

УДК 541.64:532.78

О РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ВТОРИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ

Ягфаров М. Ш., Митрофанова Э. П.

Методом сканирующей калориметрии проведен количественный анализ процессов, происходящих в полимерах в интервале температур между кристаллизацией и плавлением. Обнаружено, что величина теплового эффекта плавления существенно зависит от скорости нагревания, увеличиваясь при ее уменьшении. Это объясняется рекристаллизацией первичных кристаллов, возникновением и рекристаллизацией вторичных кристаллов. Определен вклад каждого из них в тепловой эффект плавления. Разработан метод количественного анализа вторичных кристаллов на основе ДСК. Предложено уравнение, описывающее процесс рекристаллизации полимерных кристаллов в интервале температур между кристаллизацией и плавлением.

Одна из характерных особенностей полимеров и полимерных материалов заключается в том, что структура их, как правило, далека от равновесной. Поведение полимера в полигермическом режиме определяется процессами перехода в более равновесное состояние, о чем в настоящее время имеются лишь общие представления [1–4]. Они особенно мало изучены в кристаллизующихся полимерах, где эти процессы наиболее сложны. Это, по-видимому, связано с тем, что основные исследования особенностей физико-химических свойств кристаллических полимеров были выполнены на ПЭ [2], который благодаря очень быстрой кристаллизуемости, исключающей возможность переохлаждения, практически не пригоден для исследования явлений совершенствования структуры. Выводы, сделанные на базе исследования ПЭ, не только скучны, но в некоторых случаях, как это будет показано ниже, и неточны.

Цель данной работы – рассмотрение некоторых особенностей рекристаллизации, которые до сих пор не принимались во внимание, и анализ аналогичных явлений при вторичной кристаллизации.

Для этих исследований в основном использовали легко переохлаждающиеся и в то же время хорошо кристаллизующиеся полимеры – ПЭТФ с $M=22\,500$ и стереорегулярный полибутадиен (ПБ) с $M=211\,000$, содержащий 90% цис-1,4-звеньев. Эксперименты проводили методом сканирующей калориметрии на установке DSC-2.

Рекристаллизация представляет собой процесс новой кристаллизации, происходящей при повышении температуры после частичного плавления. Она всегда может проявляться при нагревании кристаллического полимера в температурной области выше стеклования. Для этого достаточно, чтобы новый процесс кристаллизации успел реализоваться в ходе нагревания. Интенсивность рекристаллизации при заданных условиях определяется, следовательно, ее скоростью. По этой причине при анализе рекристаллизации всегда исходят из соотношения скорости нагревания и новой кристаллизации. Причем при сопоставлении этих двух величин скорость рекристаллизации рассматривается тоже как постоянная величина, являющаяся параметром полимера и данного образца.

Однако наши исследования показали, что это упрощенный подход. Он недостаточен для объяснения как самого механизма рекристаллизации, так и явлений, обусловленных ею. Эксперимент дает ряд факторов, показывающих, что рекристаллизация в каждом полимере протекает со скоростями, распределенными в широком диапазоне.

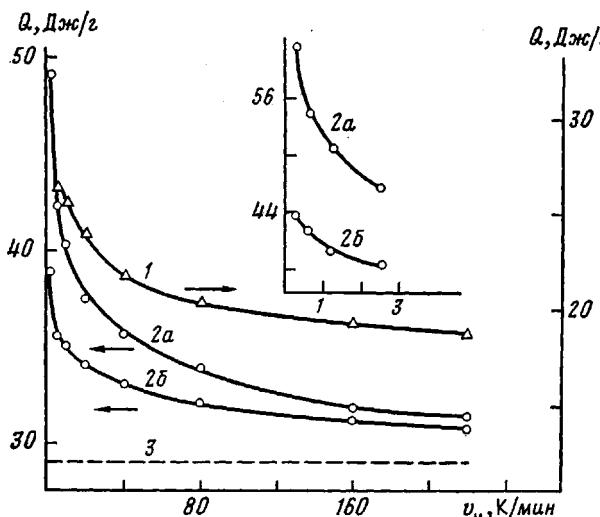


Рис. 1. Термовые эффекты плавления ПБ (1), ПЭТФ (2а) и величина вклада рекристаллизации первичных кристаллов в тепловой эффект плавления ПЭТФ (2б) при различных скоростях нагревания. 3 – тепловой эффект кристаллизации ПЭТФ. T_k : -70° для ПБ и 150° для ПЭТФ

