

8. Томашпольский Ю. Я. Электронное зондирование сложных окислов металлов. М., 1981. 135 с.
9. Шульга Л. А., Нижник В. В., Нуждина Ю. А., Лозовой В. И. // III Респ. конф. «Перспективы развития техники магнитной записи». Шостка, 1987. С. 75.
10. Васичев Б. Н. Электронно-зондовый микронализ тонких пленок. М., 1977. 239 с.
11. Сапожникова И. Н., Чалых А. Е. // Тез. докл. XXIV Всесоюз. науч. сессии, посвященной Дню Радио. М., 1989. С. 105.
12. Сапожникова И. Н., Чалых А. Е. А. с. 1608530 СССР // Б. И. 1990. № 43.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
04.10.90

I. N. Sapozhnikova, A. Ye. Chalykh

**TECHNIQUE OF THE QUANTITATIVE DETERMINATION
OF DEFECTNESS OF LAYERED POLYMER MATERIALS
WITH THE AID OF X-RAY MICROANALYSIS
AND RASTER ELECTRON MICROSCOPY**

S u m m a r y

The universal express-technique of the quantitative determination of the defectness of the surface layers of polymer materials using the raster electron microscopy and X-ray microanalysis methods is proposed. This technique is based on the consideration of any defects as compositional ones manifesting on various scale levels and on their evaluation from the change of intensity of the characteristic X-ray irradiation of the test-element of the coating material in the defective region comparing with the nondefective one. Two ways of defectness evaluation are proposed: totally (D_s) and separately (D_t). D_s is evaluated by measuring of X-ray irradiation intensity in various locality scales: in the regime of raster scanning on the defective surface and in the «point» of the nondefective site of the same surface. D_t is determined from the comparison of irradiation intensities measured in «points» of defective and nondefective regions of a sample. The technique has been used for heterogeneous layered filled systems of the rigid magnetic discs type. For ferrolacquer layers of magnetic discs the defectograms have been obtained. Using the defectness as a negative property of a system the generalized property – composition dependence has been obtained.

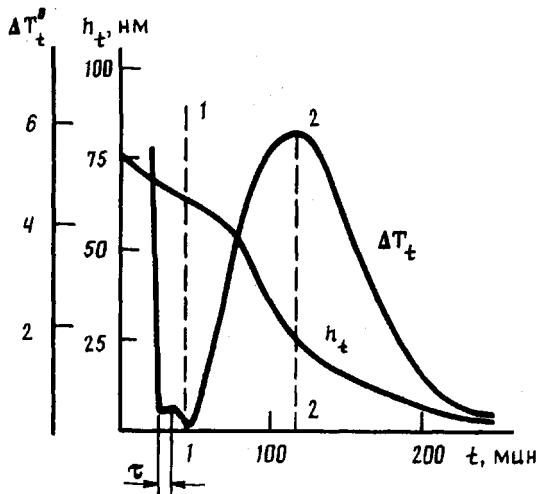
УДК 541.64 : 542.8

© 1991 г. В. С. Баталов

**ИЗМЕРЕНИЕ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НЕПОЛНОЙ ПРЕДЕЛЬНОЙ
КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ОБРАЗЦОВ**

Показано, что небольшое конструкционное изменение дилатометра позволяет по кинетическим кривым изменения объема и температуры образцов с точностью до 5% определить константу скорости кристаллизации, удельную теплоту фазового перехода и предельную глубину превращения (заранее неизвестную степень кристалличности). Предложенное конструкционное дополнение состоит в малогабаритном проволочном электронагревателе с устройством регистрации мощности тока в нем в моменты его включения и выключения. Описанный метод позволяет рассчитывать константу скорости кристаллизации и предельную степень кристалличности непосредственно по кривой изменения объема образцов, вычерченной пером самописца в произвольных масштабных единицах.

Обычно в случае частичной кристалличности полимеров для определения термокинетических параметров кристаллизации приходится подбирать условия, в которых исследуемый процесс протекает нацело. Затем, если, например, требуется выявить удельную теплоту кристаллизации, необходимо сопоставить измеренную интегральную теплоту с той, которая регистрируется при неполной степени кристалличности Ψ .



