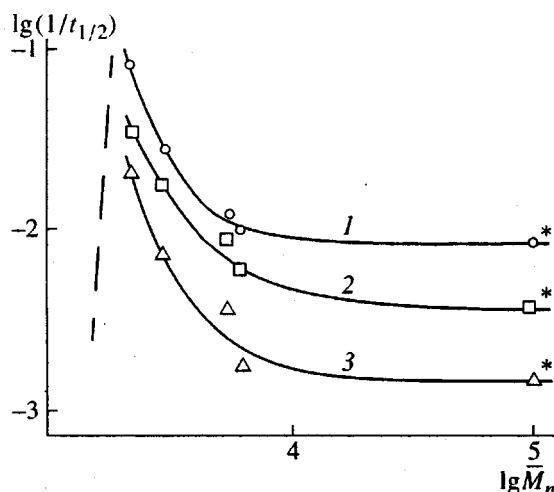


Рис. 3. Зависимость обратной величины полукисталлизации от ММ транс-олигомеров циклопентена. Температура кристаллизации 6 (1), 8 (2) и 10°C (3). Звездочки – данные работы [13].

цесса, для всех исследованных образцов соизмеримы между собой.

При анализе экспериментального материала обращает на себя внимание ряд особенностей кристаллизации олигомеров циклопентена. Снижение ММ и температуры кристаллизации приводят к уменьшению значений n (табл. 2) с 4.00 ± 0.02 (образец IV, 8 и 10°C) до 2.4 ± 0.2 (образец II), что формально свидетельствует о переходе от сферолитной кристаллизации с гомогенным зародышебразованием к кристаллизации с образованием стержневидных структур [12, 15].

Продукты сометатезиса циклопентена и α -олефинов отвечают общей формуле [16]



где n – степень полимеризации, R – углеводородный радикал в $\text{CH}_2=\text{CHR}$.

Уменьшение ММ олигомеров обусловливает увеличение доли концевых групп в макромолекуле и, следовательно, вероятность их влияния на процесс кристаллизации, находящее свое выражение в снижении значения n . Повышение температуры приводит к аналогичному результату за счет возрастания термических помех сферолитическому росту [17].

Исходя из данных, представленных в табл. 2, следует, что увеличение ММ олигомеров выше 7×10^3 – 7×10^4 должно привести к полному исчезновению первой, соответствующей теории, стадии процесса. Подтверждением данному утверждению служит удовлетворительное совпадение значений n , определенных нами для второй стадии процесса (табл. 2) и найденных в работе [7] ($n = 2.48$ – 2.52) при изучении кристаллизации высокомолекулярного полипентенилена.

Зависимость суммы нормированных констант скоростей валовой кристаллизации и транспортного члена от температурного параметра ($T_{\text{пл}}^0 / T \Delta T$) представлена на рис. 4. В качестве ΔG_η использовано значение энергии активации вязкого течения ΔF (кДж/моль) из соотношения Вильямса–Ландела–Ферри. На основании полученных результатов определены значения произведения $\sigma \sigma_e$ (табл. 2). При расчете использованы следующие значения параметров: $\Delta H_{\text{пл}} = 8.09$ кДж/моль [8], $b_0 = 4.97 \times 10^{-10}$ м [18] и $d = 1.05$ г/см³ [18]. Среднее значение произведения $\sigma \sigma_e$ составляет 263.4×10^{-6} Дж²/м⁴. Оценка значения σ может быть выполнена на основании эмпирического соотношения $\sigma = 0.106 b_0 \Delta H_{\text{пл}}$ [19]. Расчет приводит к значению $\sigma = 6.57 \times 10^{-3}$ Дж/м². Значения σ_e для этих образцов, рассчитанные из произведения $\sigma \sigma_e$ на основе полученной величины σ , представлены в табл. 2. Среднее значение σ_e для образцов II–IV равно 40.1×10^{-3} Дж/м².

