

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:532.72

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ОТОЖЖЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ягфаров М. Ш., Митрофанова Э. П.

Закономерность рекристаллизации в полимерах и ее роль в процессе совершенствования кристаллической структуры изучены недостаточно.

В настоящей работе рассматривается одно явление в отожженных полимерах, которое трудно объяснимо и (если не принимать во внимание рекристаллизацию) может быть истолковано ошибочно.

Исследования проводили на сканирующем калориметре DSC-2. Объектом изучения служили пленки ПЭТФ ($M_n=1,95 \cdot 10^4$) толщиной 0,2 мм, массой 4,34 мг.

Образец выдерживали в расплавленном состоянии при 275° в течение 1 мин, затем со скоростью 320 град/мин охлаждали до 150° и выдерживали до окончания первичной кристаллизации (4 мин). После этого образец со скоростью 320 град/мин нагревали до температуры отжига и термостатировали различное время. Отжиг проводили вблизи температуры плавления $T_{пл}$ при 220° (начало плавления 233°). Затем образец быстро охлаждали до 150° и в итоге нагревали со скоростью 20 град/мин, записывали термограмму до окончания плавления.

При нагревании отожженных образцов на кривых ДСК кроме пика плавления появляется еще один эндотермический пик несколько выше температуры отжига T_0 . Его происхождение связано с плавлением вторичных кристаллов, образующихся во время отжига.

Калориметрические исследования, проведенные методом ДСК, показали, что вторичная кристаллизация во всем интервале между T_c и $T_{пл}$, за исключением узкого температурного участка, непосредственно прилегающего к $T_{пл}$, не влияет на плавление первичных кристаллов [1]. Температурная область, величина теплового эффекта плавления $Q_{пл}$ и форма пика плавления на термограмме плавления первичных кристаллов не зависят от наличия или отсутствия вторичных кристаллов. Это указывает на то, что вторичная кристаллизация является дополнительной кристаллизацией аморфных частей, а не совершенствованием первичных кристаллов.

Исследуя поведение вторичных кристаллов при различных скоростях нагревания, обнаружили, что при повышении температуры они также подвергаются рекристаллизации. Однако средняя скорость их рекристаллизации отстает почти на два порядка от скорости рекристаллизации первичных кристаллов. Этим объясняется появление пика плавления около T_0 .

На рис. 1 показано изменение эндотермических тепловых эффектов, обусловленных плавлением вторичных кристаллов, в зависимости от времени и температуры отжига ПЭТФ. Видно, что количество вторичных кристаллов растет с увеличением времени и температуры. Определение константы скорости вторичной кристаллизации показало, что она не проходит через максимум, как при первичной кристаллизации, а в интервале между T_c и $T_{пл}$ непрерывно увеличивается, достигая максимального значения при $T_{пл}$.

В отличие от рекристаллизации, другой процесс совершенствования (реорганизация) во вторичных кристаллах идет значительно быстрее, чем в первичных кристаллах. Об этом можно судить по смещению эндотермического пика, обусловленного плавлением вторичных кристаллов, в область более высоких температур по мере отжига (рис. 2). В тех же условиях пик плавления первичных кристаллов не изменяется.

Обнаруженные особенности вторичной кристаллизации позволяют понять причину своеобразного феномена, который обнаруживается в экспериментах, описанных выше. Суть его заключается в том, что по мере удли-