Осциллограмма первоначально застеклованного полиэтиленгликоля: h_t – изменение размеров (объема) образца, ΔT_t – изменение температуры микрокалориметра, в котором находится дилатометрический сосуд с образцом, условно отражающая зависимость мощности тепловыделения (или теплопоглощения) образцом во времени при кристаллизации; τ – длительность кратковременного нагревания образца во времени (обычно <30 с) малогабаритным электронагревателем

Для измерения величины Ψ в свою очередь приходится прибегать к дополнительным средствам ее выявления (рентгеноструктурному анализу, ИК-спектрометрии и т. п. [1]), к которой и относят полученную теплоту кристаллизации. В силу тех же причин весьма сложно провести определение и константы скорости кристаллизации k при неполной (незавершенной) кристалличности образца.

Между тем несколько изменив аппаратурное оформление дилатометра, можно по термической и волюметрической кривым найти не только удельную (мольную) теплоту процесса H , но и параметры Ψ и k . С этой целью исследуемым полимером при температуре его плавления заполняют полую кварцевую трубку, на оси которой находится малогабаритный проволочный электронагреватель, в процессе работы которого предусмотрена регистрация электрической мощности в моменты его включения и выключения.

Как известно [2], кристаллизации полимеров свойственны две особенности: наличие двух экстремальных по температуре точек – минимальной и максимальной (рисунок) при охлаждении изучаемого полимера в режиме охлаждения третьего рода [2]. Скорость уменьшения температуры v_1 непосредственно перед началом кристаллизации связана с суммарной теплоотдачей во внешнюю среду по закону

$$ac_1v_1 = \alpha \int_s (T_s - T_0) dS, \quad (1)$$

где c_1 – значение мольной теплоемкости исходной (некристаллической) фазы, T_0 – температура термостатируемой жидкости (предполагается постоянной), T_s – текущая температура поверхности образца, α – коэффициент конвективного теплообмена, a – исходное число грамм-молекул полимера, v_1 – скорость уменьшения температуры произвольной точки образца, которая в случае режима охлаждения третьего рода (о чём было сказано выше) одна и та же для всех его точек (в том числе и для скорости изменения температуры поверхности dT/dt).

При известном радиусе капсулы с образцом R цилиндрической формы и известной длине цилиндра L справедливо очевидное равенство

$$v_1 = \frac{dT}{dt} \pi R^2 L \quad (2)$$

Регистрируемая непосредственно перед началом кристаллизации скорость изменения объема образца w_1 , определяется объемным коэффициентом теплового расширения β_1 , его мольным объемом ω_1 и скоростью уменьшения температуры v_1 , общей для всех точек величины [3]

$$w_1 = a\beta_1\omega_1 v_1 \quad (3)$$

Включив непосредственно перед кристаллизацией малогабаритный электронагреватель и полагая, что на время включения выделяющаяся (и регистрируемая) мощность P остается в пределах объема образца, получим, что скорость изменения сред-

и неинтегральной температуры изменится скачкообразно до некоторой величины v_3

$$ac_1v_3 = \alpha \int_s (T_s - T_0) dS + P \quad (4)$$

Величина мощности P перед мгновенным выключением электронагревателя непосредственно до начала кристаллизации позволяет произвести расчет теплоемкости C_1 некристаллической фазы полимера

$$C_1 = \frac{P}{a(v_3 - v_4)} \quad (5)$$

Считается, что все параметры внешнего теплообмена (температура поверхности и коэффициент теплообмена) остались неизменными. В начале кристаллизации, когда количество (мольное) x в образце пренебрежимо мало, а величины, характеризующие теплообмен, те же самые, что и в зависимости (4), справедливо соотношение

$$ac_1v_2 = H \frac{dx}{dt} + \alpha \int_s (T_s - T_0) dS, \quad (6)$$

где dx/dt – скорость кристаллизации в начальный момент процесса, v_2 – скорость изменения температуры в самом начале кристаллизации.