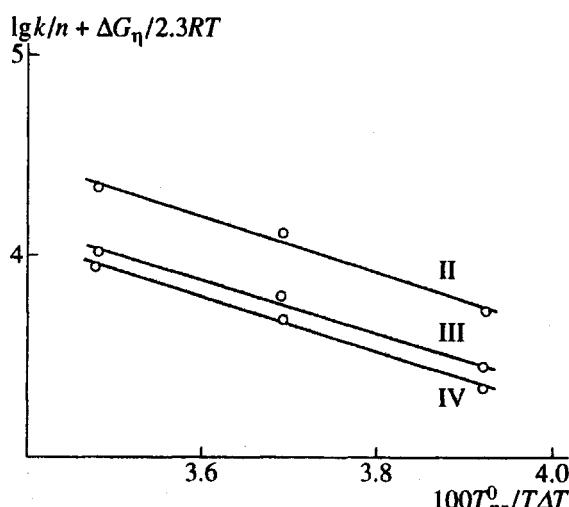


Рис. 4. Зависимость суммы нормированных констант скоростей валовой кристаллизации и транспортного члена от температурного параметра $T_{\text{пл}}^0 / T \Delta T$.

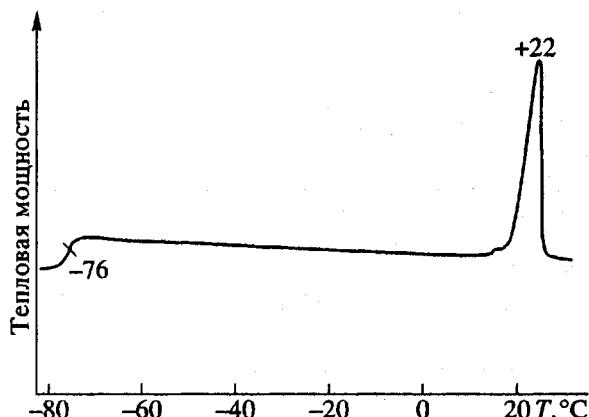


Рис. 5. Типичная термограмма линейных транс-олигомеров циклопентена, закристаллизованных при 10°C.

Для расчета работы складывания макромолекул q [20]

$$q = 2A_0\sigma_e,$$

где $A_0 = a_0 b_0$ – площадь поперечного сечения молекулы, использовано значение A_0 , равное 36.18×10^{-20} м² [18]. Значения q представлены в табл. 2. Среднее значение $q = 17.47$ кДж/моль.

Аналогичные расчеты на основании данных работы [7] были выполнены для случая кристаллизации высокомолекулярного полипентенилена, содержащего 85% транс-звеньев. При использовании в расчетах энталпии плавления ($\Delta H_{\text{пл}} = 12.0$ кДж/моль), определенной авторами [7], получены следующие значения параметров: $\sigma \sigma_e = 375.8 \times 10^{-6}$ Дж²/м⁴, $\sigma = 9.75 \times 10^{-3}$ Дж/м², $\sigma_e = 38.54 \times 10^{-3}$ Дж/м², $q = 16.79$ кДж/моль. Значе-

