

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1966

УДК 678.01 : 53 + 678.481

### ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГУТТАПЕРЧИ \*

*Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина*

Хорошо известно, что гуттаперча образует две кристаллические модификации. Быстрое охлаждение приводит к образованию  $\beta$ -формы с температурой плавления  $56^\circ$ , а медленное —  $\alpha$ -формы с температурой плавления  $65^\circ$  [1].

Плавление гуттаперчи исследовали методом дифференциально-термического анализа Кушер и Смит [2]. Термограммы записаны при различных весьма малых скоростях нагрева — от 0,9 до 15 град/час. На полученных ими кривых проявляются эндотермические эффекты плавления обеих форм. В некоторых случаях наблюдается еще небольшой пик при  $43-53^\circ$ , приписываемый плавлению несовершенных кристаллов, образующихся в ходе охлаждения. Названные авторы исследовали влияние значений предельной температуры, до которой был нагрет расплав, и режима его охлаждения на соотношение величин эндотермических пиков плавления обеих форм. Следует отметить, однако, что, на наш взгляд, это соотношение не соответствует истинному соотношению количеств обеих форм в исходном образце, поскольку значительные количества более высокоплавкой формы могут образоваться из расплава низкоплавкой формы в ходе весьма медленного нагрева. Целям фазового анализа могли бы служить термограммы, снятые при умеренных скоростях нагрева. Такие скорости — до 50—100 град/час и больше — и являются наиболее часто практикуемыми в термографии полимеров.

Задачей настоящей работы является изучение гуттаперчи в указанном режиме. При этом имелось в виду исследовать наряду с процессом плавления также ход кристаллизации как при повышении, так и при понижении температуры.

Аппаратуру и методику применяли те же, что и в предыдущих работах [3]. Нагревание образца при записи термограмм проводили со скоростью 85 град/час, охлаждение — несколько медленнее (45 град/час). С целью получения гуттаперчи в определенных фазовых состояниях образцы перед опытом подвергали прогреву, закалке или термостатированию в указанных режимах.

Термограмма исходного образца приведена на рис. 1, кривая 1. На ней отмечается лишь один эндотермический минимум при  $61^\circ$ , который можно приписать плавлению  $\alpha$ -формы, свойственной природному продукту. Эта температура несколько ниже указанной в литературе, а сам пик имеет логий скат слева, что является свидетельством некоторого несовершенства кристаллитов. Пика при температуре плавления  $\beta$ -формы здесь не наблюдается. Термостатирование образца при температуре, близкой к плавлению, приводит к сужению этого пика и смешению его минимума к точке  $65^\circ$ .

\* 4-е сообщение из серии «Термографическое исследование эластомеров».

На том же рисунке (кривая 2) приводится термограмма, записанная от низких температур для того же образца повторно. Расплавленная в результате предшествующего опыта гуттаперча была заморожена жидким азотом и перенесена в таком состоянии в термический блок, заранее охлажденный до температуры около  $-100^{\circ}$ . После этого была начата регистрация термограммы в режиме линейного нагрева. На полученной термограмме отчетливо видно изменение хода кривой при  $-75^{\circ}$ , что, в согласии с проведенным Губановым термомеханическим исследованием, соответствует переходу образца из стеклообразного в высокоэластичное состояние. Однако этому состоянию отвечает лишь небольшой участок кривой: при  $-54^{\circ}$  начинается резкий ее подъем. Экзотермический пик указывает на интенсивный процесс кристаллизации. Этот процесс, наряду с последова-

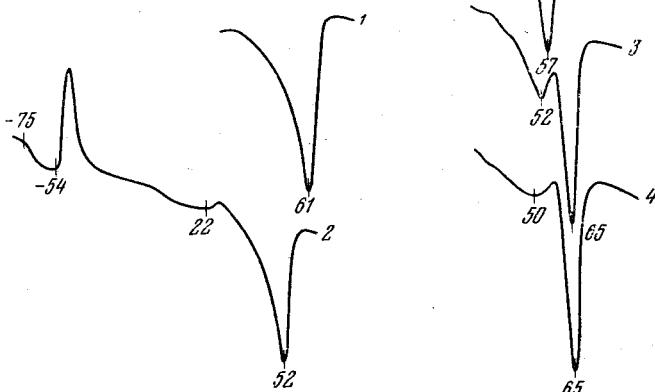


Рис. 1

Рис. 1. Дифференциальнопротермические кривые гуттаперчи:

1 — исходный образец (в области плавления), 2 — аморфизованный образец

Рис. 2. Дифференциальнопротермические кривые гуттаперчи, термостатированной: 1 — при  $25^{\circ}$ , 6 час., 2 — при  $48^{\circ}$ , 30 час., 3 — при  $58^{\circ}$ , 16 час., 4 — то же, 37 час.

