

УДК 541.64:532.78

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИБУТИЛЕНАДИПИНАТА

М. Ш. Ягфаров

На основе калориметрических данных, полученных методом изотермического теплового моста, исследован процесс рекристаллизации при плавлении полибутиленадипината. Тепловые эффекты, обусловленные рекристаллизацией, определены путем повторного плавления после вторичной кристаллизации. Предложен способ определения количества рекристаллизующейся фазы. Получены данные о рекристаллизующейся массе и об изменении ее по мере протекания процесса плавления.

Значительный экспериментальный материал, имеющийся в настоящее время в литературе, показывает, что процесс плавления полимеров нередко протекает весьма сложно. Внешним проявлением этого факта является, например, множественность пиков плавления, наблюдаемая иногда на кривых теплоемкости, ДТА. Причины такой мультиплетности в большинстве случаев достаточно подробно изучены [1–10]. Мало исследованным, однако, остается явление рекристаллизации в ходе процесса плавления. Рекристаллизация в соответствующих условиях также вызывает расщепление пика, тем не менее обнаружение и исследование этого процесса, накладывающегося на процесс плавления, представляет значительные трудности. В связи с этим, хотя рекристаллизация и упоминается многими авторами, имеется лишь небольшое количество работ, где наличие ее показано достаточно четко. Исследования в этом направлении были предприняты в последние годы в работах [11–13], где при помощи комплекса методов показано наличие рекристаллизации при плавлении полиэтиленадипината. В работах [14, 15] для исследования рекристаллизации применен калориметрический метод. Авторы на основе термических данных рассмотрели рекристаллизацию в медленно кристаллизующемся хлоропреновом каучуке — неопрене.

Цель данной работы — количественное исследование процесса рекристаллизации полибутиленадипината (ПБА), т. е. определение тепловых эффектов и массы рекристаллизующейся фазы в функции от температуры плавления. Эти данные совместно с величиной теплового эффекта плавления для каждой температуры дают, очевидно, энергетическую картину фазовых превращений в полимере, происходящих при переходе кристаллической фазы в расплав.

Для изучения этих явлений нами был взят ПБА с $M=1770^*$. Исследование проводили на основе измерения тепловых эффектов и теплоемкостей методом теплового моста. Раздельное измерение тепловых эффектов рекристаллизации и плавления требует высокой чувствительности измерений, что вполне обеспечивается этим методом. В данной работе использовали в основном изотермический вариант теплового моста [16]. Исследования рекристаллизации проводили в интервале температур $41-65^\circ$. На основе предварительных опытов установлено, что в этом интер-

* Образец был синтезирован Л. А. Черкасовой во ВНИИСКе им. С. В. Лебедева.

вале рекристаллизация не осложнена наличием различных полиморфных форм *, о чем свидетельствует отсутствие мультиплетных пиков плавления на кривых теплоемкости.

Предварительное плавление ПБА осуществляли при 85° в течение 30 мин.; время кристаллизации 60 мин., поскольку экспериментально было найдено, что за это время кристаллизация в основном заканчивается. Резкое изменение температуры калориметра, необходимое по условиям опыта, достигали путем быстрого перенесения калориметра из одного термостата в другой. Для избежания влияния термической инерции измерительного блока калориметр был изготовлен из материала с высокой теплопроводностью (меди) и имел небольшие размеры (диаметр 25, высота 40 мм).

Предварительно методом теплового моста при непрерывном нагревании [17] были получены термохимические данные (теплоемкость и тепловые эффекты фазовых превращений) и по методу, изложенному в работе [18], определена степень кристалличности ПБА. На рис. 1 приведены кривые теплоемкости образцов ПБА, из которых первый образец был предварительно закристаллизован при комнатной температуре, а во втором — дополнительная кристаллизация осуществлялась в ходе опыта. В соответствии с этим на кривой 1 наблюдается только один пик, отвечающий плавлению образца ($Q_p=83,7 \text{ дж/г}$), а на кривой 2 — пики плавления ($Q_p=84,6 \text{ дж/г}$) и кристаллизации ($Q_k=21,9 \text{ дж/г}$). В области температур -70 — -50° отмечается скачок теплоемкости, соответствующий расстекловыванию образца. Величина этого скачка равна $0,220 \text{ дж/г\cdotград}$ для первого и $0,414 \text{ дж/г\cdotград}$ для второго образцов. Степень кристалличности, рассчитанная по этим данным, равна для первого образца 78%, для второго — 58% перед кристаллизацией в ходе опыта и 79% перед плавлением.

Таким образом, исследованный нами полимер является хорошо закристаллизованным веществом. Надо также отметить большую скорость кристаллизации, из-за чего глубокое переохлаждение образцов представляет определенные трудности. Исходя из этого, можно предположить, что объект исследования принадлежит к тому типу полимеров, где рекристаллизационные явления протекают достаточно быстро.

