

УДК 541.64

О ПРИРОДЕ ВТОРИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ

Ягфаров М. Ш.

Разработаны методы обнаружения и количественного анализа вторичных кристаллов по данным сканирующей калориметрии. Показано, что вторичные кристаллы не тождественны кристаллам, сформировавшимся при первичной кристаллизации. Два типа кристаллических образований обнаруживаются в линейных гибкоцепных полимерах независимо от кинетических и других характеристик кристаллизации. Вторичная кристаллизация интерпретирована как образование кристаллов типа бахромчатых мицелл. Предложена новая модель кристаллического состояния линейных гибкоцепных недеформированных полимеров.

Представления о вторичной кристаллизации (ВК) полимеров впервые возникли в результате дилатометрических измерений [1]. Этим методом было обнаружено, что после резкой контракции в процессе кристаллизации изменение объема не прекращается, а медленно продолжается в том же направлении — длительное время. Было сделано предположение, что это явление обусловлено продолжением кристаллизации. Такое представление принято и в настоящее время, тем более что рентгеноструктурные и ИК-спектроскопические данные подтвердили увеличение кристалличности при ВК. Считается, что механизм ВК включает два процесса, идущих одновременно: совершенствование первичных кристаллов и докристаллизацию трудно кристаллизующихся участков аморфной фазы, при которой образуется тождественная первичным кристаллам структура [2, 3].

ВК — одно из наименее исследованных явлений в области фазово-агрегатного состояния полимеров. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, установившееся представление о природе ВК как о продолжении кристаллизации особого интереса к ней не вызвало. Во-вторых, исследование ВК представляет значительную трудность, так как почти во всех методах вторичная кристаллизация мало отличима от первичной. Несмотря на кажущуюся логичность существующего представления о природе ВК, анализ литературы показал, что оно экспериментального доказательства не имеет. Из данных рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии однозначно вытекает только наличие кристаллических свойств у вторичных кристаллов. Имеются работы, в которых показано, что рентгеноструктурный метод не обнаруживает изменений в первичных кристаллах при ВК [4, 5]. До сих пор не обращали достаточного внимания также на тот факт, что авторы, анализировавшие по данным ЯМР фазовую структуру полимера после длительной кристаллизации, отмечают наличие трех метастабильных фаз в полимере [6, 7].

Мы обнаружили, что в отличие от других методов в методе ДСК при определенной постановке эксперимента вторичные кристаллы проявляются отдельно, независимо от первичных кристаллов. Тем самым появляется возможность для подробного исследования практически не изученного процесса ВК. Это обстоятельство наглядно проявляется при рассмотрении пиков плавления на термограммах после различных этапов кристаллизации. Такие кривые, полученные на приборе DSC-2 для ПБ, содержащего 90% цис-1,4-звеньев, приведены на рис. 1, из которого видно четкое разделение пиков плавления первичных и вторичных кристаллов. Видно также, что процесс ВК начинается не сразу, а только после того, как

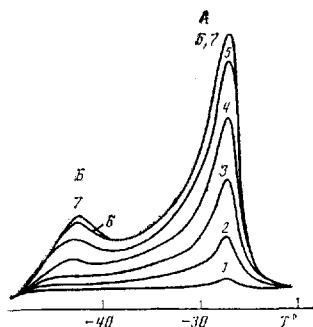


Рис. 1

Рис. 1. Наложенные друг на друга с совмещением температуры и базовой линии термограммы плавления стереорегуляриного ПБ. Продолжительность кристаллизации 5 (1), 8 (2), 10 (3), 13 (4), 18 (5), 24 (6) и 30 мин (7). $T_{kp} = -55^\circ$. Пики плавления первичных А и вторичных кристаллов Б

