

УДК 541.64:539.2

## О ПРОЦЕССЕ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ ПУТЕМ ЕЕ РЕОРГАНИЗАЦИИ

*Ягфаров М. Ш.*

Методом сканирующей калориметрии исследована реорганизация кристаллической фазы полихлорпренового каучука при повышении температуры. Проведен количественный анализ процессов, происходящих в полимере при термостатировании. При этом совершенствование кристаллической структуры осуществляется путем твердофазного превращения (реорганизации); рекристаллизация кристаллизационноспособного расплава обнаруживается лишь в начальные моменты времени. Основную часть реорганизации составляет совершенствование дефектных кристаллитов; наряду с этим происходит частичное превращение в кристаллитах. Существующие представления о высокой скорости реорганизации не подтвердились. Определена доля реорганизаций в условиях непрерывного нагревания.

Своебразие поведения кристаллических полимеров при изменении внешних условий во многом обусловлено тем, что в них протекают процессы перехода в более равновесное термодинамическое состояние. Проявляясь сами по себе или накладываясь на другие процессы, они приводят к ряду явлений, составляющих характерную особенность высокомолекулярных соединений. Отсюда вытекает существенная теоретическая и практическая значимость изучения процессов перехода в равновесное состояние. Однако в литературе эти вопросы рассмотрены недостаточно. Практически полностью отсутствуют количественные измерения, без которых невозможно изучить механизм и кинетику совершенствования кристаллической структуры полимеров.

Известно, что переход кристаллитов в более равновесное состояние может происходить двумя путями: непосредственно, как твердофазное превращение (реорганизация), или через промежуточную жидкую фазу, т. е. как плавление и новая кристаллизация (рекристаллизация). Цель настоящей работы — количественный анализ реорганизации и рассмотрение кинетики этого процесса при различных температурах. Отметим, что в литературе особенно много противоречивых данных касается процесса реорганизации. Вообще принято, что этот процесс происходит быстрее рекристаллизации [1, 2], существуют даже представления, что он совершается практически моментально [3]. Наряду с этим в некоторых работах, рассматривающих совершенствование, реорганизация вообще не упоминается.

Методика количественных измерений реорганизации, применяемая в настоящей работе, базируется на использовании сканирующей калориметрии. Все измерения проводили на приборе DSC-2. Суть способа определения реорганизации исходит из представления о том, что этот процесс охватывает прежде всего наиболее дефектные области. Такое представление термодинамически обосновано, ибо базируется на принципе наибольшего выигрыша в энергии. В результате реорганизации дефектные области исчезают. Последовательность вовлечения в такой процесс различных частей полимера по времени должна соответствовать степени дефектности их. На термограмме при термостатировании должен наблюдаться эффект, аналогичный плавлению. Разумеется, аналогия здесь чисто внешняя, так как никакого плавления при выдержке в условиях постоянной температуры быть не может. Сопоставление пика плавления термостатированного образца с пиком плавления его в нетермостатированном состоянии (базовый пик) позволяет получить информацию как о количестве исчезнувших дефектных кристаллов, так и о тепловом эффекте реорганизации. В начальной стадии базовый пик больше пика, полученного после предвари-

тельного термостатирования, и разность между ними соответствует количеству дефектных кристаллов, исчезнувших в результате реорганизации. В более высокотемпературной части пика термостатированный образец дает избыточную площадь над базовой, величина которой определяется тепловыми эффектами плавления реорганизованных частей. Термостатируя различное время, затем накладывая пики плавления, можно получить сведения о протекании реорганизации во времени.