Исключая из уравнений (1), (4) и (6) член, определяющий внешний теплообмен, а также теплоемкость C_1 с помощью равенства (5), несложно получить после элементарных математических расчетов

$$H \frac{dx}{dt} = P \frac{v_2 - v_1}{v_3 - v_4}. \quad (7)$$

Как было показано ранее [5], мгновенное увеличение скорости изменения объема образца вызвано как раз включением мощности P .

В момент достижения экстремальной (минимальной) температуры измеряется скорость изменения объема w_3 (рисунок, точка пересечения кривой изменения объема образца с прямой 1–1). Далее по достижении максимальной температуры производится замер скорости изменения объема w_4 (рисунок, точка пересечения волюметрической кривой с прямой 2–2). Очевидно, что соотношение указанных объемных скоростей служит показателем глубины кристаллизации Ψ [4]:

$$\Psi = \frac{a-x}{a} = \frac{w_4}{w_3} \quad (8)$$

Сразу после начала превращения наряду с темпом изменения (т. е. скоростью изменения) температуры v_2 регистрируется скорость объемных изменений w_2 , т. е. удлинения для изотропных образцов, которая зависит от коэффициента теплового расширения β_1 , а также от начальной скорости кристаллизации dx/dt и мольных объемов исходной фазы ω_1 и того же параметра ω_2 образующейся фазы [5]

$$w_2 = (\omega_1 - \omega_2) \frac{dx}{dt} + a\omega_1\beta_1v_2 \quad (9)$$

Из соотношений (3) и (8) не составляет труда исключить коэффициент теплового расширения β_1 , представив результат как функцию скоростей v_1 и v_2 непосредственно перед началом кристаллизации и сразу после ее начала

$$w_2 = w_1 \frac{v_2}{v_1} + (\omega_2 - \omega_1) \frac{dx}{dt} \quad (10)$$

Сопоставляя значения скоростей кристаллизации в формуле (7) и в приведенном выше равенстве (10), нетрудно получить соотношение

$$\frac{H}{\omega_1 - \omega_2} = \frac{P}{w_2 - \frac{v_2}{v_1} w_1} \cdot \frac{v_2 - v_1}{v_3 - v_4} \quad (11)$$

В зависимости (11) неизвестной величиной остается мольный объем образующейся кристаллической фазы ω_2 . Полагая, что процесс кристаллизации протекает не до конца (а до некоторой степени кристалличности Ψ), имеет смысл оперировать не с разностью мольных объемов, а с той реальной величиной ΔV , которая является разностью объемов между исходной (начальной) величиной объема образца и ее конечной величиной, равной $(a-x)$ молям незакристаллизованного субстрата

$$\Delta V = a\omega_1 - x\omega_2 = V_0 - x\omega_2 \quad (12)$$

Несложные алгебраические преобразования зависимости (8) дают

$$x=a(1-\psi) \quad (13)$$

Пусть произведение $a\omega_1$ представляет собой первоначальный объем образца V_0 , не связанный, очевидно, с мольным объемом ω_2 . Тогда величина мольного объема ω_2 может быть рассчитана исходя из предположения о том, что a молей исходной фазы переходят в $(a-x)$ грамм-молекул оставшейся после кристаллизации той же фазы. При этом величина удельного объема ω_2 равна

$$\omega_2 = \frac{1}{a} (V_0 - \Delta V) (1 - \psi) \quad (14)$$

Данные рассуждения предполагали, что разность мольных объемов в левой части равенства (11) в результате алгебраических преобразований принимает вид

$$a(\omega_1 - \omega_2) = \Delta V(1 + \psi) - \psi V_0 \quad (15)$$

При этом имелось в виду, что обе части равенства (11) поделены на число грамм-молекул исходного образца a . Следовательно, окончательная формула расчета удельной теплоты кристаллизации при неполном протекании процесса вытекает из зависимостей (11) и (15)

$$H = \frac{P}{a} \frac{\frac{v_2 - v_1}{v_3 - v_1} \cdot \frac{\Delta V(1 + \psi) - \psi V_0}{v_2 - \frac{v_2}{v_1} w_1}}{(16)}$$

