

УДК 541.645:542.65

РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА ПОСЛЕ
ЧАСТИЧНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Г. И. Церетели, И. В. Сочава

Известно, что изотермическая кристаллизация переохлажденного расплава полимера приводит к образованию широкого, непрерывного по степени совершенства набора кристаллитов. При повышении температуры процесс плавления кристаллитов различной температурной стабильности осложняется рекристаллизацией образующегося расплава и реорганизацией кристаллитов. В зависимости от условий нагревания результирующая кривая плавления в различной степени отражает температурные пределы устойчивости кристаллитов исходной морфологии. Частичный расплав, образующийся при нагревании закристаллизованного образца до некоторой температуры в интервале плавления $T_{\text{ч.пл.}}$, имеет потенциальную возможность закристаллизоваться как при этой температуре, так и при последующем охлаждении образца.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей перекристаллизации частичного расплава на примере неопрена W. Исследование кривых плавления образцов, первоначально изотермически закристаллизованных, а затем после частичного плавления подвергавшихся перекристаллизации при охлаждении до температуры изотермической кристаллизации, проводили методом определения теплоемкости при дискретной подаче тепла. Получаемое из опыта значение $\Delta C_p(T) = C_{\text{кр}} - C_{\text{ам}}$ определяется количеством кристаллитов, расплавившихся при данной температуре, в том случае, если при нагревании отсутствуют рекристаллизация расплава и реорганизация кристаллитов. В противном случае $\Delta C_p(T)$ уменьшается за счет теплоты рекристаллизации. $\Delta C_p(T)$, очевидно, определяется тем количеством кристаллитов, которые при данной температуре расплавились, и соответствующий им расплав вновь не закристаллизовался.

Исследование кривых плавления после перекристаллизации проводили на трех образцах неопрена W. Образец 1 — сухой полихлоропрен и образец 2 — полихлоропрен, пластифицированный 25% толуола, — изотермически кристаллизовали при 0°, образец 3 — сухой полихлоропрен — при 22°.

Форма кривых плавления указанных образцов и ее зависимость от способа нагревания подробно изучены в работе [1]. Было показано, что различие форм кривых плавления связано с различным влиянием рекристаллизации расплава и реорганизации кристаллитов на плавление исходного распределения кристаллитов. В том случае, когда роль этих процессов минимальна (образец 3), наблюдаемая кривая плавления близка к виду первоначального распределения кристаллитов. Это распределение характеризуется наличием максимума в начале интервала плавления.

Рассмотрим вначале вид кривых плавления перекристаллизованных образцов для тех случаев, когда процесс перекристаллизации достиг или почти достиг насыщения (рис. 1, кривые 2). Перекристаллизация после частичного плавления приводит к качественному изменению кривых плавления всех образцов, причем $T_{\text{ч.пл.}}$ (21,6; 17 и 33° для образцов 1—3 соответственно) делит кривую плавления на две части, которые ниже будем

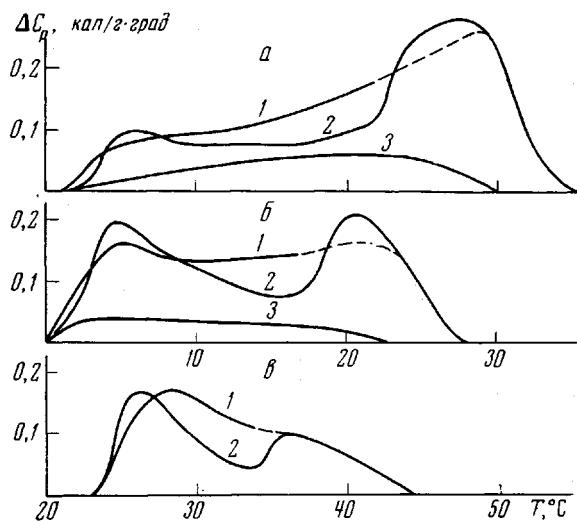


Рис. 1. Температурные зависимости ΔC_p кристаллического и аморфного полихлоропрепов в интервале плавления:

1 — изотермически закристаллизованные образцы, 2 — после частичного плавления перекристаллизованы при температуре изотермической кристаллизации, 3 — перекристаллизованы после частичного плавления при переохлаждении в 3°. а — г — образцы 1—3 соответственно

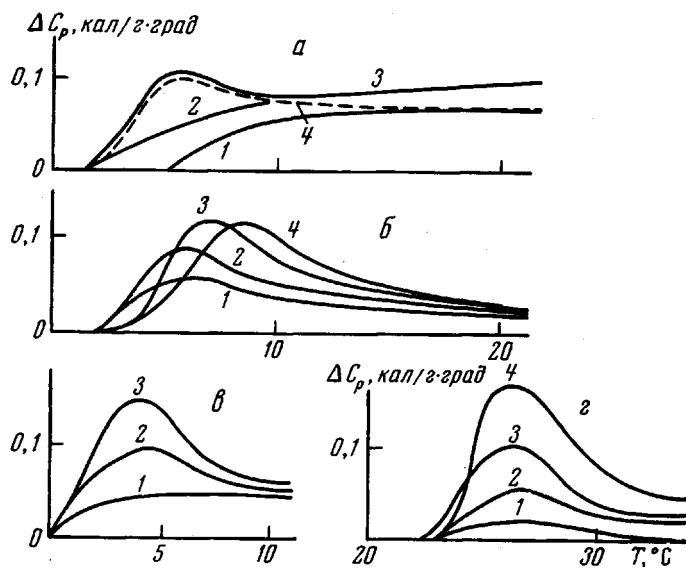


Рис. 2. Температурные зависимости ΔC_p перекристаллизованного расплава и аморфного полихлоропрена для различных времен перекристаллизации:

а — образец 1 при $T_{\text{ч.пл}} = 21,6^\circ$ через 1 (1), 17 (2) и 72 час. (3), вторично перекристаллизованный образец 1 при $T_{\text{ч.пл}} = 21,6^\circ$ через 72 часа (4); б — образец 1 после 10 час. отжига при $T_{\text{ч.пл}} = 21,6^\circ$ через 17 (1), 72 (2), 170 (3) и 480 час. (4); г — образец 2 при $T_{\text{ч.пл}} = 11^\circ$ через 1,5 (1), 12 (2) и 85 час. (3); д — образец 3 при $T_{\text{ч.пл}} = 33^\circ$ через 1,5 (1), 17 (2), 40 (3) и 140 час. (4)

условно называть низкотемпературной и высокотемпературной. Во всех рассмотренных случаях однократная перекристаллизация практически не меняет площади высокотемпературной части кривых плавления. Отсюда следует, что плавление кристаллитов, образовавшихся при перекристаллизации, заканчивается к температуре частичного плавления. После вторичной перекристаллизации первого образца ($T_{\text{ч.пл}} = 21,6^\circ$) форма кри-

вой плавления перекристаллизованного частичного расплава не изменяется (рис. 2, а, кривая 4), а соответствующая ей теплота плавления уменьшается незначительно (на 6%). Таким образом, низкотемпературная часть кривых полного плавления является кривой плавления перекристаллизованного частичного расплава.

На всех кривых перекристаллизованного частичного расплава наблюдается максимум в начале интервала плавления, независимо от формы кривой, плавления исходного изотермически закристаллизованного образца (рис. 1, кривые 2). Для образцов 1 и 2 значения ΔC_p в максимуме на кривых плавления перекристаллизованного расплава больше значений ΔC_p при такой же температуре на кривых плавления изотермически закристаллизованных образцов. В случае образца 3 максимальные значения ΔC_p совпадают. Вблизи температуры частичного плавления величина ΔC_p на кривых 2 во всех рассмотренных