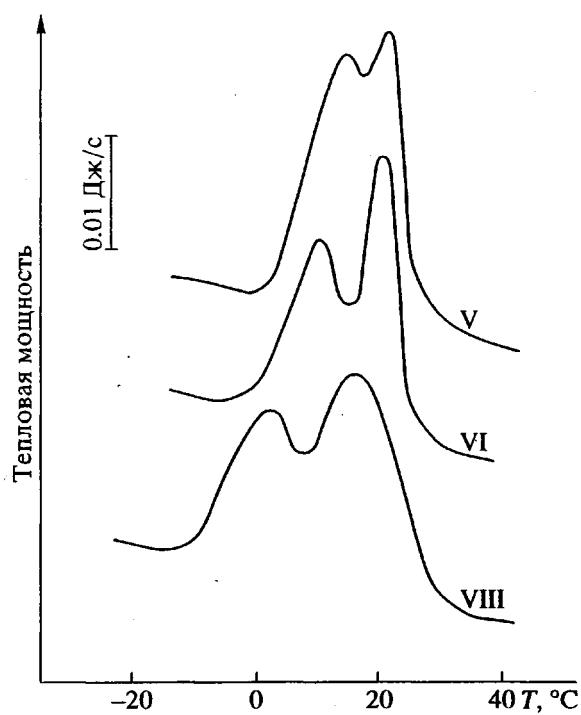


Рис. 6. Кривые плавления аморфизированных образцов *транс*-олигомеров циклопентена. Характеристика образцов дана в табл. 3.

ние $\sigma\sigma_c$ почти в 1.5 раза превышает значение этого параметра, полученное для линейных олигомеров. Однако при использовании в расчетах $\Delta H_{пл} = 8.09$ кДж/моль [8] получаем следующие значения параметров: $\sigma\sigma_c = 253.3$ Дж 2 /м 4 , $\sigma = 6.57$ Дж/м 2 , $\sigma_c = 38.54 \times 10^{-3}$ Дж/м 2 , $q = 16.79$ кДж/моль. Сравнение значений указанных параметров для линейных олигомеров циклопентена и высокомолекулярного полипентенилена свидетельствует о том, что ММ олигомеров выше M_{kp} , т.е. особенности кристаллизации образцов II–IV, как отмечалось выше, не могут быть объяснены наличием в образцах значительной доли молекул с $M < M_{kp}$.

Таблица 3. Температура плавления и степень кристалличности линейных *транс*-олигомеров циклопентена

Образец*	\bar{M}_n	$[\eta]$, дл/г	Содержание <i>транс</i> -звеньев, %	$T_{пл}$, °C	ω , %
Образец из работы [9]	–	6	90	–	40
V	2590	0.28	91	22.3	68.8**
VI	1650	–	90	21.9	54.2**
VII	1370	0.16	93	21.8	83.2
VIII	941	0.08	93	17.0	75.6**

* Катализатор WCl_6 – эпихлоргидрин – $Al_2(i-Bu)_3Cl_3$.

** Аморфизированные образцы.

На рис. 5 представлена типичная термограмма линейных *транс*-олигомеров циклопентена. Температура стеклования олигомеров (-76 °C) несколько выше значений, полученных для высокомолекулярных образцов, но совпадает со значением (-75 °C), найденным в работе [6]. Плавление протекает в достаточно узком температурном интервале ($T_{пл} = 22$ °C). Однако при резкой закалке олигомеры, как и высокомолекулярный *транс*-полипентенилен [6], легко аморфизируются, что приводит к получению мультиплетных пиков плавления (рис. 6). Форма кривых плавления в этом случае обусловлена рекристаллизационными процессами [21–23].

Температура плавления аморфизированных образцов олигомеров ($M > 10^3$) составляет около 22 °C (табл. 3). Для образца VII она равна 17 °C. Снижение $T_{пл}$, наблюдаемое при уменьшении ММ олигомеров ниже 1370, свидетельствует о том, что M_{kp} больше или равна ММ образца VII [6, 15], что согласуется с изложенным выше экспериментальным материалом по кинетике кристаллизации линейных олигомеров циклопентена.

Степень кристалличности ω образцов рассчитывали по формуле [6]

$$\omega = \Delta H_{пл} / \Delta H_{пл}^0,$$

где $\Delta H_{пл}^0$ – удельная теплота плавления полностью закристаллизованного образца, равная 8.09 кДж/моль [8]. Данные, представленные в табл. 3, свидетельствуют о более высокой степени кристалличности олигомеров циклопентена по сравнению с высокомолекулярным *транс*-полипентениленом. Степень кристалличности образцов олигомеров при закалке несколько снижается (табл. 3), но остается на достаточно высоком уровне и превышает степень кристаллизации неморфизированных высокомолекулярных *транс*-полипентенилов.