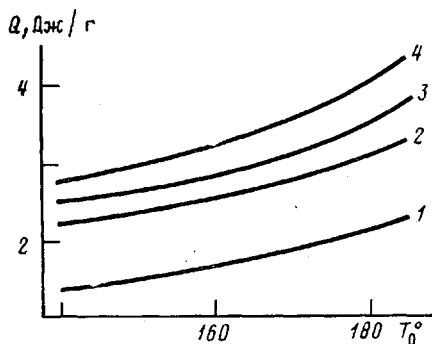


Рис. 1

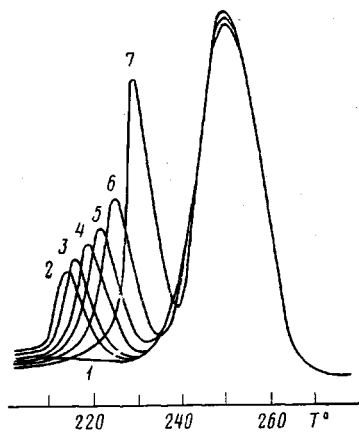


Рис. 2

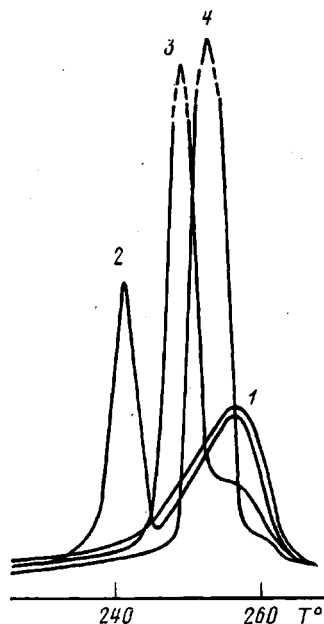


Рис. 3

Рис. 1. Температурная зависимость эндотермических тепловых эффектов, обусловленных плавлением вторичных кристаллов, образованных за 2 (1), 15 (2), 30 (3) и 60 мин отжига (4), $T_k=210^\circ$

Рис. 2. Наложенные друг на друга кривые нагревания ПЭТФ ($M_n=2,25 \cdot 10^4$), предварительно закристаллизованного при 160° и отожженного при 207° в течение 0 (1), 3 (2), 10 (3), 30 (4), 60 (5), 120 (6) и 300 мин (7). Скорость подъема температуры 40 град/мин

Рис. 3. Наложенные друг на друга кривые ДСК при плавлении ПЭТФ ($M_n=1,95 \cdot 10^4$), закристаллизованного при 150° и отожженного при 220° в течение: 0 (1), 100 (2), 480 (3) и 1080 мин (4). Скорость подъема температуры 20 град/мин

нения отжига вблизи $T_{пл}$ пик плавления первичных кристаллов уменьшается (рис. 3), при достаточной длительности термостатирования он практически исчезает. Пик плавления вторичных кристаллов при этом непрерывно растет и смещается почти до $T_{пл}$.

Аналогичную картину при несколько других условиях эксперимента наблюдал Робертс [2]. Он считал, что два пика, появляющиеся на термо-

граммах ДСК, обусловлены различными морфологическими формами кристаллов. Изменение соотношения пиков при отжиге он объяснил переходом одной формы в другую. Однако эта интерпретация не получила подтверждения в дальнейшем.

На основе обнаруженных закономерностей рекристаллизации можно объяснить причины рассматриваемого феномена. Как известно, кристаллиты, образовавшиеся при температуре кристаллизации T_k , в процессе нагревания подвергаются рекристаллизации — частичному плавлению и новой кристаллизации. В линейных гибкоцепных полимерах скорость рекристаллизации нередко в широком интервале температур значительно больше скоростей нагревания, применяемых в ДСК и ДТА. Плавление появляется тогда, когда по мере увеличения массы частичного расплава, приводящего к увеличению расстояния до центров кристаллизации, скорость рекристаллизации становится меньше скорости нагревания.

При прекращении нагревания для осуществления отжига процесс рекристаллизации останавливается. Вторичные кристаллы, которые при нагревании из-за малой скорости рекристаллизации появляются и распадаются, при отжиге накапливаются. При этом вступает в действие еще один фактор: значительно большая их скорость реорганизации. В результате $T_{пл}$ вторичных кристаллов очень быстро становится заметно выше, чем у первичных кристаллов, причем процесс накопления вторичных кристаллов и их реорганизация особенно интенсивно происходит вблизи $T_{пл}$.

Исследования, проведенные с образцами полимеров различной степени кристалличности, показали, что в процессе рекристаллизации существенную роль играет наличие аморфной части, которая, увеличивая подвижность макромолекул, облегчает процесс рекристаллизации. Отсюда вытекает следующее объяснение процессов, происходящих при нагревании отожженного образца. Первичные кристаллы начинают плавиться при T_0 . В неотожженном образце они кристаллизуются вновь. В отожженном образце часть аморфной фазы превращена во вторичные кристаллы и потеряла подвижность, причем последние сохраняют кристалличность и тогда, когда первичные кристаллы начинают плавиться. В результате, рекристаллизация первичных кристаллов оказывается затрудненной.

При отжиге вблизи $T_{пл}$ процессы накопления и реорганизации вторичных кристаллов идут особенно интенсивно. Константа скорости рекристаллизации первичных кристаллов в этой области невелика и лишь незначительно превышает скорость нагревания. В результате сочетания этих факторов часть первичных кристаллов, а при длительном отжиге и вся кристаллическая фаза, плавится ниже $T_{пл}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ягфаров М. Ш., Митрофанова Э. П., Кочергин В. С. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 6, с. 550.
2. Roberts R. C. Polymer, 1969. v. 10, № 2, p. 117.

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

Поступила в редакцию
10.X.1984