

АНАЛИЗ ВТОРИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Ягфаров М.Ш., Митрофанова Э.П., Кочергин В.С.

Вторичной кристаллизацией, как известно, называется медленное повышение кристалличности, наблюдаемое после окончания основной кристаллизации [1, 2]. Принято считать, что это сложный процесс, включающий докристаллизацию трудно кристаллизуемых аморфных участков и совершенствование исходных кристаллитов [3–6]. В литературе практически нет работ, определяющих долю каждого из них в общем процессе вторичной кристаллизации. Между тем, такое рассмотрение представляет интерес не только в теоретическом, но и в практическом плане с точки зрения нахождения оптимальных условий отжига, проводимого для улучшения механических свойств и теплостойкости полимерных материалов.

Цель данной работы — анализ составных процессов вторичной кристаллизации и степени совершенства кристаллической структуры, достигаемой в результате этих процессов.

Исследования проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC-2 для ПЭТФ. Он представлял собой полуупрощенный образец с $M=2,3 \cdot 10^4$ и содержанием влаги $<0,01\%$.

Суть эксперимента при анализе вторичной кристаллизации состоит в следующем. При некоторой температуре, находящейся ниже температурного интервала плавления, проводится первичная кристаллизация (до конца процесса, подчиняющегося уравнению Колмогорова — Аврами [7]). После этого при нагревании записывается тепловой эффект плавления. Затем первичная кристаллизация повторяется вновь и после ее окончания образец выдерживается при некоторой температуре. При термостатировании происходит вторичная кристаллизация. Сопоставляя тепловой эффект плавления после термостатирования с тепловым эффектом после первичной кристаллизации, можно определить изменения, происходящие в начальной кристаллической структуре в результате вторичной кристаллизации. Сопоставление обычно проводится накладыванием на термограмме пиков плавления во время записи. Регистрируя до плавления в обоих случаях скачок теплоемкости при расстекловывании, можно определить массу аморфной фазы, подвергшейся вторичной кристаллизации.

Эксперименты, проведенные описанным выше способом, дали неожиданные результаты: вторичная кристаллизация при температуре ниже пика плавления не оказывает никакого влияния на первичные кристаллиты. Термограммы плавления ПЭТФ, приведенные на рис. 1, наглядно иллюстрируют этот факт. Видно, что на кривых ДСК закристаллизованного и выдержанного при 170° образца дополнительные пики появляются только вблизи температуры термостатирования. Они соответствуют плавлению вторичных кристаллитов. Пик плавления первичных кристаллитов при этом совершенно не меняется. Отсюда следует, что вторичная кристаллизация, происходящая ниже температуры пика плавления полимера, не сопровождается усовершенствованием первичной кристаллической структуры. Аналогичные результаты мы получили при исследовании полибутиданов разной стереорегулярности, полиуретанов, полидиметилсилоксана и ряда линейных полизэфиров. Таким образом, вторичная кристаллизация в принципе не имеет отношения к совершенствованию структуры, а представляет докристаллизацию трудно кристаллизуемых аморфных участков. Поэтому целесообразно рассмотреть именно ее, тем более что докристаллизация трудно кристаллизуемых аморфных участков и совершенствование уже закристаллизованных масс происходят по разным закономерностям. Разумеется, как это будет показано ниже, эти процессы могут идти и одновременно, налагаясь друг на друга.

Эксперимент показывает, что совершенствование первичных кристаллитов накладывается на вторичную кристаллизацию, если термостатирова-

ние производится в области температуры пика плавления. На рис. 2 приведены соответствующие данные. Видно, что величина пика плавления первичных кристаллитов растет с увеличением времени термостатирования, а интервал температуры плавления несколько сдвигается в область высоких температур. Эти факты свидетельствуют о совершенствовании первичных кристаллов во время термостатирования. Пики на кривых ДСК, расположенные вблизи температуры термостатирования, соответствуют плавлению вторичных кристаллитов.