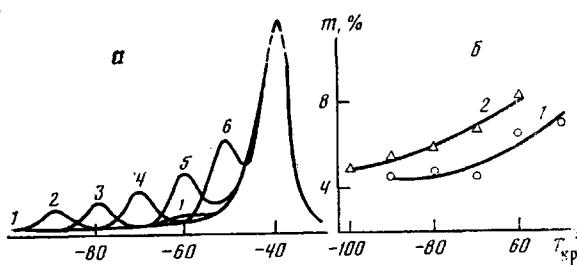


Рис. 2

Рис. 2. Кривые ДСК полиметилвинилилсилоксанового каучука СКТВ-1. $T_{kp} = -70$ (1), -100 (2), -90 (3), -80 (4), -70 (5), -60° (6). Время кристаллизации 1 мин (1) и 1 ч (2-6). Скорость нагревания образца $40 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$ (а) и характер изменения массы вторичных кристаллов по рентгеноструктурным (1) и калориметрическим (2) данным (б)

кристаллизация прошла на 20–30%, т. е. тогда, когда в системе появились уже сформировавшиеся кристаллиты.

При исследовании ВК выяснилось, что образование вторичных кристаллов не отражается на плавлении первичных кристаллов. В результате ВК не происходит никаких изменений ни теплового эффекта плавления, ни температурного интервала плавления, ни формы пика плавления на термограмме. Это обстоятельство особенно наглядно проявляется в хорошо кристаллизующихся полимерах, у которых после окончания кристаллизации первичные кристаллы изменяются незначительно. Так, например, пики плавления ПЭТФ, закристаллизованного при 160° в течение 5 мин и 140 ч, практически совпали, хотя по количеству вторичных кристаллов различались в 5 раз. С позиций существующих представлений о ВК полученный результат неожиданный, ибо ВК как продолжение кристаллизации (докристаллизация или совершение кристаллов) должна была привести к изменениям параметров плавления. Обнаруженный факт свидетельствует о том, что структура, образовавшаяся в результате ВК, не входит в состав первичных кристаллов.

В общем случае пик плавления первичных кристаллов при длительной кристаллизации несколько меняется. Однако эксперименты показывают, что это изменение не зависит от ВК, т. е. оно связано с процессами в первичных кристаллах. Причиной их является релаксация напряжений, возникающих при кристаллизации [8].

Плавление вторичных кристаллов на термограмме проявляется в виде эндотермического пика, расположенного на несколько градусов выше T_{kp} . В рассмотренном выше эксперименте сопоставляемые термограммы резко различались по величине этого пика ($1,39$ и $5,31 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ при кристаллизации в течение 5 мин и 140 ч соответственно).

Для дополнительного подтверждения отнесения эндотермических пиков, появляющихся при нагревании вблизи T_{kp} , к процессу плавления вторичных кристаллов мы провели сравнительный с рентгеноструктурным анализом эксперимент. Для этого на сканирующем калориметре полностью воспроизвели термические условия, при которых был проведен рентгеноструктурный анализ полиметилвинилилсилоксанового каучука СКТВ-1 в работе [9]. На рис. 2, а приведены полученные при этом термограммы рассматриваемого образца после кристаллизации при различных температурах. В тех этапах кристаллизации, когда, согласно данным рентгеноструктурного анализа, в СКТВ-1 происходит только вторичная кристаллизация, на термограммах нагревания ДСК появились эндотермические пики вблизи T_{kp} . На рис. 2, б приведено сопоставление масс вторич-

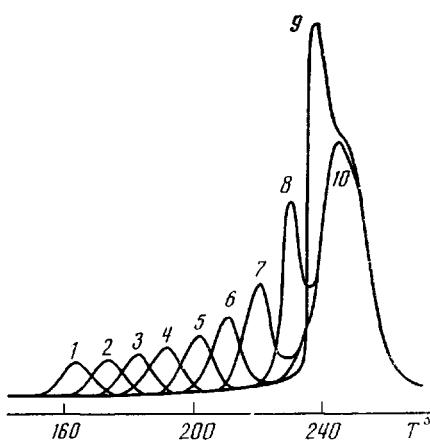


Рис. 3

Рис. 3. Кривые нагревания кристаллического ПЭТФ, термостатированного в течение 10 мин при 150 (1), 160 (2), 170 (3), 180 (4), 190 (5), 200 (6), 210 (7), 220 (8) и 230° (9). Пики плавления вторичных (1–9) и первичных кристаллов (10). $T_{\text{кр}} = 150^\circ$, скорость нагревания образца 40 К·мин $^{-1}$. Каждая кривая содержит пик 10 и один из пиков 1–9