Для рассмотрения процесса реорганизации был выбран хлоропреновый каучук (ПХ). Этот полимер имеет удобные для исследования параметры кристаллизации и плавления, которые хорошо воспроизводятся при многократных нагреваниях и охлаждениях. Ранее он уже был применен для аналогичных исследований Сочава с сотр. [4], которые получили интересные результаты, в частности, дали приблизительную оценку доли реорганизации. По всем этим данным ПХ вполне может служить стандартным образцом для рассмотрения процессов совершенствования кри-

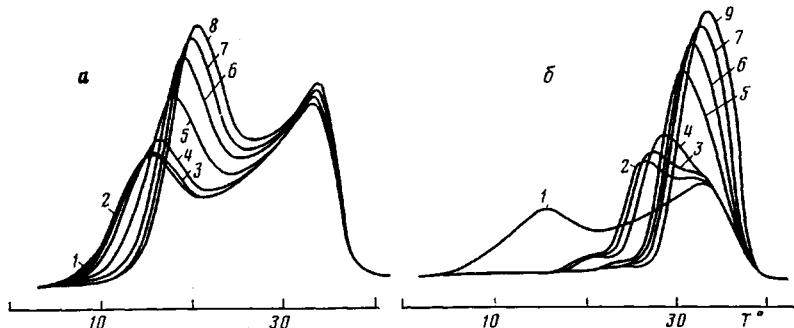


Рис. 1. Термограммы плавления ПХ, предварительно выдержанного при 5 (а) и 20° (б) в течение 0 (2), 0,4 (3), 1 (4), 10 (5), 30 (6), 60 (7), 85 (8) и 300 мин (9). Кривая 1 показывает пик плавления после кристаллизации. Кривые наложены друг на друга с совмещением температуры и нулевых линий

сталлитов. Это и явилось причиной выбора его для количественного изучения реорганизации. Изученный ПХ представляет собой образец типа наирит с  $M=3,7 \cdot 10^5$ . Его степень кристалличности, определенная по методу, описанному в работе [5], при кристаллизации в течение 60 мин при 0° равнялась 21%.

На рис. 1 приведены термограммы плавления, полученные по вышеописанной методике эксперимента для двух температур термостатирования  $T_t$ . В каждой группе кривые наложены друг на друга с совмещением температуры и нулевых линий. Эта операция выполняется непосредственно в ходе опыта. Скорость повышения температуры до  $T_t$  составляла 20 и 5 град/мин.

Эксперимент проводили следующим образом. ПХ перед каждым опытом плавили и выдерживали 5 мин при 60°, затем охлаждали со скоростью 320 град/мин до 0° и кристаллизовали в течение 60 мин (первичная кристаллизация образца заканчивается за 40 мин). Плавление проводили в одинаковых условиях, скорость повышения температуры при этом 20 град/мин. Опыты различались по длительности термостатирования. Предварительно для сопоставления записывали кривую плавления с «нулевым» временем термостатирования (кривая 2 – «базовая», полученная после нагревания до  $T_t$  и быстрого охлаждения) и для учета рекристаллизации – термограмму плавления сразу после кристаллизации (кривая 1).

Площадь, образуемая в начальной части пика между кривыми 1 и 2, позволяет определить количество расплавившегося вещества и тем самым учитывать долю рекристаллизации. При нагревании до 5° расплавлялось 3% кристаллической фазы ПХ, из них ~1% рекристаллизовалось в процессе нагревания, остальные 2% за 1,5 мин в период термостатирования. Эту часть кристаллитов при расчете реорганизации исключали. Изменение формы пика плавления при сравнении первой кривой, полученной после термостатирования, с базовой, затем каждого последующего пика с предыдущим позволяет обнаружить процессы, происходящие в образце во время термостатирования. Начальная часть пика уменьшалась, следовательно, исчезали кристаллы, имевшие наиболее низкую температуру плавления; верхняя часть пика увеличивалась, что свидетельствовало о возрастании количества более высокоплавящихся кристаллов. Количество тех и других легко подсчитать исходя из величин соответствующих площадей. При этом вначале вычисляются тепловые эффекты, затем исходя из них и значений энталпии плавления – соответствующие массы. Энталпию плавления определяли по методу анализа фазового состава полимеров, описанному в работах [5, 6].

На рис. 2 приведены найденные по кривым 1, а количества реорганизовавшейся фазы  $m_{r,0}$  и масса исчезнувших при этом дефектных кри-

сталлов  $m_a$ . Во всем интервале термостатирования  $m_{p0} > m_a$ . Следовательно, реорганизации подвергаются не только наиболее дефектные кристаллиты, полностью исчезающие в результате этого процесса, но и несколько более совершенные, подвергающиеся частичной реорганизации. В последнем случае, по-видимому, существенную роль играет структура данной микрообласти. В тех местах, где имеется благоприятное расположение частиц, происходит реорганизация кристаллов, даже если при рассматриваемой температуре они не являются наиболее дефектными. Назовем для удобства такую реорганизацию «внутрикристаллитной».