На основании полученных данных можно сделать два основных вывода. Скорость, кинетические параметры и глубина кристаллизации линейных *транс*-олигомеров циклопентена в значительной степени определяются их ММ. Низкие значения M_{kp} и q свидетельствуют о высокой термодинамической гибкости полимерной цепи *транс*-полипентенилена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G. // Angew. Chem. 1964. B. 76. № 18. S. 765.
2. Chem. Eng. News. 1964. V. 42. № 14. P. 42.
3. Dall'Asta G., Scaglione P. // Rubber Chem. Technol. 1969. V. 42. № 6. P. 1235.
4. Kraus G., Gruber J.T. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1972. V. 13. № 2. P. 891.

5. Dall'Asta G., Motroni G. // Angew. Makromol. Chem. 1971. B. 16/17. S. 51.
6. Бессонова Н.П., Годовский Ю.К., Шейкер А.П., Яковлева М.К., Абкин А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 1950.
7. Capizzi A., Gianotti G. // Makromol. Chem. 1972. B. 157. S. 123.
8. Wilkes C.E., Peklo M.J.P., Minchak R.J. // J. Polym. Sci. C. 1973. № 43. P. 97.
9. Hass F., Theisen D. // Kautsch. Gummi Kunstst. 1970. B. 23. № 10. S. 502.
10. Minchak R.J., Tucker H. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1972. V. 13. № 2. P. 885.
11. Годовский Ю.К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976. С. 15.
12. Мандельберг Л. Кристаллизация полимеров. М.; Л.: Химия, 1966. С. 87.
13. Ефимов В.А., Турцов Б.С., Шилов А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1927.
14. Годовский Ю.К., Слонимский Г.Л., Гарбар Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 813.
15. Шарплез А. Кристаллизация полимеров. М.: Мир, 1968.
16. Herrison J.-L., Chauvin Y. // Makromol. Chem. 1971. B. 141. S. 161.
17. Ueberreiter K., Steiner K. // Makromol. Chem. 1966. B. 91. S. 175.
18. Natta G., Bassi I.W., Fagherazzi G. // Eur. Polym. J. 1969. V. 5. № 1. P. 239.
19. Thomas D.G., Staveley A.K. // J. Chem. Soc. 1952. P. 4569.
20. Hoffman J.D. // SPE Trans. 1964. V. 4. P. 315.
21. Сочава И.В., Церетели Г.И., Смирнова О.И. // Физика твердого тела. 1972. Т. 14. № 2. С. 553.
22. Тейтельбаум Б.Я., Тузова Л.Л. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 917.
23. Ягфаров М.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2537.

Crystallization Kinetics of Linear Cyclopentene *trans*-Oligomers

V. A. Efimov

*Yaroslavl' State Technical University
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl', 150053 Russia*

Abstract—The crystallization kinetics of non-fractionated linear cyclopentene *trans*-oligomers with various molecular masses was studied. It was established that *trans*-polypentenylene is characterized by low values of M_{cr} (< 2000). The crystallization kinetics of oligomers with $M = 2200$ does not satisfy the Avrami equation, while the process for $M \geq 3000$ obeys this law. The value of parameter n depends on the molecular mass of the sample and falls within the interval from 2.4 ± 0.2 to 4.00 ± 0.02 . The surface energy of the side and end crystal faces, and the work on folding macromolecules are 6.57×10^{-3} J/m², 40.1×10^{-3} J/m², and 17.47 kJ/mol, respectively. The glass transition temperature (-76°C) and the melting point (22°C) of the oligomers were determined from data of DSC measurements. It is shown that oligomers are readily amorphized on quenching. The degree of crystallinity of the *trans*-polypentenylene oligomers exceeds that of a high-molecular-mass *trans*-polypentenylene.