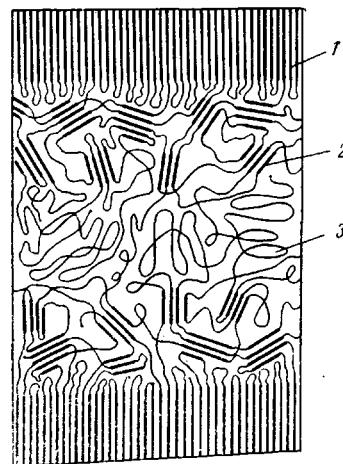


Рис. 4

Рис. 4. Модель кристаллического состояния линейного гибкоцепного недеформированного полимера с учетом представлений о вторичной кристаллизации: 1 — ламеллярные кристаллиты первичных кристаллов; 2 — бахромчатые мицеллы, образованные вторичными кристаллами; 3 — аморфные части

ных кристаллов по данным рентгеноструктурного анализа и по эндотермическим эффектам (рис. 2, а, кривые 2–6). Некоторая разница между кривыми объясняется в основном тем, что рентгеноструктурные данные рассчитаны с момента окончания первичной кристаллизации, а калориметрические данные добавочно отражают количество вторичных кристаллов, образующихся во время первичной кристаллизации.

Проведенные нами исследования вторичных кристаллов показали, что им присущи все свойства обычных полимерных кристаллов. Образование и распад их сопровождаются тепловым эффектом, т. е. скачкообразным изменением энталпии (рис. 1–4). При ВК, так же как и при кристаллизации, наблюдается уменьшение скачка теплоемкости при расстекловывании. Так, эксперимент показал, что при 207° в 1 г ПЭТФ увеличение массы вторичных кристаллов от 0,11 до 0,25 г приводит к уменьшению скачка теплоемкости от 0,202 до 0,168 Дж·г $^{-1}$ ·град $^{-1}$. Мы получили данные, показывающие, что для вторичных кристаллов характерны также процессы совершенствования, наблюдаемые в полимерных кристаллах: рекристаллизация (плавление и новая кристаллизация при нагревании) и реорганизация (твердофазное совершенствование). На наличие рекристаллизации указывает увеличение теплового эффекта плавления вторичных кристаллов при повышении скорости нагревания v_n . Так, этот тепловой эффект увеличился при изменении v_n от 2,5 до 80 град·мин $^{-1}$ на 330% в ПЭ, 310% в ПП, 340% в ПБ, 260% в ПЭТФ и 350% в 4,6-ПУ. Приведенная необычная зависимость может быть объяснена только рекристаллизацией. В этом случае на тепловой эффект плавления накладывается тепловой эффект кристаллизации. Последний процесс протекает медленнее, поэтому при повышении скорости нагревания величина эндотермического эффекта оказывается больше.

Реорганизация вторичных кристаллов обнаруживается по повышению их температуры плавления $T_{\text{пл}}$ с увеличением продолжительности выдержки при температуре образования. Указанные кристаллические свойства вторичных кристаллов проявляются, однако, по-другому, чем первичных. Температуры плавления их не совпадают, вторичные кристаллы рекристаллизуются на два—три порядка медленнее, а реорганизуются

на три—четыре порядка быстрее, чем первичные. Длительная и интенсивная реорганизация — весьма характерная особенность вторичных кристаллов, резко отличающая их от первичных.

Наши исследования показали также, что вторичные кристаллы имеют и ряд других особенностей, существенно отличных от свойств первичных кристаллов. Например, $T_{\text{пл}}$ их повышается с увеличением скорости нагревания, тогда как в тех же условиях в первичных кристаллах она понижается. Так, при повышении v_n от 2,5 до 80 град·мин⁻¹ в ПЭТФ $T_{\text{пл}}$ кристаллов понижается на 20°, а $T_{\text{пл}}$ вторичных кристаллов повышается на 3°. Вторичные кристаллы препятствуют рекристаллизации первичных кристаллов [10]. Это свидетельствует о том, что они не составляют единой структуры с первичными кристаллами. ВК возникает только при наличии готовых кристаллитов (рис. 1). Экспериментальные данные свидетельствуют о наличии существенного различия в механизме и кинетике первичной кристаллизации и ВК. Так, при повышении температуры константа скорости ВК монотонно растет, а при первичной кристаллизации проходит через максимум [11]. Кристаллизация имеет индукционный период, затем процесс постепенно ускоряется. При ВК максимальная скорость наблюдается в начальный момент, в дальнейшем процесс быстро замедляется. Измерения показали, что по сравнению с первичными кристаллами вторичные имеют повышенные энталпию и энтропию. Изменение этих величин при ВК в среднем на 10—20% меньше, чем при кристаллизации (таблица).