В этом процессе выигрыш в энергии должен дать такое же уменьшение потенциала Гиббса, как и реорганизация наиболее дефектных кристаллов. Если реорганизация последних должна четко отражаться на термограмме прежде всего как «исчезновение» наиболее низкотемпера-

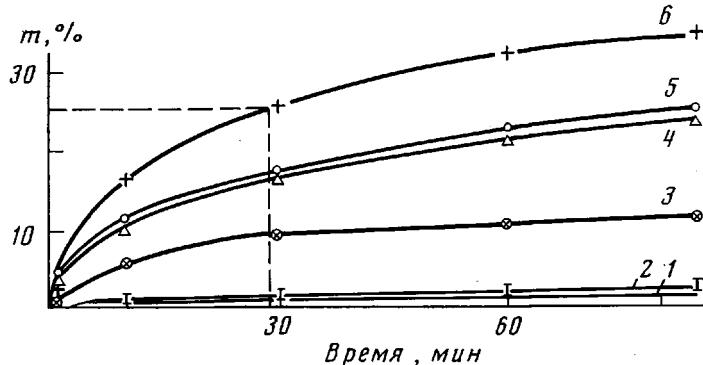


Рис. 2. Интегральные значения массы  $m$  кристаллической фазы, подвергающейся изменениям в условиях термостатирования ПХ при 5° (в процентах от кристаллической фазы): выделяющаяся в аморфную фазу в процессе полной реорганизации дефектных кристаллов (1) и всей реорганизации (2), подвергающейся внутрикристаллитной реорганизации (3) и полной реорганизации (4), исчезающей в результате полной реорганизации (5), реорганизующейся (общее количество) (6). Штриховыми линиями отмечены полупериод реорганизации и количество массы, подвергающейся усовершенствованию за это время

турной области плавления, то «внутрикристаллитная» реорганизация должна обнаруживаться лишь по появлению более высокоплавких областей по сравнению с начальным состоянием. Таким образом, способность кристаллов к реорганизации определяется как степенью дефектности их, так и структурой данной микрообласти. Из соотношения кривых рис. 2 видно, что основную часть совершенствования составляет реорганизация наиболее дефектных областей. Из этого, в частности, вытекает, что предложенный в данной работе метод представляет собой надежный критерий обнаружения наличия реорганизации.

Отметим, что превышение  $m_{p0}$  над  $m_a$  может быть обусловлено и дополнительной, вторичной кристаллизацией. Однако непосредственное измерение теплового эффекта термостатирования при выдержке в течение 85 мин при 5° дало величину 0,29 Дж/г, в то время как при наличии дополнительной вторичной кристаллизации тепловой эффект должен был быть равен 1,9 Дж/г. Сопоставление экспериментальных величин с расчетными данными и при других временах термостатирования свидетельствует о том, что в рассматриваемых условиях имеется практически только реорганизация.

Исследование изменения скачка теплоемкости при стекловании показало, что количество аморфной фазы при реорганизации несколько увеличивается. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 2. Из этого следует, что при реорганизации небольшая часть массы кристаллической фазы, не способная к дальнейшему совершенствованию, выделяется в аморфную фазу.

Количество вещества, подвергающегося реорганизации в условиях термостатирования при различных температурах, приведено на рис. 3.

При повышении температуры значение его почти до самого конца интервала плавления несколько повышается. Это обусловлено тем, что в том же направлении увеличивается и масса вещества, подвергающаяся повторной реорганизации. Если исключить долю последней, то оказывается, что масса кристаллов первоначального распределения, подвергающаяся реорганизации, с повышением  $T_t$  в общем уменьшается. Некоторое отклонение от такой закономерности наблюдается лишь в начальной части температурного диапазона плавления.