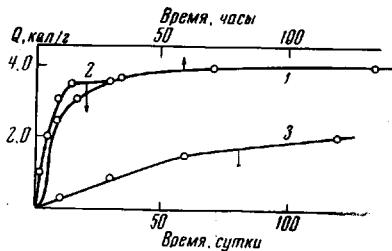


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость теплоты плавления Q от продолжительности изотермической кристаллизации:

1—3 — образцы 1—3 соответственно при $T_{\text{кр}} = 0$ (1, 2) и 22° (3)

Рис. 4. Температурные зависимости ΔC_p кристаллического и аморфного полихлоропрена для различных времен изотермической кристаллизации:

а — образец 1 через 10 (1), 17 (2) и 72 час. (3); б — образец 2 через 3 (1), 6 (2), 9 (3), 15 (4) и 30 суток (5); в — образец 3 через 10 (1), 30 (2), 60 (3) и 140 суток (4)

случаях меньше, чем на кривых 1. Для всех трех образцов полная теплота плавления после перекристаллизации меньше на 10%. Единая форма кривых плавления перекристаллизованного частичного расплава с максимумами в начале интервала плавления означает, что при нагревании перекристаллизованного образца рекристаллизация возникающего в процессе измерения расплава и реорганизация кристаллитов минимальны.

Таким образом, можно утверждать, что для приведенных значений $T_{\text{ч.пл}}$ кривая плавления перекристаллизованного расплава верно отражает качественное распределение кристаллитов, образующихся при перекристаллизации.

Соответствие формы кривых плавления перекристаллизованного расплава виду исходного распределения кристаллитов по степени совершенства сохраняется при понижении и нарушается при значительном повышении $T_{\text{ч.пл}}$. Так, повышение $T_{\text{ч.пл}}$ до 23° образца 2 приводит к тому, что форма кривой плавления перекристаллизованного расплава практически полностью повторяет форму кривой плавления изотермически закристаллизованного образца. Изложенные выше результаты относились к тем случаям, когда процесс перекристаллизации достиг насыщения.

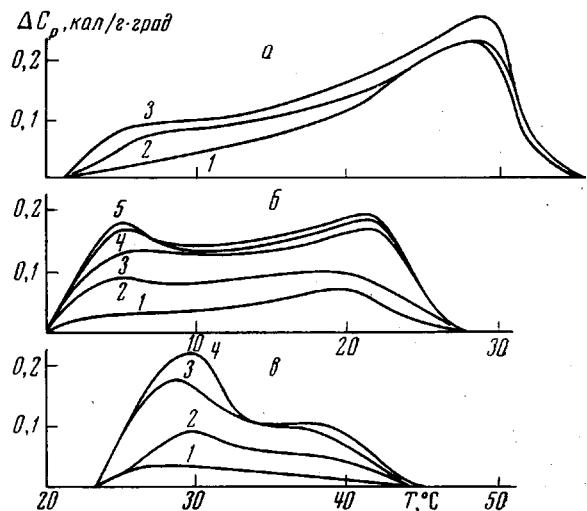


Рис. 4

Прежде чем перейти к рассмотрению кинетики перекристаллизации, приведем результаты калориметрического определения кинетики кристаллизации исследуемых образцов (рис. 3). Полупериод кристаллизации $t_{1/2}$ для образца 1 равен 8, для образца 2 — 170 час., а время, за которое процесс кристаллизации достигает насыщения, t_{\max} , равно 72 и 360 час. соответственно. Для начальной стадии кристаллизации образца 1 мы воспользовались данными по кинетике изотермической кристаллизации этого же образца, приведенными в работе [2] (при времени кристаллизации, большем $t_{1/2}$, наши результаты и результаты [2] совпадают). При кристаллизации обоих образцов в течение времени, равного $2t_{\max}$, теплота плавления не увеличивалась. По-видимому, в образцах 1 и 2 при $T_{\text{кр}} = 0^\circ$ вторичная кристаллизация практически отсутствует. В образце 3 процесс кристаллизации не заканчивается и через 4,5 месяца, так что в этом случае о $t_{1/2}$ можно только сказать, что последний не меньше 40 суток.