Мы обнаружили своеобразие некоторых свойств вторичных кристаллов, заключающееся в изменении их под действием градиента температуры. Например, в ПЭТФ увеличение скорости нагревания от 5 до 80 град·мин⁻¹ ускоряет реорганизацию вторичных кристаллов в 12 раз. Между тем можно было ожидать, как в первичных кристаллах, обратную картину, так как чем больше скорость нагревания, тем меньше времени для реорганизации. Подверженность влиянию градиента температуры свидетельствует о значительной подвижности, мобильности структуры вторичных кристаллов. В первичных кристаллах такое явление не наблюдается.

Подвижность структурной формации вторичных кристаллов полностью объясняет определенный дуализм их свойств. Каргин и Слонимский рассматривали дуализм как характерную особенность полимерного состояния [8]. По-видимому, в кристаллических полимерах это обстоятельство во многом, если не в основном, обусловлено вторичными кристаллами.

Необходимо отметить, что различие свойств между первичными и вторичными кристаллами нельзя свести к дефектности последних. Дефекты всегда имеются в кристаллах, однако свойства кристаллов от этого качественно не меняются. К тому же одинаковое воздействие оказывает противоположное влияние на вторичные кристаллы и на первичные дефектные кристаллы. Например, при отжиге все дефекты уменьшаются, а количество вторичных кристаллов увеличивается.

**Параметры ВК, рассчитанные и экспериментальные значения масс вторичных кристаллов для условий экспериментов, приведенных на рис. 3
($T_{\text{пл}}=230^\circ$, $\tau=10$ мин, $k_1=0,02895 \text{ К}^{-1}$, $k_2=1,870$, $k_3=0,8696 \text{ мин}$, $m_k=1-m_a$, $m_1=0,118 \text{ г}$)**

$\Delta T, \text{К}$	Q_B	ΔH_B	ΔH	$m_a, \text{г}$	$m_B, \text{г/г полимера}$	
		Дж·г ⁻¹			найдено	вычислено
80	4,45	51	64,9	0,46	0,087	0,086
70	5,11	53	67,0	0,46	0,096	0,093
60	5,43	55	70,7	0,47	0,099	0,096
50	5,79	57	72,0	0,48	0,102	0,107
40	6,53	60	78,2	0,49	0,109	0,112
30	7,67	64	82,7	0,52	0,120	0,127
20	9,80	69	89,2	0,55	0,142	0,143
10	12,9	75	95,6	0,56	0,172	0,163
0	17,1	84	101,4	0,60	0,204	0,203

Изложенные в этой работе свойства вторичных кристаллов дают надежный критерий для определения наличия их в любых условиях. Так, тепловые эффекты, возникающие при термостатировании, тоже обусловлены вторичными кристаллами (рис. 3). Оказалось также, что небольшие эндотермические пики, иногда появляющиеся на термограммах в начале нагревания или при изменении режима нагревания, тоже обусловлены плавлением вторичных кристаллов. До сих пор происхождение их оставалось непонятным.

Трудность раздельного анализа структурными методами первичных и вторичных кристаллов свидетельствует о том, что они имеют одинаковую кристаллическую ячейку. Это подтверждается полученными в наших исследованиях близкими значениями энталпии и энтропии кристаллизации и ВК. Показанное выше наличие своей совокупности свойств у вторичных кристаллов может быть объяснено, таким образом, только различием надмолекулярной организации первичных и вторичных кристаллов.