Рекристаллизацию изучали в изотермическом режиме. Температурные интервалы плавления и кристаллизации определяли путем скачкообразного изменения температуры калориметра и выдержки образца при каждой из температур до полного окончания процесса. Полученные таким образом калориметрические кривые приведены на рис. 2. Образец, использованный для определения интервала плавления, предварительно кристаллизовался при охлаждении расплава со скоростью $0,016 \text{ град/мин}$ до 38° . При последующем повышении температуры первый признак плавления наблюдался при 42° , последний при 57° . Ступенчатое охлаждение предварительно расплавленного образца приводит к небольшой кристаллизации уже при 43° , в основном же процесс происходит при 42° . Незначительная дополнительная кристаллизация отмечается при 41° . Дальнейшее понижение температуры не приводит к изменению хода калориметрической кривой.

Для обнаружения и измерения рекристаллизующейся части кристаллической фазы была поставлена серия опытов, в которых после окончания каждого процесса плавления при определенной температуре образец снова кристаллизовали и повторно расплавляли. Тепловой эффект, наблюдавшийся при первом нагреве, представляет, очевидно, суммарный процесс плавления и рекристаллизации. Некоторое количество расплавившейся фазы кристаллизуется при этой же температуре, а в расплаве остается та часть, которая не рекристаллизуется. Эту часть можно закристаллизовать путем понижения температуры. Тогда вторичное плавление вещества должно

* Рентгеноструктурные и калориметрические исследования, проведенные совместно с В. В. Власовым и Т. А. Ягфаровой, показали в области температур 20 — 40° наличие двух полиморфных форм.

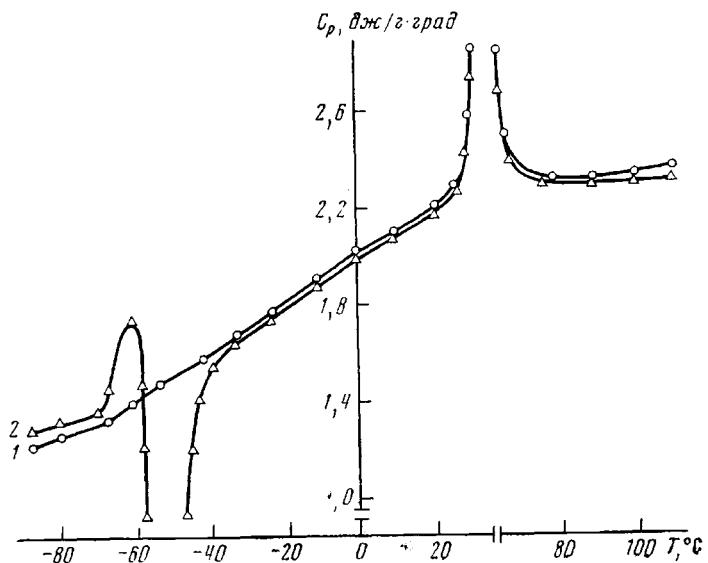


Рис. 1. Теплоемкость образцов ПБА, имеющих разную термическую предысторию перед опытом:
 1 — предварительно закристаллизован при комнатной температуре;
 2 — после плавления закален в жидком азоте

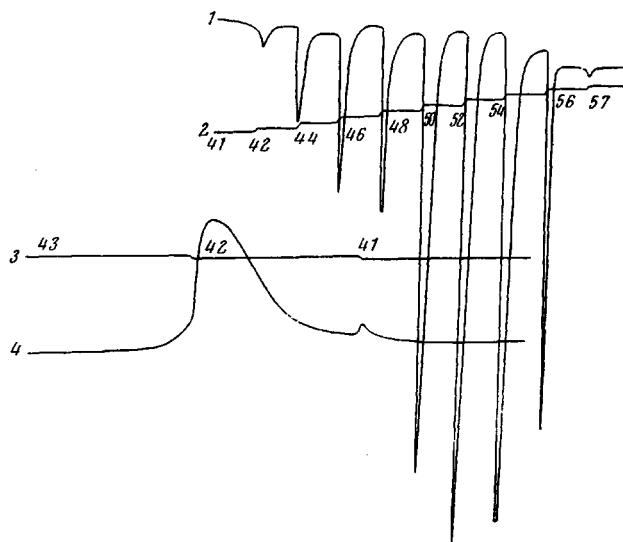


Рис. 2. Пики плавления, снятые в области 41–57° (цифры у криевых) (1), и кривая кристаллизации (2), полученные в изотермических условиях (кривые приведены с учетом изменения энталпии образца при температурных переходах), и соответствующие им температурные линии (2, 3); ступеньки соответствуют по времени 30 (2) и 90 мин. (3)

аметь другую величину теплового эффекта, т. е. в таком процессе уже будет отсутствовать вклад рекристаллизации.