Из рис. 3 видно, что процесс реорганизации со временем постепенно затихает. В ПХ после 12 ч термостатирования реорганизацию практически трудно обнаружить. Однако при повышении  $T_t$  реорганизация

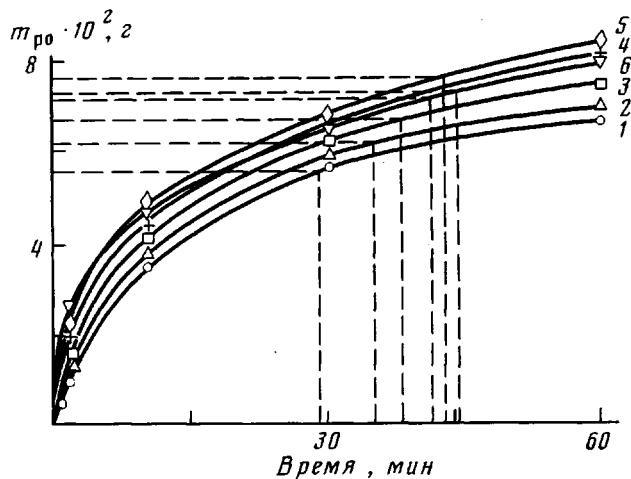


Рис. 3. Масса, подвергающаяся реорганизации в зависимости от времени термостатирования при 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5) и 30° (6)

возникает снова. Таким образом, при каждой температуре этому процессу совершенствования способна подвергаться лишь определенная часть кристаллической фазы. Величина ее для ПХ составляет для различных  $T_t$  50–80 вес.% кристаллов (с учетом вклада повторной реорганизации).

Информацию о механизме реорганизации можно получить, анализируя распределение количества реорганизовавшихся масс по температурам плавления. Из термограмм, приведенных на рис. 1, видно, что основная часть площади, соответствующая плавлению реорганизованной части, находится во всех случаях вблизи  $T_t$ . Следовательно, реорганизуясь, кристаллы переходят в основном в кристаллические образования, находящиеся на ближайшей ступени дефектности. Наряду с этим, однако, реорганизация наблюдается и в более совершенных кристаллитах, но масса их быстро уменьшается по мере роста упорядоченности структуры.

На рис. 3 штриховыми линиями отмечены значения масс, соответствующие половине общего количества кристаллов, подвергающихся реорганизации, и полупериод процесса. Эти данные можно использовать для расчета константы скорости процесса реорганизации  $k_{p0}$ . Полученные при этом результаты для различных температур приведены на рис. 4. Из него видно, что зависимость  $k_{p0}$  от температуры представляет убывающую функцию, причем на этом графике четко выделяются две части: до и выше 15°. В первой части значения  $k_{p0}$  расположены заметно выше и с повышением температуры уменьшаются более резко. Во второй части графика значения  $k_{p0}$  более стабильны, с температурой изменяются незначительно и практически линейно. Такая картина свидетельствует об особенностях механизма реорганизации в различных интервалах температур. До 15° реорганизации подвергаются наиболее дефектные области первичного распределения кристаллитов. По-видимому, поверхностные слои реорганизуются в основном в этой области. Если исключить вклад

повторной реорганизации, выше  $15^\circ$   $k_{po}$  является постоянной величиной. Это свидетельствует о том, что в данном интервале температур процесс происходит в основной кристаллической структуре.

Представляет интерес сопоставление скорости реорганизации со скоростями рекристаллизации и кристаллизации из расплава. Измерение двух последних величин для ПХ при  $5^\circ$  дало значение констант скорости 0,43 и  $0,046 \text{ мин}^{-1}$  соответственно. В этих же условиях  $k_{po}=0,024 \text{ мин}^{-1}$ . Таким образом, оказалось, что скорость реорганизации на порядок меньше скорости рекристаллизации и в  $\sim 2$  раза меньше скорости обычной кристаллизации из расплава. Приведенные экспериментальные данные