Полимеры различаются по максимальной скорости рекристаллизации. Эта величина действительно является параметром, позволяющим качественно описать процесс рекристаллизации. В частном случае, когда рассматриваемое явление зависит только от максимальной скорости рекристаллизации, ее можно использовать и для количественного анализа [5]. В общем случае, однако, при исследовании рекристаллизации необходимо учитывать, что каждый сегмент (или молекула), попавший в аморфную фазу в результате частичного плавления, имеет свою скорость в процессе новой кристаллизации. Это определяется удаленностью от центров кристаллизации, стерическими препятствиями к движению, взаимодействием с окружающими молекулами, степенью подвижности частиц.

Наиболее ярко наличие широкого диапазона скоростей рекристаллизации проявляется в обнаруженном нами факте зависимости величины теплового эффекта плавления Q_n от скорости нагревания V_n . На рис. 1 приведены соответствующие кривые для ПБ и ПЭТФ. Видно весьма существенное возрастание Q_n в рассмотренном интервале v_n ; для ПЭТФ, например, это возрастание составляет 89%.

Естественно предположить, что увеличение Q_n при уменьшении v_n обусловлено прежде всего процессом рекристаллизации. Можно оценить степень увеличения Q_n в результате рекристаллизации на основе расчета, исходя из энталпии кристаллизации при разных температурах. Для ПЭТФ мы использовали данные, приведенные в работе [6]. Полученные результаты укладываются на кривую 2б (рис. 1). Анализ этих данных показал, что зависимость Q_n от v_n , обусловленная рекристаллизацией кристаллов, описывается уравнением

$$Q_n = Q_k + a \exp(-b \ln v_n), \quad (1)$$

где Q_k – тепловой эффект кристаллизации; a и b – параметры, характеризующие рекристаллизации исследуемого полимера.

Из уравнения (1) следует, что при $v_n \rightarrow \infty$ тепловые эффекты кристаллизации и плавления одинаковы. Рекристаллизация в этом случае не успевает проявиться. Логарифмируя уравнение (1), получаем

$$\ln(Q_n - Q_k) = \ln a - b \ln v_n \quad (2)$$

Из уравнения (2) видно, что логарифмические функции рассматриваемых величин связаны линейной зависимостью. Отклонение экспериментальных данных, приведенных на рис. 1 (кривая 2б), от такой зависимости не превышает 3%. Если обозначить тепловой эффект плавления

при $v_n=1$ через Q_n' , то из уравнения (2) можно определить физический смысл параметра a

$$a=Q_n'-Q_k=\Delta Q \quad (3)$$

Таким образом, величина a соответствует приращению теплового эффекта плавления за счет рекристаллизации при $v_n=1$. Следовательно, этот параметр отражает способность полимера к рекристаллизации. Из уравнения (2) ясно также, что параметр b характеризует скорость рекристаллизации, усредненной по температуре и по времени. Существование диапазона скоростей рекристаллизации первичных кристаллов при каждой температуре подтверждает монотонное возрастание кривой 2б. При постоянной величине скорости рекристаллизации наблюдалась бы совершенно иная картина: при v_n выше некоторой величины рекристаллизация бы полностью отсутствовала, ниже происходила бы полностью.