Как показали измерения теплоемкости, форма кривых плавления образцов 1 и 2 зависит от глубины кристаллизации (рис. 4). На последних стадиях кристаллизации увеличение общей теплоты плавления происходит в основном за счет кристаллитов, переходящих в расплав в начале интервала плавления. Отсутствие подобия формы кривых плавления для различных времен кристаллизации связано, по-видимому, с разными скоростями реорганизации на различных этапах. Следует отметить, что максимальная температура плавления во всех образцах не зависит от времени кристаллизации, а определяется лишь способом изменения.

Рассмотрим теперь кинетику перекристаллизации частичного расплава при охлаждении образцов до температуры изотермической кристаллизации (рис. 5). $T_{\text{ч.пл}}$ в этих опытах составляла 21,6; 11 и 33° для образцов 1—3 соответственно. Изучение кинетики перекристаллизации образца 1 было проведено с большим переохлаждением, чем двух других, так как количество частичного расплава, способного к перекристаллизации при равном переохлаждении, мало. Процесс перекристаллизации идет быстрее, чем процесс кристаллизации, что согласуется с результатами работы [3]. Для образцов 1—3 $t_{1/2}$ равно 1,6 и 35 час., а t_{\max} — 48, 100 и 170 час. соответственно. Большая скорость перекристаллизации по сравнению со скоростью кристаллизации, как показано в работе [3] для полиэтилена, обусловлена тем, что перекристаллизация идет на атермических зародышах, т. е. на готовых ядрах, которые остаются в расплаве после частичного плавления и служат центрами перекристаллизации расплава при последующем охлаждении образца. В связи с тем, что в процессе перекристаллизации практически отсутствует период зародышеобразования, начальные стадии перекристаллизации и кристаллизации сильно различаются по скоростям. Были проведены опыты по рекристаллизации частичного расплава, в которых переохлаждение составляло 3°, а время перекристаллизации 20 мин. (минимальное время установления теплового равновесия в калориметре). Теплоемкость перекристаллизованного таким способом частичного расплава определяли за один акт нагрева. Соответствующие измерения были проведены во всем интервале плавления для трех образцов. Полученные кривые приведены на рис. 1. Эти данные указывают на то, что, по-видимому, при охлаждении калоримет-

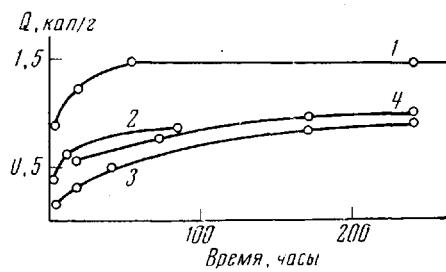


Рис. 5. Зависимость теплоты плавления перекристаллизованного расплава от продолжительности перекристаллизации:

1—3 — образцы 1—3 соответственно при $T_{\text{ч.пл}} = 21,6$ (1), 11 (2) и 33° (3); 4 — образец 1 после 10 час. отжига при 21,6°

ра от температуры частичного плавления до 0° в образцах 1 и 2 идет неизотермическая перекристаллизация. Для образца 3 кривая совпадает с осью абсцисс. Монотонный характер зависимости темплоемкости от температуры, свойственный начальной стадии перекристаллизации образцов 1 и 2 (кривые 1 и 2 на рис. 2, а и кривая 1 на рис. 2, б), является, по всей вероятности, следствием указанной неизотермичности. При дальнейшем увеличении времени перекристаллизации на кривых плавления образцов 1 и 2 появляется максимум, и увеличение теплоты плавления перекристаллизованного расплава проявляется в основном в увеличении площади под этим максимумом. Значения ΔC_p , вблизи температуры частичного плавления мало изменяются на последней стадии перекристаллизации. Завершение процесса перекристаллизации происходит, по-видимому, за счет образования кристаллитов низкого качества. Для третьего образца кривые плавления перекристаллизованного расплава уже на начальной стадии имеют четко выраженный максимум в начале интервала плавления.