тельным плавлением ранее образованных несовершенных кристаллитов, продолжается и при более высоких температурах. Об этом свидетельствует, в частности, пологий минимум и небольшой максимум в области  $0 \div +25^{\circ}$ . Завершается плавление минимумом при  $52^{\circ}$ . При более высоких температурах термических эффектов на кривой не наблюдается. Таким образом, в ходе кристаллизации аморфизованной гуттаперчи в указанном режиме образуется практически одна лишь  $\beta$ -форма.

Дальнейшие опыты заключались в получении термограмм гуттаперчи, термостатированной при различных температурах. Для этого пробирку с расплавом помещали в водяной термостат, где выдерживали определенное время, после чего переносили в холодный термический блок и начинали запись термограммы. На рис. 2, кривая 1, показана термограмма образца, выдержанного в течение 6 час. при  $25^{\circ}$ . Кривая имеет сложный вид. Помимо небольшого «плеча» в области  $26^{\circ}$ , объясняемого плавлением и рекристаллизацией кристаллитов, образовавшихся в ходе охлаждения образца перед записью термограммы, на кривой имеются два эндотермических пика — при  $45$  и  $52,5^{\circ}$ . Имея в виду, что обычно плавление кристаллов в эластомерах наблюдается при температурах на  $20 \div 25^{\circ}$

выше той, при которой проходило их образование [4], появление первого минимума в рассматриваемом случае вполне закономерно. Однако плавление сопровождается рекристаллизацией, и это обусловливает образование кристаллитов с более высокой точкой плавления, вплоть до значения, соответствующего второму пику. Эта температура близка

к указываемой в литературе для  $\beta$ -фазы, хотя и несколько ниже. Известно, что выдерживание образцов при температурах, близких к плавлению, ведет к образованию совершенных кристаллитов, обнаруживающих предельное значение температуры плавления. Термограмма рис. 2, кривая 2, снята для образца гуттаперчи, термостатированного в течение 30 час. при  $48^\circ$ . Пик плавления приводится на  $57^\circ$  — температуру, часто характеризуемую в литературе как точка плавления  $\beta$ -формы. Обращает на себя внимания, что на этой термограмме, как и на предыдущей, отсутствует пик плавления  $\alpha$ -формы. Это приводит к заключению, что при выдерживании гуттаперчи при температурах, не доводящих  $\beta$ -форму до плавления, образования  $\alpha$ -формы не происходит.

Кривые 3 и 4 (рис. 2) получены для гуттаперчи, термостатированной при  $58^\circ$  в течение 16 и 37 час. соответственно. Указанная температура выбрана вследствие того, что она находится выше точки плавления  $\beta$ -, но ниже точки плавления  $\alpha$ -формы. В этих условиях идет кристаллизация

Рис. 3. Дифференциальные-термические кривые плавления и кристаллизации гуттаперчи:

1 —  $\beta$ -форма, 2 —  $\alpha$ -форма ( $a$  — нагрев,  $b$  — охлаждение,  $c$  — повторный нагрев)

$\alpha$ -формы, о чем свидетельствует большой эндотермический пик при  $65^\circ$ . Из сопоставления кривых видно, что более длительному термостатированию отвечает большая площадь пика. Кроме пика  $\alpha$ -формы, на термограммах имеются пологие минимумы в области  $50—52^\circ$ , обязаные своим происхождением плавлению небольших количеств  $\beta$ -формы. Последняя выкристаллизовывается из оставшейся аморфной фазы при перенесении образца перед опытом из термостата в холодный блок. Можно заметить, что на кривой 4 площадь соответствующего пика меньше, чем на кривой 3. Это вполне объясняется большей степенью кристаллизации  $\alpha$ -формы и вследствие этого меньшим содержанием аморфной фазы. Следует полагать, что при более длительном термостатировании эндоэффект в области  $52^\circ$  вовсе не наблюдался бы, и площадь пика с минимумом при  $65^\circ$  достигла бы предельной величины.

Таким образом, термографическая методика дает возможность распознать кристаллические формы гуттаперчи, исследовать условия их образования и полноту перехода  $\beta$ -формы в стабильную  $\alpha$ -форму.