В таблице приведены данные, полученные через 2° при первом изогермическом плавлении и при повторном процессе после кристаллизации. Образец предварительно кристаллизовали при 41°. Дальнейшую кристаллизацию во всей серии опытов осуществляли при той же температуре.

Величины тепловых эффектов плавления ПБА при различных температурах с рекристаллизацией (первый нагрев) и без рекристаллизации (второй нагрев) и соответствующие массы

Тепловые эффекты плавления	Temperatura, °C								Сумма
	43	45	47	49	51	53	55	57	
Тепловой эффект при переходе от 41° до данной температуры:									
первый нагрев	2,28	3,58	13,7	21,3	42,7	54,7	57,8	64,1	—
второй нагрев	3,05	5,86	14,9	23,5	49,0	57,0	58,5	64,1	—
Разность тепловых эффектов, обусловленная рекристаллизацией при данной температуре	0,77	2,28	1,2	2,2	6,3	2,3	0,7	0	15,8
Тепловой эффект плавления без рекристаллизации при данной температуре	3,05	2,81	9,04	8,60	25,5	8,00	1,50	5,60	64,1
Количество рекристаллизующейся фазы в 1 г полимера	0,018	0,053	0,028	0,051	0,15	0,054	0,016	0	0,37
Доля рекристаллизующейся массы по отношению к общему количеству кристаллической фазы, %	3	8	4	8	23	8	3	0	57
Количество полимера, плавящегося без рекристаллизации на 1 г исходного образца	0,0475	0,0439	0,141	0,135	0,397	0,125	0,0236	0,0871	—

Temperatura первой ступени плавления равнялась 43°. Затем образец переносили в термостат с температурой 41° для кристаллизации и вновь плавили при 43°. Такой ступенчатый процесс продолжали через каждые 2° до полного окончания плавления.

При плавлении рекристаллизации подвергается, очевидно, та часть кристаллической фазы, которая образуется в более неравновесных условиях. Процесс рекристаллизации в таком случае должен иметь экзотермический тепловой эффект. Действительно, неравновесное состояние обладает большей энергией, чем равновесное, поэтому на процесс плавления этих кристаллов затрачивается меньше тепла, чем выделяется его при кристаллизации в более равновесных условиях. Тогда эндотермический тепловой эффект при первом нагреве должен иметь меньшую величину, чем при втором. Однако при этом надо учесть, что плавление в обоих случаях должно быть отнесено к одинаковым условиям. Иначе, как показывает эксперимент, иногда может наблюдаться даже обратная картина. В частности, на тепловом эффекте может сказываться разное изменение суммарной величины поверхности кристаллической фазы при первичном и вторичном плавлениях. Поправку, учитывающую разницу в условиях плавления, можно найти, если сохранить интервал температур между плавлением и кристаллизацией одинаковым в обоих случаях.

Из таблицы видно, что в начальной области рассматриваемого интервала (до 51°), когда общее количество расплавившейся фазы не превышает 76%, наблюдается монотонное увеличение интегрального значения разности тепловых эффектов с температурой. При дальнейшем повышении температуры рост этой величины замедляется. Дифференциальные, т. е. отнесенные на каждый этап плавления, тепловые эффекты изменяются неравномерно во всем интервале температур. На последнем этапе плавления (57°) разность тепловых эффектов равна нулю.

Для теплового эффекта плавления первого нагрева Q_1 при любой температуре в интервале плавления можно написать следующее уравнение:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 - Q_4, \quad (1)$$

где Q_2 — тепловой эффект плавления той части кристаллической фазы, которая не претерпевает рекристаллизации; Q_3 — тепловой эффект плавления кристаллов, претерпевающих рекристаллизацию при данной температуре; Q_4 — тепловой эффект кристаллизации рекристаллизующейся части.

Для любой температуры

$$Q_1 - Q_2 = Q_3 - Q_4 = m_p (q_p^n - q_p^k), \quad (2)$$

где m_p — рекристаллизовавшаяся масса; q_p^n , q_p^k — удельные теплоты плавления и кристаллизации для рекристаллизующейся массы.