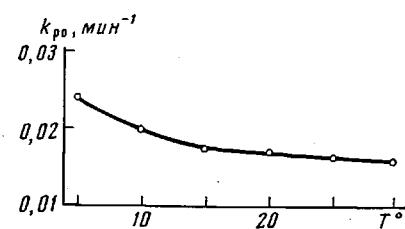


Рис. 4

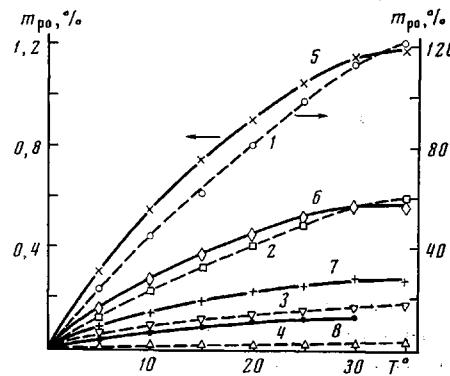


Рис. 5

Рис. 4. Константа скорости реорганизации ПХ при различных температурах  
Рис. 5. Относительное количество реорганизующейся массы ПХ (в процентах от кристаллической фазы) в условиях линейного нагревания со скоростью 0,31 (1), 0,62 (2), 1,25 (3), 2,5 (4), 5 (5), 10 (6), 20 (7) и 40 град/мин (8)

показывают ошибочность существующего в литературе представления о высокой скорости реорганизации.

Данные по скорости реорганизации при различных температурах, приведенные на рис. 4, позволяют определить долю этого процесса в условиях нестационарного режима температур. При известном значении  $k_{po}$  задача сводится к расчету времени пребывания образца при данной температуре. Потенциально способная к реорганизации масса при каждой температуре состоит из первоначального распределения кристаллитов, оставшихся после плавления до рассматриваемой температуры, и из рекристаллизовавшихся и реорганизовавшихся на данный момент времени кристаллов. Сумма всех этих масс каждый раз равняется количеству кристаллической фазы за исключением той части, которая остается в расплаве. Но реорганизацию всей кристаллической фазы при данной температуре можно допустить только как потенциально возможную при бесконечно длительном термостатировании. Практически же реорганизации подвергается при конкретной температуре ограниченное количество кристаллитов (рис. 3). По ним и можно вычислить на основании  $k_{po}$  долю реорганизации в общем процессе совершенствования в политечническом режиме, в частности, при линейном нагревании с различными скоростями, применяемыми в практике термического анализа. Результаты такого расчета для ПХ приведены на рис. 5.

Полученные результаты показывают, что в политечническом режиме реорганизация практически приобретает значение только при малых скоростях нагревания. Уже при скорости нагревания 5 град/мин количество ПХ, подвергающееся реорганизации, составляет пренебрежимо малую величину. Однако с уменьшением скорости нагревания доля реорганизующейся массы быстро возрастает. Значение ее при очень малых скоростях нагревания может даже превосходить массу кристаллической фазы, как это видно из рис. 5. Это обстоятельство объясняется наличием многократной повторной реорганизации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hellmuth E., Wunderlich B. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 10, p. 3039.
2. Сочава И. В. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 5, с. 1559.
3. Todoki Minoru, Kawaguchi Tatsuro. Kobunshi Rombunshu, 1975, v. 32, № 6, p. 363.
4. Сочава И. В., Церетели Г. И., Смирнова О. И. Физика твердого тела, 1972, т. 14, № 2, с. 553.
5. Ягфаров М. Ш. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 6, с. 1195.
6. Ягфаров М. Ш. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2379.

Институт органической и физической  
химии им. А. Е. Арбузова  
Казанского филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
1.VII.1982

## ON THE PERFECTIONING OF THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF POLYMERS VIA REORGANIZATION

*Yagfarov M. Sh.*

### Summary

Reorganization of the crystalline phase of polychloroprene rubber at increasing the temperature was investigated by scanning calorimetry. Quantitative analysis of the processes, occurring in the polymer on thermostating, was performed. The perfectioning of crystalline structure proceeds via solid phase transformation (reorganization); re-crystallization of the crystallizable melt is observed only at initial moments of time. Perfectioning of defect crystallites constitutes the most to reorganization, while partial transformations take place in the crystallites themselves. The existing suggestions of the high rate of reorganization were not proven. The increment of reorganization into the structure perfectioning under permanent heating was determined.