Удобством расчета удельной теплоты по описанной методике следует считать то обстоятельство, что все кинетические характеристики тепловых и объемных изменений испытуемых материалов приводятся в расчетной формуле (16) в произвольных масштабных единицах, или, говоря иначе, рассчитываются непосредственно по вычерченным самописцем кривым кристаллизации. Единственными параметрами, информация о которых необходима для расчета удельной теплоты по формуле (16), являются мощность электронагрева P и мольное содержание полимера в образце a . Тем самым, кроме дилатометрической, не требуется привлекать никаких иных методик исследований. Точность замера всех кинетических характеристик на дилатограмме – не ниже 1–2%, а величин a и P – не ниже 0,1%. Поэтому общая точность метода определения степени кристалличности, удельной теплоты (и, как будет показано ниже, константы скорости кристаллизации) составляет 4–5%.

Измеренная величина удельной теплоты кристаллизации полизтиленоксида составила 23,4 кДж/моль, что соответствует известным данным [6]. Уместно отметить еще одно экспериментальное свойство метода: при известных значениях ω_1 и ω_2 по скоростям w_3 и w_4 не представляет труда провести расчет константы скорости кристаллизации k при экстремальных величинах температуры T_{\min} и T_{\max} , откуда, очевидно, следует

$$w_3 = (\omega_2 - \omega_1) \frac{dx}{dt} = ka(\omega_2 - \omega_1) \quad (17)$$

при условии, что $dT/dt=0$ [4]. Поэтому, например, в точке минимума температуры с учетом соотношения (15) имеем формулу

$$k = w_3 \frac{w_3 - w_4}{v_0 w_4 - w_3 \Delta V} \quad (18)$$

Полученная константа скорости k , в частности для ПЭТФ, кинетические кривые кристаллизации которого практически не отличаются от графика на рисунке, составила величину $0,012 \text{ с}^{-1}$ при 463 K , что находится в хорошем согласии с имеющимися в литературе данными [7]. При этом сравнительно низкая восприимчивость датчиков малых перемещений к фоновым сигналам дает основание считать, что дилатометр регистрирует процесс кристаллизации на той ее стадии, когда она вышла за пределы зародышеобразования, ниже которой макрокинетика процесса подчиняется обобщенному закону Аврами [7]. Необходимо заметить, что кристаллизация протекала более интенсивно при уменьшении скорости изменения температуры того или иного полимера. При этом степень кристалличности менялась при подборе различных образцов в весьма широких пределах – от 0,1 до 0,9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Годовский Ю. К. Теплофизические методы исследования полимеров. М., 1982. 196 с.
- Годовский Ю. К., Гарбер Н. М., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 8. С. 1833.
- Баталов В. С. // Изв. физ. журн. 1985. Т. 48. № 1. С. 80.
- Баталов В. С. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 10. С. 2588.

5. Баталов В. С. // Завод. лаб. 1981. Т. 47. № 3. С. 43.
6. Липатов Ю. С. Справочник химика. Киев, 1971. С. 53.
7. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М., 1966. 333 с.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт хлорной промышленности

Поступила в редакцию
06.11.90

V. S. Batalov

MEASUREMENTS OF THERMOKINETIC CHARACTERISTICS
OF CRYSTALLIZATION OF POLYMERS FOR UNCOMPLETE
LIMITING CRYSTALLINITY OF SAMPLES

S u m m a r y

Some small constructive change of a dilatometer is shown to permit to determine with the 5% accuracy the rate constant of crystallization, specific heat of the phase transition and limiting crystallinity from kinetic curves of the change of the volume and temperature of samples. This constructive addition is a small-size wire electric heater having the registration of the current power device for switch in and switch off moments. The proposed method permits to calculate the rate constant of crystallization and the limiting crystallinity immediately from the curve of the sample volume change drawn by the recorder in any scale unities.