Структурная формация первичных кристаллов в гибкоцепных полимерах в настоящее время хорошо изучена [2, 3]. Данные электронографии, электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа однозначно свидетельствуют о существовании ламелярных кристаллитов, состоящих из сложенных самих на себя макромолекул. По сравнению с образованием кристаллов из соседних молекул рост кристаллитов (особенно зародышеобразование) путем самоскладывания макромолекулы является термодинамически более выгодным процессом [2]. Однако этот процесс требует достаточной степени свободы и подвижности молекул. В соответствии с такими требованиями особенно благоприятен для складывания молекул начальный этап кристаллизации. После образования некоторого количества кристаллитов из сложенных цепей аморфные части (проходные цепи, концы петель и т. п.), оставшиеся между ними, уже не будут иметь условий для складывания. Между тем определенная часть их потенциально сохраняет способность к кристаллизации. Единственным способом, каким они теперь могут это осуществить, является агрегация с соседними молекулами. Информацию о структуре этих образований содержат полученные нами данные об их значительной подвижности. Такое свойство кристаллы иметь не могут, следовательно, наблюдаемое явление относится к подвижности самого кристаллита как целой части. Однако это может быть только в том случае, если кристаллиты достаточно мелкие и тесно связаны с аморфными участками. Такая модель надмолекулярной организации теоретически хорошо изучена и получила название бахромчатой мицеллы. Если допустить, что вторичные кристаллы образуют кристаллическую формацию типа бахромчатой мицеллы, все полученные нами экспериментальные результаты получают простое и логичное объяснение.

Обратим внимание на то, что образование вторичных кристаллов происходит по механизму кристаллизации, отличающемуся от общезвестного. Суть его состоит в переходе от расплава к кристаллу не скачком, как при обычной кристаллизации, а через ряд сменяющих друг друга метастабильных состояний, так как протекают многие физико-химические процессы. Об этом свидетельствует обнаруженная в этой работе характерная особенность вторичных кристаллов — интенсивная и длительная реорганизация. Мы назвали такой способ образования кристаллической фазы «релаксационной кристаллизацией» [12, 13]. Роль поверхностей первичных кристаллов при этом заключается не только в том, что они являются зародышами для ВК, но и в том, что уменьшая энталпию перехода в более равновесное состояние, они создают условия для такой релаксационной кристаллизации.

Используя критерии, полученные в этой работе, мы во всех типичных линейных кристаллизующихся полимерах обнаружили два типа кристаллических формаций, независимо от присущих полимеру степени кристалличности и кинетических факторов кристаллизации. Предположение [2] о возможности образования при кристаллизации из стеклообразного состояния вблизи температуры расстекловывания только кристаллитов ба-

хромчатых мицелл не подтвердилось. Из этого следует, что хотя представление о бахромчатых мицелях ранее было единственной моделью кристаллизации полимеров, экспериментальные данные о свойствах таких кристаллов в гибкоцепных полимерах на самом деле не были получены. По-видимому, приведенные в этой работе данные являются первой экспериментальной информацией о них.

Обнаружение существования двух кристаллических образований вносит определенное изменение в принятую в настоящее время модель недеформированного кристаллического полимера, состоящего из линейных гибкоцепных макромолекул. На рис. 4 приведена предлагаемая нами новая модель. Она изображает структуру между двумя ламелями. Именно эта область, как отмечают многие исследователи, оставалась невыясненной в существующих моделях кристаллических полимеров.

В приведенных в литературе экспериментальных материалах, полученных в разное время и разными методами, можно найти значительное количество данных, подтверждающих предлагаемую модель. Например, Джайл [14], рассматривая отжиг, пишет о появлении кристаллических образований, расположенных почти перпендикулярно к макромолекулам в ламелях. Холдсворт и Тэрнер-Джонс, исследуя изменение упорядоченности кристаллов в зависимости от времени при изотермической кристаллизации, пришли к выводу, что совершенствуется только структура поверхности кристаллитов [15]. Ким и Мандельберг двойные пики на термограммах плавления НК считают обусловленными различием в морфологии кристаллитов, поскольку эти пики изменяются независимо друг от друга [16]. Эдуардс [17] методом электронной микроскопии обнаружил в НК наличие двух типов ламелей.

Отметим еще, что предложенная модель и новое представление о ВК позволяют получить простое объяснение некоторым явлениям, интерпретация которых до сих пор встречала затруднения (например, непрерывное увеличение толщины складок в ламелярных кристаллах при повышении температуры).