Сопоставление кривых 2а и 2б показывает, что вклад рекристаллизации первичных кристаллов в Q_n составляет значительную величину. Наряду с этим довольно неожиданным явилось существенное превышение фактических значений Q_n по сравнению с расчетными данными. Это обстоятельство свидетельствует о существовании еще одного процесса, вносящего вклад в Q_n . Оказалось, что таким процессом является вторичная кристаллизация (ВК).

До сих пор, однако, при рассмотрении рекристаллизации ВК во внимание не принимали. Трудно было предположить, что значительно более медленный (чем кристаллизация) процесс, каким является ВК, мог внести заметный вклад в рекристаллизацию. ВК — мало изученное явление, количественные данные о ней практически отсутствуют. Имеющиеся литературные данные не могли объяснить полученный экспериментальный результат. В связи с этим мы провели исследование ВК методом ДСК. Ранее уже сообщалось о разработанном способе качественного и количественного анализа ВК на базе динамической калориметрии [7]. С использованием этого метода была определена константа скорости ВК k_v . При этом соотношение между тепловым эффектом плавления вторичных кристаллов и их массой находили по уменьшению скачка теплоемкости при расстекловывании. Одновременно в том же интервале температур измеряли константы скорости первичной кристаллизации k_n и рекристаллизации кристаллов k_p . Значение k_n определяли по величине полупериода процесса, k_p — по времени новой кристаллизации известного количества частичного расплава. Полученные результаты для ПЭТФ приведены на рис. 2, а, из которого следует, что скорость ВК на два порядка меньше скорости первичной кристаллизации. Величина k_v непрерывно растет по мере повышения температуры, причем темп роста ускоряется по мере приближения к температуре плавления T_n . Значения k_p наибольшие среди данных, приведенных на рис. 2, а. Они превосходят k_n на величину одного порядка. Это обусловлено наличием готовых центров кристаллизации при рекристаллизации.

Несколько неожидан убывающий вид кривой k_p по мере возрастания температуры, при «обратном» характере кривой k_v . Однако полученные данные подтвердились независимым экспериментом, а именно данными изменения начала температуры плавления $T_{n,l}$ при изменении v_n . Плавление начинается, когда максимальная скорость рекристаллизации v_p понижается до уровня v_n . Следовательно, когда $v_p=v_n$, кривая $T_{n,l}=\psi(v_n)$ характеризует скорость рекристаллизации. Из рис. 2, б видно, что форма этой кривой совпадает с кривой функции $k_p=\psi(T)$. Убывающий вид кривой k_p обусловлен, по-видимому, не только тем, что с возрастанием температуры увеличивается масса частичного расплава и удлиняется путь до центров кристаллизации, но и тем, что механизм рекристаллизации все больше меняется в сторону обычной кристаллизации. Противоположный характер зависимостей k_p и k_v от температуры свидетельствует о различии механизмов вторичной и первичной кристаллизации.

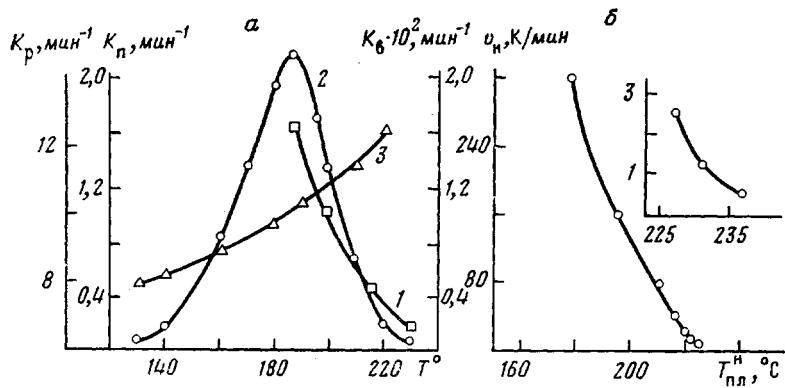


Рис. 2. Константы скорости рекристаллизации первичных кристаллов k_p (1), кристаллизации первичных k_n (2) и вторичных кристаллов k_b (3) ПЭТФ при различных температурах (а). Изменение температуры начала плавления ПЭТФ в зависимости от скорости нагревания, обусловленное скоростью рекристаллизации ($T_k=150^\circ$) (б)