Совершенствование могут подвергаться не только первичные, но и вторичные кристаллиты. Это хорошо видно на рис. 1 и 2. Действительно, на всех кривых по мере увеличения длительности выдержки пики плавле-

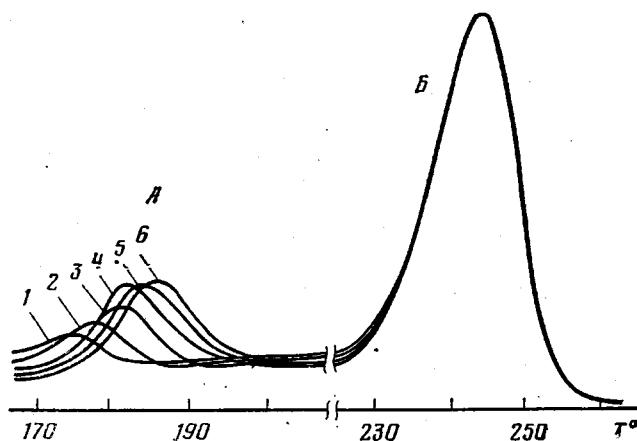


Рис. 1. Кривые плавления ПЭТФ, закристаллизованного и затем выдержанного при 170° (ниже температуры пика плавления первичных кристаллов) в течение 0,17 (1), 1 (2), 10 (3), 30 (4), 60 (5) и 120 мин (6). А – плавление вторичных кристаллов, Б – первичных

ния вторичных кристаллитов сдвигаются в область более высоких температур, причем, сдвиг начинается уже при самой малой выдержке. В этом смысле вторичная кристаллизация действительно всегда сопровождается совершенствованием, но это относится только к массе вторичных кристаллитов, т. е. является частным случаем по отношению к остальной кристаллической массе. Здесь также имеет место наложение двух процессов и их целесообразно рассматривать отдельно.

Тепловые эффекты вторичной кристаллизации легко измерить. Полученные результаты приведены на рис. 3. Первичную кристаллизацию в этом опыте каждый раз проводили при 160°, термостатирование – при 170, 180 и 200°. При 170 и 180° величина теплового эффекта вторичной кристаллизации практически достигает предельного значения через 1 и 2 ч соответственно. Для отжига, проведенного при 200°, медленное увеличение теплового эффекта наблюдалось еще и при пятичасовой выдержке. Видно, что повышение температуры термостатирования приводит к образованию большего количества вторичных кристаллитов. На основании предельных значений тепловых эффектов для температур отжига 170 и 180° по полуperiоду процесса можно определить константы скорости вторичной кристаллизации. Они оказались равными 0,462 и 0,630 соответственно. Для тех же температур константы скорости первичной кристаллизации составляют 1,38 и 1,90. Сравнение этих результатов показывает, что для ПЭТФ скорость вторичной кристаллизации в 3 раза меньше скорости первичной.

На рис. 1 обращает внимание тот факт, что повышение температуры плавления вторичных кристаллов происходит и при дальнейшем термоста-

тировании после достижения максимального значения кристаллизации, т. е. продолжается совершенствование образовавшихся кристаллитов практически без увеличения их массы.

Представляет интерес оценка максимальной энталпии вторичных кристаллов, которая может быть достигнута в результате термостатирования. Для этого необходимо выбрать температуру, лежащую в начале пика плавления первичных кристаллитов. Для рассматриваемого образца такой температурой является 220°.

Изложенные выше экспериментальные данные, показывающие протекание вторичной кристаллизации только в аморфной области, открывают возможность определения энталпии этого процесса по уменьшению

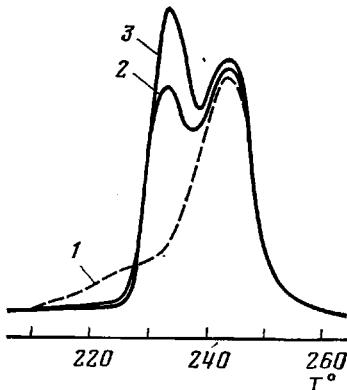


Рис. 2

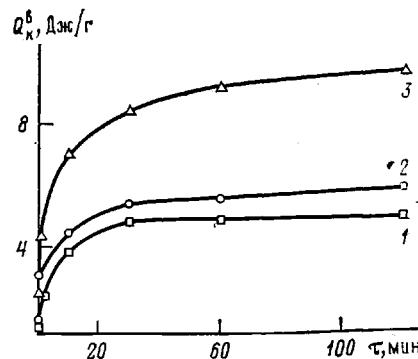


Рис. 3

Рис. 2. Кривые плавления ПЭТФ, закристаллизованного при 170° и выдержанного при 225° (в области пика плавления первичных кристаллов) в течение 0 (1), 3 (2) и 12 мин (3)

Рис. 3. Зависимости теплового эффекта вторичной кристаллизации от длительности выдержки при 170 (1), 180 (2) и 200° (3). Температура первичной кристаллизации 160°