На основе предложенной интерпретации природы ВК в полимерах можно получить следующее уравнение, описывающее ВК в интервале температур между стеклование и плавлением:

$$m_b = \frac{m_1}{1+k_1\Delta T} \frac{k_2\tau}{k_3+\tau} \frac{\Delta H_n}{\Delta H} \frac{m_a}{m_{\text{апл}}} \frac{m_k^{0,5}}{m_{\text{пл}}},$$

где m_b , m_1 — массы вторичных кристаллов, образующихся в рассматривающих условиях и за единицу времени при температуре начала плавления $T_{\text{пл}}$ соответственно; τ — время; ΔH — энтальпия кристаллизации; m_a и m_k — исходные массы аморфной и кристаллической фаз соответственно; $\Delta T = T_{\text{пл}} - T$; k_1 , k_2 , k_3 — экспериментально определяемые константы образца. Индекс «пл» указывает на значение параметра при $T_{\text{пл}}$.

При выводе уравнения учтены особенности образования вторичных кристаллов, влияющие на кинетику ВК: формирование их из аморфной фазы m_a на поверхности первичных кристаллитов $m_k^{0,7}$ влияние степени совершенства последних ($1/\Delta H$). Закономерности изменения ВК в зависимости от температуры и времени (первые два множителя в уравнении) найдены путем статистической обработки экспериментальных данных на ЭВМ. Отметим, что лучшее согласие с экспериментом дает использование m_k в степени 0,5, что отражает значимость для ВК только части поверхности первичных кристаллов.

В таблице даны значения величин правой части формулы и рассчитанные по ним массы вторичных кристаллов для условий экспериментов, термограммы которых приведены на рис. 3. Полученные расчетные данные сопоставлены с экспериментальными значениями m_b , определенными по тепловым эффектам плавления Q_b и по энтальпиям образования вторичных кристаллов ΔH_b по формуле $Q_b \Delta H_b^{-1} = m_b m^{-1}$, где m — масса полимера. Расхождение между экспериментальными и расчетными данными не превышает ошибок измерения приведенных параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kolb H. J., Izard E. F. // J. Appl. Phys. 1949. V. 20. № 3. P. 564.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М., 1979.
3. Годоеский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1976.
4. Kanetsuna H., Maeda K. // Kogyo Kagaku Zasshi. 1966. V. 69. № 9. P. 1784.
5. Zachmann K. G., Schmidt G. F. // Makromolek. Chem. 1962. B. 52. № 1. S. 23.
6. Федотов В. Д., Кадиевский Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1565.
7. Packer K. I., Pope J. M., Young R. R., Cudby M. E. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 4. P. 589.
8. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М. 1960.
9. Москаленко В. А., Цванкин Д. Я., Галил-Оглы Ф. А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 548.
10. Ягфаров М. Ш., Митрофанова Э. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 805.
11. Ягфаров М. Ш., Митрофанова Э. П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 908.
12. Ягфаров М. Ш. М., 1985.– Деп. в ВИНИТИ 03.04.1985, № 2282-85 // РЖХим. 1985. № 14. 14C92.
13. Ягфаров М. Ш. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по термодинамике органич. соед. Куйбышев. 1985. С. 107.
14. Джейл Ф. Х. Полимерные кристаллы. Л. 1968. С. 311.
15. Holdsworth P. J., Turner-Jones A. // Polymer. 1971. V. 12. № 3. P. 195.
16. Kim H. G., Mandelkern L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1972. V. 10. № 6. P. 1125.
17. Edwards B. C. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 7. P. 1387.

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

Поступила в редакцию
17.VII.1986

ON THE NATURE OF SECONDARY CRYSTALLIZATION IN POLYMERS

Yagfarov M. Sh.

Summary

Methods of detection and quantitative analysis of secondary crystals from the scanning calorimetry data have been worked out. Secondary crystals are shown to differ from those formed during primary crystallization. Two types of crystals are observed in linear flexible polymers independently on kinetic and other characteristics of crystallization. Secondary crystals are classified as of the fringed micelles type ones. The new model of the crystalline state of linear unstrained flexible polymers is proposed.