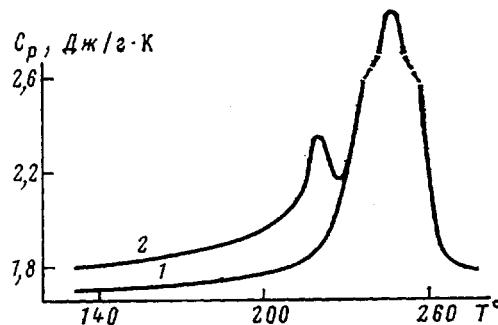


Рис. 3. Кривые нагревания ДСК для ПЭТФ: 1 – после кристаллизации, 2 – после предварительного нагревания до 212° закристаллизованного образца и охлаждения до T_k ($v_h=80 \text{ К/мин}, T_k=125^\circ$)

Значительно меньшая по сравнению с k_n величина k_b не позволяет априори предположить возможность рекристаллизации вторичных кристаллов. Наличие такого процесса мы установили на основе обнаруженной нами зависимости экспериментальных тепловых эффектов плавления вторичных кристаллов Q_a от скорости нагревания. Оказалось, что величина Q_a увеличивается при увеличении v_h . Для ПЭТФ эти данные представлены в таблице. Наблюдаемое явление может быть объяснено только рекристаллизацией. В этом процессе плавление и новая кристаллизация по времени накладываются. Тепловые эффекты их взаимно компенсируются. Однако новая кристаллизация более медленный процесс, вклад ее тем меньше, чем больше скорость нагревания. По этой причине эндотермические эффекты на термограмме при повышении скорости нагревания увеличиваются. Экспериментальное доказательство изложенного мы получили путем повторного нагревания образца, охлажденного сразу после записи пика Q_a . Эндотермические эффекты, появляющиеся при этом на термограмме, должны быть пропорциональны величине новой кристаллизации Q_k , которая происходит при рекристаллизации в процессе первого нагревания. Экспериментально это подтверждается: значения тепловых эффектов при повторных нагреваниях действительно практически полностью совпадают со значениями Q_k , приведенными в таблице (с учетом дополнительного образования вторичных кристаллов, зависящего от времени и температуры).

Из изложенного выше следует, что количественный анализ вторичных кристаллов по тепловым эффектам плавления может быть осуществлен только с учетом их процесса рекристаллизации. В таблице такой анализ приведен для ПЭТФ. Путем исследования зависимости Q_a от v_h и экстрапо-

Тепловые эффекты различных процессов рекристаллизации вторичных кристаллов в ПЭТФ при отжиге и при нагревании

v_H , К/мин	Процессы, происходящие при рекристаллизации вторичных кристаллов	Тепловые эффекты процесса рекристаллизации вторичных кристаллов (Дж/г)			
		образованных в результате 30 мин отжига при T°			образованных при нагревании до 230°
		170	183	207	
0,62	Q_a	0,275	0,305	0,435	12,4
	Q_p	6,43	6,79	8,41	
	% Q_p от Q_∞	96	96	95	
1,25	Q_a	0,950	1,30	2,10	11,2
	Q_p	5,75	5,80	6,74	
	% Q_p от Q_∞	86	82	76	
2,5	Q_a	1,25	1,55	2,90	10,2
	Q_p	5,45	5,55	5,94	
	% Q_p от Q_∞	81	78	67	
5	Q_a	1,99	2,19	3,65	7,00
	Q_p	4,71	4,91	5,19	
	% Q_p от Q_∞	70	69	59	
20	Q_a	3,61	3,86	5,30	3,40
	Q_p	3,09	3,24	3,54	
	% Q_p от Q_∞	46	46	40	
40	Q_a	4,55	4,88	6,46	2,70
	Q_p	2,15	2,22	2,38	
	% Q_p от Q_∞	32	31	27	
80	Q_a	5,20	5,60	7,29	1,61
	Q_p	1,50	1,50	1,55	
	% Q_p от Q_∞	22	21	18	
160	Q_a	5,80	6,15	7,87	0,4
	Q_p	0,900	0,950	1,06	
	% Q_p от Q_∞	13	13	12	
∞	Q_∞	6,70	7,10	8,84	-

