

Б. Я. ТЕЙТЕЛЬБАУМ

О КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 28 II 1975)

Кристаллизация полимера из расплава может, как известно, происходить в широком интервале температур, причем скорость процесса $dm/d\tau$ (m — масса кристаллов, образующихся за время τ) обращается в нуль вблизи температур стеклования и равновесного плавления, имея максимум при так называемой температуре оптимальной кристаллизации. Существование, что производная $\frac{d}{dT}(dm/d\tau)$ в низкотемпературной области, т. е.

ниже оптимальной температуры, положительна, а выше — отрицательна.

Поскольку расплав пересохлажден, кристаллизация происходит с повышением температуры. В ряде последних работ (¹⁻³) мы подчеркивали тот факт, что в силу этого истинная температура кристаллизующегося полимера принципиально отлична от номинальной, т. е. от температуры среды, в которой он находится. Об истинной температуре кристаллизации можно судить по данным о плавлении, исходя из того, что каждый кристалл плавится — если исключить рекристаллизацию — при той же температуре, при которой он фактически образован. Разогрев вследствие выделения теплоты кристаллизации приобретает функцию обратной связи, регулирующей кинетику процесса. Целью настоящей работы было рассмотрение с указанных позиций особенности — главным образом — низкотемпературной кристаллизации. Повышению истинной температуры кристаллизации противодействует теплообмен с расплавом. Существенно, однако, что при больших скоростях процесса создаются условия, близкие к адиабатическим, и разогрев протекает спонтанно. Пусть в некотором малом объеме за единицу времени выделяется тепло в количестве $Q \cdot dm/d\tau$ (Q — удельная теплота кристаллизации). Нетрудно видеть, что при невысоких скоростях кристаллизации, пока тепловыделение не превосходит скорости отвода тепла из данного объема, $dq/d\tau$, так что

$$Q \cdot dm/d\tau - dq/d\tau \leq 0,$$

существенного повышения температуры не происходит. Поскольку эта температура далека от равновесной, возникают несовершенные кристаллы, обладающие, соответственно, низкой температурой плавления.

Но в случае хорошо кристаллизующихся полимеров скорость кристаллизации может достичь некоторого порогового значения, выше которого

$$Q \cdot dm/d\tau - dq/d\tau > 0$$

и температура начинает расти ($dT/d\tau > 0$). Повышение же температуры немедленно приводит к увеличению скорости кристаллизации

($\frac{d}{dT}(dm/d\tau) = 0$), а это вызывает еще больший разогрев.

Пределом такого спонтанного разогрева является температура, при которой $dm/d\tau$ имеет максимальное значение. В отличие от большинства

неполимерных веществ, это не равновесная температура кристалл — расплав, а, как нетрудно уяснить, оптимальная температура кристаллизации полимера. В самом деле, если бы температура поднялась выше указанной, то процесс начал бы уже замедляться.

Иначе говоря, в максимальной точке обсуждаемая обратная связь из положительной (ускорение процесса) переходит в отрицательную (замедление). На этом температурном уровне и происходит фактически кристаллизация. Что касается кристаллов, образовавшихся в начале процесса, т. е. до достижения максимальной температуры, то они в ходе разогрева плавятся и полностью рекристаллизуются тоже при этой температуре.

При спонтанном течении процесса истинная температура кристаллизации не должна зависеть от температуры расплава. Этим объясняется тот факт, что для многих полимеров температура плавления почти не зависит от задаваемой «температуры кристаллизации» в широких ее пределах. При температурах выше оптимальной подобного нивелирования истинных температур кристаллизации не происходит.

При термостатировании полимера в температурной области, прилегающей к максимуму $\left(\frac{d}{dT}(dm/d\tau)=0\right)$, должны наблюдаться свойственные

механизму обратной связи периодические явления, приводящие к колебаниям в антифазе фактической температуры и скорости процесса. Образуются специфические сферолитные структуры, в которых чередуются слои (в разрезе — кольца) с более высокой и более низкой истинной температурой кристаллизации. Судя по данным для реальных сферолитов⁽⁴⁾, градиент до 20° существует при расстоянии между кольцами около $5 \cdot 10^{-4}$ см. Из этого можно заключить, что и вообще рассеяние теплоты, выделяющейся в некоторой точке роста кристалла, происходит в объеме с линейными размерами того же порядка. Отсюда следует, что рассматриваемая термокинетика непосредственно относится к микрообъемам, а макроскопически измеряемая температура кристаллизующегося полимера, представляющего собой в целом систему с локальными очагами разогрева, может давать о ней лишь весьма косвенное представление.