аморфной массы. Последняя пропорциональна скачку теплоемкости при расстекловывании. Находя соотношение между этой величиной и скачком теплоемкости полностью аморфного образца, можно определить содержание аморфной массы в образце. Но как показано в работе [9], такой способ дает ошибку, обусловленную неодинаковой структурой аморфных фаз в рассматриваемых состояниях образца. Однако предварительное определение фазового состава образца (по способу, описанному в работах [8, 9]) дает возможность практически исключить такую ошибку, ибо знание степени кристалличности после первичной кристаллизации позволяет с достаточной точностью определить содержание аморфных и кристаллических фаз ближайшего по структуре фазового состава сравнением параметров аморфных фаз. Для этого сопоставляется скачок теплоемкости при расстекловывании после первичной кристаллизации со скачком теплоемкости после небольшой длительности термостатирования $\Delta C_p''$. Последний затем сравнивается со следующим по времени термостатированием и т. д. Расчетная формула, таким образом, имеет вид

$$m_a'' = \frac{\Delta C_p''}{\Delta C_p'} \cdot m_a',$$

где $\Delta C_p'$ и m_a' относятся к предыдущему термостатированию, для которого m_a' уже известна. В таблице приведены полученные таким образом параметры вторичной кристаллизации при термостатировании ПЭТФ при 220°.

Влияние длительности термостатирования τ при 220° на тепловые параметры вторичной кристаллизации

τ , мин	$Q_{\text{пл}}^T$, Дж/г	$Q_{\text{пл}}^B$, Дж/г	ΔC_p^T , Дж/г·К	m_k^B (на 1 г образца), г	ΔH^B , Дж/г
4	44,1	2,10	0,148	0,125	16,8
10	46,3	4,30	0,130	0,179	24,0
15	46,7	4,70	0,127	0,188	25,0
30	48,5	6,50	0,112	0,232	28,0
60	50,5	8,50	0,107	0,247	34,4
180	52,9	10,9	0,0933	0,286	38,1
1140	56,0	14,0	0,0893	0,298	47,0

Эксперименты проводили следующим образом. Предварительно тщательно высушенный образец выдерживали различное время τ при 220°. Затем в калориметре его быстро охлаждали ниже T_c и при нагревании со скоростью 20 град/мин регистрировали расстекловывание и пик плавления. Тепловой эффект плавления вторичных кристаллитов $Q_{\text{пл}}^B$ находили вычитанием из значения теплового эффекта плавления после термостатирования $Q_{\text{пл}}^T$ теплового эффекта кристаллизации первичных кристаллитов Q_k . Определение значения Q_k дало величину 42,0 Дж/г. Степень кристалличности образца после первичной кристаллизации, найденная по способу, описанному в работах [8, 9], составляла 44%. Общую кристалличность после термостатирования m_k^0 и массу вторичных кристаллов m_k^B находили по уравнениям

$$m_k^0 = 1 - m_a, \quad m_k^B = m_k^0 - m_k^H$$

Энтальпию вторичной кристаллизации определяли по формуле

$$\Delta H^B = \frac{Q_{\text{пл}}^B}{m_k^B},$$

где $Q_{\text{пл}}^B$ – тепловой эффект плавления вторичных кристаллитов.

Из таблицы видно, что максимальная энтальпия вторичной кристаллизации за 32 ч термостатирования составляет 47,0 Дж/г, энтальпия первичной кристаллизации за 20 мин при данной температуре – 95,6 Дж/г. Таким образом, даже при длительном термостатировании структура вторичных кристаллитов оказывается значительно менее упорядоченной, чем структура первичных кристаллитов, полученная при обычной кристаллизации без дополнительного термостатирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цахман Г. Химия и технол. полимеров, 1966, № 5, с. 46.
2. Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, с. 116.
3. Шарплез А. Кристаллизация полимеров. М.: Мир, 1968, с. 98.
4. Zachmann H. G., Stuart H. A. Makromolek. Chem., 1960, B. 41, S. 131.
5. Fakirov S., Fischer E. W., Hoffmann R., Schmidt G. F. Polymer, 1977, v. 18, № 11, p. 1121.
6. Keith H. D. Kolloid und Z. für Polymere, 1969, B. 231, № 1–2, S. 421.
7. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 2, с. 219.
8. Ягфаров М. Ш. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 6, с. 1195.
9. 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
20.VI.1983