поляции полученных кривых на предельные значения функции находили тепловые эффекты плавления вторичных кристаллов при отсутствии рекристаллизации Q_∞ . Вычитание из полученных величин Q_a дает значения Q_p . Таблица содержит определенные таким путем значения величин тепловых эффектов рекристаллизации вторичных кристаллов, образованных при термостатировании в течение 30 мин при различных температурах, а также вторичных кристаллов, формирующихся при нагревании с различной скоростью до 230° . Последние данные представляют собой вклад ВК в Q_a . Исключая из Q_a значения этих тепловых эффектов, можно найти вклад рекристаллизации первичных кристаллов в Q_a . Эти данные практически укладываются на кривую 2б (рис. 1), полученную, как уже было упомянуто, расчетным путем (с использованием ЭВМ). Таким образом, увеличение Q_a при уменьшении скорости нагревания обусловлено двумя факторами: добавлением теплового эффекта из-за дополнительного совершенствования кристаллической фазы и теплового эффекта, прибавляющегося к Q_a при плавлении вторичных кристаллов, дополнительно рекристаллизующихся и образующихся при температуре начала плавления.

В данной работе рассмотрены процессы, происходящие в интервале между температурой стеклования T_c и T_{il} . Необходимо отметить, что интенсивность их проявления зависит от условий кристаллизации и температуры кристаллизации T_k . Например, ниже T_k рекристаллизация первичных кристаллов не наблюдается. В связи с этим нельзя согласиться с приведенным Бундерлихом в работе [2] разделением температурного

интервала между T_c и $T_{пл}$ на три участка, из которых только на одном узком участке в непосредственной близости от $T_{пл}$ происходит рекристаллизация. Такой вывод сделан на основе изучения ПЭ, который невозмож но в обычных условиях переохладить, он кристаллизуется при охлаждении из расплава вблизи $T_{пл}$. Именно этим и объясняется рекристаллизация вблизи $T_{пл}$. Иначе говоря, этот случай не имеет общего характера. Рассмотрение переохлаждающихся полимеров показывает, что рекристаллизация наблюдается во всем интервале между T_c и $T_{пл}$. Это подтверждает и сопоставление кривых теплоемкости в этом интервале при первом и повторном нагревании (рис. 3). Во всем интервале кривая первого нагревания проходит ниже, что обусловлено процессом рекристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Годовский Ю. К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, т. 2; 1984, т. 3.
3. Сочава И. В., Церегели Г. И., Смирнова О. И. Физика твердого тела, 1972, т. 14, № 2, с. 553.
4. Сочава И. В. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 5, с. 1559.
5. Ягфаров М. Ш. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 10, № 10, с. 2148.
6. Ягфаров М. Ш. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2537.
7. Ягфаров М. Ш., Митрофанова Э. П., Кочергин В. С. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 7, с. 550.

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

Поступила в редакцию
10.VII.1984

ON RECRYSTALLIZATION AND SECONDARY CRYSTALLIZATION OF POLYMERS

Yagfarov M. Sh., Mitrofanova E. P.

Summary

The processes taking place in the temperature range between crystallization and melting have been quantitatively analysed by scanning calorimetry method. The value of the heat effect of melting depends essentially on the rate of heating being increased with its decrease. This fact is explained by recrystallization of primary crystals and appearance and recrystallization of secondary ones. The contribution of both these factors into the heat effect has been determined. The method of detection and analysis of secondary crystals has been worked out. The equation describing the recrystallization of polymer crystals in the temperature range between crystallization and melting is proposed.