Как мы видим, ранее обсуждавшийся механизм образования кольцевых сферолитов^(4, 5) находит свое место в общем ряду представлений о термокинетике кристаллизации полимеров из расплава. Рассмотрим в качестве примера некоторые результаты, полученные при термическом анализе полиэтиленадипината (ПЭА), уделив основное внимание образцам, закристаллизованным при низких температурах*.

Прежде всего следует отметить, что для ПЭА, термостатированного при -25, -10 и 0°, получены, в соответствии с излагаемой концепцией, практически совпадающие д.т.а.-кривые (при более высоких температурах термостатирования кривые существенно различаются).

Выдерживание при любой из указанных низких температур приводит к кристаллизации в спонтанном режиме. Процесс протекает фактически при одной и той же температуре, отвечающей максимальной скорости, вплоть до запределывания, происходящего из-за утраты подвижности аморфными участками макромолекул. Так что истинная температура кристаллизации приобретает также смысл температуры стеклования аморфной части полимера. В итоге в образце довольно быстро устанавливается определенное отношение масс кристаллической и аморфной фаз. По завершении кристаллизации температура в образце понижается до температуры термостата. При этом существенных изменений установившегося отношения произойти не может, поскольку необходимая для этого подвижность макромолекул еще более понизится.

При нагревании такого образца выше истинной температуры кристаллизации его кристалличность может и возрасти. В одно и то же время

* В экспериментах участвовали Л. Л. Тузова и Н. П. Анопина.

начинается размягчение застеклованной аморфной части полимера и плавление кристаллов, что тут же создает предпосылки для рекристаллизации. Возможность дополнительной кристаллизации нередко реализуется в ходе термического анализа перед плавлением ⁽⁶⁾.

С этой точки зрения начало экзоэффекта перед плавлением ПЭА может служить указанием на истинную температуру, при которой протекала и дошла до предела первоначальная кристаллизация. Подобный эффект наблюдается для многих — но не всех — полимеров, в зависимости от отношения скоростей плавления и кристаллизации в этой области. По-видимому, он более характерен для жесткоцепных полимеров.

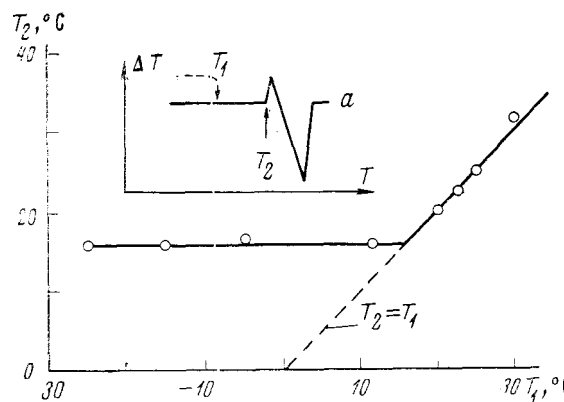


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость от температуры термостатирования T_1 температуры начала экзо-термического подъема T_2 на д.т.а.-кривых (см. схему *a*) для образцов ПЭА, предварительно закаленных в жидком азоте

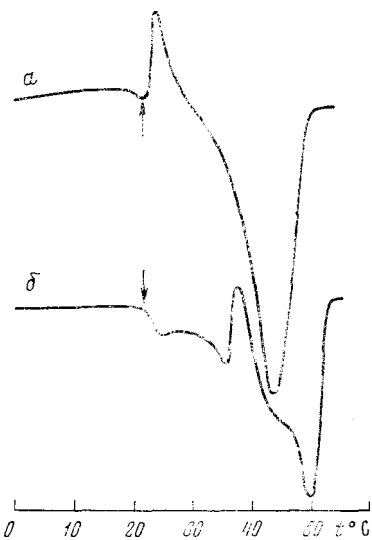


Рис. 2

Рис. 2. Д.т.а.-кривые ПЭА, термостатированного в течение 1 часа при 22,5°: *a* — непосредственно из расплава, *б* — после предварительной закалки в жидком азоте. Масса образца 50 мг, скорость нагревания 2,5 град/мин