Выдерживание образца при $T_{\text{ч. пл}}$ должно способствовать разрушению тех образований в расплаве, которые инициируют перекристаллизацию при последующем охлаждении, и, следовательно, уменьшать скорость перекристаллизации. Действительно, после 10 час. отжига при $T_{\text{ч. пл}} = 21.6^\circ$ образца 1, первоначально изотермически закристаллизованного при 0° , величина ΔC_p , измеренная за один акт нагрева при переохлаждении в 3° , равна нулю. Проведенное после такого отжига исследование скорости перекристаллизации показало, что полуperiод и время завершения процесса перекристаллизации увеличились в 10 раз. Зависимость скорости перекристаллизации частичного расплава от времени выдерживания образца при температуре частичного расплава позволяет сделать вывод о том, что установление теплового равновесия в расплаве происходит медленно.

Следует отметить, что длительный отжиг приводит не только к уменьшению скорости перекристаллизации, но и к уменьшению теплоты плавления перекристаллизованного частичного расплава. Одновременно с этим в результате отжига увеличивается теплота плавления кристаллитов ($T_{\text{пл}} > T_{\text{ч. пл}}$). Полная теплота плавления образца одинакова для двух способов перекристаллизации, но меньше, чем теплота плавления изотермически закристаллизованного образца. Сравнение кривых плавления 3 на рис. 2, а и 4 на рис. 2, б показывает, что после длительного отжига уменьшается доля кристаллитов, закристаллизовавшихся неизотермически, и максимум на кривой плавления появляется уже в начале перекристаллизации.

Выводы

1. Перекристаллизация после частичного плавления образцов полихлоропрена W, первоначально изотермически закристаллизованных, приводит к качественному изменению формы кривых плавления.

2. При нагревании реорганизация перекристаллизованного расплава незначительна, и форма кривой плавления таких кристаллитов соответствует виду их распределения по степени совершенства. Указанное соответствие уменьшается по мере приближения $T_{\text{ч. пл}}$ (температура частичного плавления) к максимальной температуре плавления.

3. Скорость перекристаллизации частичного расплава зависит от времени отжига образца при $T_{\text{ч. пл}}$.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
8 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Сочава, Г. И. Церетели, Высокомолек. соед., Б13, 155, 1971.
2. Г. Е. Новикова, О. Н. Трапезникова, Каучук и резина, 1964, № 8, 1.
3. W. Banks, H. Gordon, A. Sharples, Polymer, 4, 289, 1963.

RECRYSTALLIZATION OF POLYCHLOROPRENE AFTER PARTIAL MELTING

G. I. Tsereteli, I. V. Sochava

Summary

The melting curves of polychloroprene W samples, previously crystallized isothermally and after partial melting recrystallized under cooling were studied by determining the heat capacity under discrete heat supply. An analysis of the recrystallization kinetics of partial melt showed that its rate depends on the time of annealing of the sample at the partial melting temperature $T_{p.m.}$. At minimum (practicable) annealing time the half-period time $t_{1/2}$ and the total recrystallization time t_{max} are less than for initial crystallization. Prolonged exposure of the sample at $T_{p.m.}$ increases $t_{1/2}$ and t_{max} , i. e. decreases the recrystallization rate. The maximum on the melting curves of the recrystallized melt is observed at the beginning of the melting range irrespective of the shape of the melting curves of the samples studied, which corresponds to initial isothermal crystallization. The same shape of the melting curves of recrystallized melt indicates that on heating during measurements the reorganization of such crystallites is insignificant and the shape of the melting curves corresponds to their degree of perfection distribution. This correspondence diminishes as $T_{p.m.}$ approaches the maximum melting temperature.