Описанный выше эксперимент дает только относительную картину рекристаллизации и позволяет определять значения Q_1 и Q_2 . Очевидно также, что q_p^k равняется q^n , т. е. удельной теплоте плавления без рекристаллизации. Однако абсолютное значение рекристаллизующейся массы и тепловой эффект плавления при рекристаллизации непосредственно из этих опытов не определяются. Для нахождения последних мы применили способ, суть которого заключается в том, что кристаллизация полимера протекает значительно медленнее, чем плавление. Это дает возможность оценить общий тепловой эффект плавления без Q_4 (уравнение (1)). Тогда для теплового эффекта при первом нагреве Q_5 получим следующее выражение:

$$Q_5 = Q_2 + m_p q_p^n \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) достаточны для определения массы и теплового эффекта рекристаллизующейся фазы. При этом уравнение (2) берется для первой ступени плавления.

Эксперимент для нахождения значения Q_5 состоял в калориметрических измерениях при возможно быстром изменении температуры образца от 41 до 43°. Для этой цели полимер в виде пленки вносили в жидкость, находящуюся в калориметрическом стаканчике и имеющую температуру 43°. Как показали измерения, полностью избежать кристаллизации не удается. Поэтому проводили серию опытов с изменением толщины пленки и конечную цифру (3,4 дж/г) для Q_5 находили экстраполяцией на нулевое время нагрева. Максимальное отклонение данных, полученных при различных опытах, составляет 7%.

Результаты расчетов массы рекристаллизующейся фазы для каждой ступени плавления приведены в таблице. Там же даны для сравнения значения масс полимера, плавящихся без рекристаллизации. Тепловой эффект плавления при рекристаллизации равняется 21 дж/г. В соответствии с допущением, сделанным при выборе расчетных формул, эта величина принята постоянной для всего интервала температур. Общее количество ПБА, подвергающееся рекристаллизации при плавлении, составляет 37% общей массы. Степень кристалличности образца, закристаллизованного в условиях опытов при исследовании рекристаллизации, оказалась равной 65%. С учетом этой величины можно определить значение рекристаллизующейся части кристаллической фазы. Оно равно 57%, т. е. рекристаллизации подвергается более половины кристаллической массы. Максимальная рекристаллизация по абсолютному значению отмечается при 51°, когда суммарное количество фазы, перешедшей в расплав от начала процесса, составляет 76%, а количество фазы, плавящейся при этой температуре — 40%. При 45° рекристаллизуется большая половина плавящейся на данной ступени фазы. При других температурах эта величина значительно меньше. На последней ступени плавления рекристаллизация не отмечается, хотя при этой температуре плавится 6% всей кристаллической массы.

Представляет интерес рассмотрение изменений, происходящих в аморфной фазе при рекристаллизации. Оценить количество аморфной фазы можно по скачку теплоемкости при расстекловывании. В нашей работе в серии опытов как перед первичным, так и перед вторичным нагревом образец охлаждали жидким азотом, затем при линейном нагревании измеряли скачок теплоемкости. В интервале температур 43—53° скачок теплоемкости после первичного нагрева несколько увеличивается. По-видимому, усовершенствование кристаллов при рекристаллизации сопровождается вытеснением некоторой части образца, входящей в кристаллическую фазу при менее совершенной ее структуре, в аморфную часть. Очевидно, это та часть, которая и обуславливает дефектность кристаллической структуры.

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

Поступила в редакцию
16 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Geacintov, R. S. Schotland, R. B. Miles, J. Polymer Sci., B1, 587, 1963.
2. W. Cooper, R. K. Smith, J. Polymer Sci., A1, 159, 1963.
3. A. P. Gray, K. Casey, J. Polymer Sci., B2, 381, 1964.
4. H. W. Wolden, J. Polymer Sci., C6, 53, 1964.
5. B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., A2, 3697, 1964.
6. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A9, 845, 1967.
7. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 193.
8. W. Cooper, D. E. Eaves, G. Vaughan, Polymer, 8, 237, 1967.
9. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A10, 32, 1968.
10. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., A11, 377, 1969.
11. Б. Я. Тейтельбаум, Докл. АН СССР, 181, 368, 1968.
12. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Л. И. Маклаков, Н. П. Аношина, И. О. Мургина, В. И. Коваленко, Высокомолек. соед., A9, 1672, 1967.
13. Б. Я. Тейтельбаум, В. И. Коваленко, Н. А. Палихов, Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 55.
14. И. В. Сочава, Г. И. Церетели, Высокомолек. соед., B13, 155, 1971.
15. Г. И. Церетели, И. В. Сочава, Высокомолек. соед., A13, 2612, 1971.
16. М. Ш. Язфаров, Тезисы 2-й межвузовской конференции по методам и приборам для теплофизических испытаний, Ленинград, 1960, стр. 28. Тезисы докладов 3-го Всесоюзного совещания по термографии, Рига, 1962, стр. 44; Авт. свид. 218486, 1968.
17. М. Ш. Язфаров, Ж. физ. химии, 43, 1620, 1969.
18. М. Ш. Язфаров, Высокомолек. соед., A11, 1195, 1969.