Описанный выше механизм кристаллизации имеет место независимо от того, подвергнут ли образец специально термостатированию или же проходит низкотемпературную область в динамическом режиме. Наиболее быстро кристаллизующиеся полимеры (например, полиэтилен) успевают закристаллизоваться даже в ходе закалки расплава жидким азотом. В случае ПЭА образец небольшой массы удастся закалить в аморфизованном состоянии, однако спонтанная кристаллизация проявляется при его нагревании в режиме термического анализа.

Закаленный расплав проходит область интенсивного зародышеобразования, и скорость кристаллизации, более или менее быстро — в зависимости от темпа нагрева — достигает порогового значения, после чего температура скачком поднимается до максимума. Этому соответствует экзо-термический пик в низкотемпературной области (эффект «холодной» кристаллизации ⁽⁷⁾), положение которого по шкале температур отнюдь не соответствует истинной температуре в образце ⁽²⁾. Дальнейший ход кривой не отличается от хода упомянутых д.т.а.-кривых, полученных при низкотемпературном термостатировании.

Тот же самый эффект наблюдается и при попытках приведения закаленных (аморфизованных) образцов к заданной температуре «изотерми-

ческой кристаллизации» со стороны низких температур. На деле кристаллизация возникает спонтанно уже на каком-то этапе приближения образца к температуре термостата, так что при этой последней он, в лучшем случае, может лишь рекристаллизоваться. Если же истинная температура кристаллизации окажется выше заданной, выдерживание его при этой температуре вообще лишено смысла. В свете сказанного ясно, что и в любом случае отжиг может быть эффективным лишь выше истинной, а не номинальной температуры кристаллизации полимера.

На рис. 1 приводятся некоторые данные для образцов ПЭА, термостатированных при разных температурах T_1 после предварительной закалки. Все д.т.а.-кривые этих образцов имеют сравнительно несложный вид, показанный схематически на том же рисунке. Низкотемпературные образцы начинают плавиться (и рекристаллизоваться) при постоянном значении T_2 , что соответствует одной и той же истинной температуре спонтанной кристаллизации. При термостатировании же выше этой температуры значение T_2 практически равно температуре термостата, т. е. той температуре, при которой происходила рекристаллизация спонтанно возникших кристаллов. Экспериментальные точки здесь ложатся на прямую, отвечающую равенству $T_2 = T_1$.

Низкотемпературные закаленные образцы не обнаруживают отличий от образцов незакаленных; в обоих случаях кристаллизация идет в тождественном режиме. Различия выявляются при температурах выше истинной температуры спонтанной кристаллизации. Это видно, например, при сопоставлении д.т.а.-кривых образцов, термостатированных при 22,5° (рис. 2). Их значительное различие обусловлено различиями в термической предыстории и, соответственно, в морфологии.

Незакаленный ПЭА кристаллизуется при указанной температуре в виде сравнительно крупных кольцевых сферолитов на небольшом числе зародышей в упомянутом выше режиме периодических колебаний истинной температуры кристаллизации. Этому и соответствует сложная д.т.а.-кривая, на которой можно различить этапы, отвечающие плавлению слоев с более высокой и более низкой температурой образования. У предварительно закаленного образца кристаллизация протекала в спонтанном низкотемпературном режиме на чрезвычайно большом числе зародышей в виде мелкокристаллических образований, а при 22,5° происходит лишь их рекристаллизация.

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

Поступило
20 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., т. Б16, 763 (1974). ² Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Высокомолек. соед., т. А16, 682 (1974). ³ B. Ya. Teitel'baum, IV Intern. Conf. on Thermal Analysis, Budapest, Abstr. of Papers, 1974, p. 177. ⁴ Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Высокомолек. соед., т. Б12, 3 (1970). ⁵ T. Kawai, T. Matsumoto, Makromolek. Chem., v. 115, 287 (1968). ⁶ Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов и др., Высокомолек. соед., т. А9, 1672 (1967). ⁷ Б. Ку, В кн.: Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ку, М., «Мир», 1966, стр. 317.