Наряду с плавлением, а также кристаллизацией предварительно закаленной гуттаперчи нами изучена кристаллизация непосредственно при остывании горячего расплава. С этой целью были сняты термограммы охлаждения при линейном понижении температуры со скоростью  $45\text{ град/час}$ . На рис. 3, кривая 1 показаны результаты, полученные для образца  $\beta$ -формы, а кривая 2 — для  $\alpha$ -формы. Первая часть (a) кривых представляет собой обычные термограммы нагревания с температурами минимумов, отвечающими плавлению соответствующих форм. Вторая часть кривых (b) снята при охлаждении расплава. Примечательно, что начало экзотермического подъема приходится в обоих случаях на одну и ту же температуру. Это говорит о том, что в обоих случаях из распила

ва кристаллизуется одна и та же кристаллическая фаза. Как показывает часть термограммы  $\sigma$ , снятая при нагревании непосредственно вслед за кристаллизацией, при этом получается кривая, характерная для гуттаперчи в  $\beta$ -форме. Следовательно, при умеренной скорости охлаждения из расплава как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -форм кристаллизуется только  $\beta$ -гуттаперча.  $\alpha$ -Форма образуется при значительно более медленном охлаждении или при достаточно длительном термостатировании выше температуры плавления  $\beta$ -фазы.

В ряде случаев могут быть получены препараты гуттаперчи, в которых одновременно присутствуют кристаллиты как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -формы. В этих случаях на термограммах отчетливо различаются два эндотермических пика плавления. Как и другие авторы, мы и ранее наблюдали по два (и более) пика на термограммах кристаллизующихся полимеров. Обычно они относились к кристаллитам, образованным при различных температурах и отличающимся степенью совершенства, однако в пределах одной и той же кристаллографической формы. В случае же гуттаперчи два эндотермических эффекта соответствуют двум различным кристаллическим фазам. Наряду с этими эффектами на термограммах может наблюдаться, как упоминалось, еще один пик, соответствующий плавлению несовершенных кристаллитов  $\beta$ -фазы. Как видим, на термограмме в равной мере проявляется плавление кристаллитов, представляющих индивидуальные фазы, соответствующие различным структурным модификациям, и неравновесных кристаллитов, существование которых обусловлено лишь кинетическим фактором.

В термографическом фазовом анализе низкомолекулярных веществ обычно имеется возможность каждый термический эффект плавления отнести на счет соответствующей фазы, со свойственными ей структурными и термодинамическими параметрами. В случае же полимеров следует иметь в виду известное расхождение структурного и термодинамического критериев фазового состояния, а также релаксационный характер протекающих в них явлений, в том числе таких, как кристаллизация и плавление [5]. Термограмма выявляет, разумеется, не структурные, а термодинамические особенности кристаллитов. При этом несоизмеримость скорости релаксационных процессов и течения термографического эксперимента приводит к тому, что неравновесные кристаллиты могут проявиться на термограмме подобно индивидуальным фазам.

## Выводы

1. Методом термографии изучены процессы кристаллизации и плавления  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм гуттаперчи.
2. При нагревании в ходе термографического опыта (со скоростью 85 град/час) закаленного расплава наблюдается образование лишь  $\beta$ -формы гуттаперчи, независимо от того, из какой формы был получен расплав.
3. Термостатирование гуттаперчи при температурах ниже точки плавления  $\beta$ -фазы приводит к накоплению кристаллитов только этой модификации.
4. Образование  $\alpha$ -формы наблюдается при достаточно длительном выдерживании расплава при температуре, несколько превышающей точку плавления  $\beta$ -формы. Остающаяся незакристаллизованной аморфная часть может закристаллизоваться при более низких температурах в ходе вторичного термографического опыта, давая более или менее равновесные кристаллы  $\beta$ -фазы.
5. Вследствие весьма малой скорости кристаллизации  $\alpha$ -формы запись термограмм при охлаждении расплава гуттаперчи (со скоростью 45 град/час), независимо от предшествовавшего ему кристаллического состояния образца, всегда вызывает кристаллизацию лишь  $\beta$ -формы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Bunn, Advances in Colloid Sci., **2**, 106, 1946.
2. W. Cooper, R. K. Smith, J. Polymer Sci., **1**, 159, 1963.
3. Б. Я. Тейтельbaum, Н. П. Аношина, Высокомолек. соед., **7**, 978, 1965.
4. Л. А. Вуд, Химия больших молекул, сб. 2, Изд. иностр. лит., 1948, стр. 87.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физ. химии полимеров, Изд. МГУ, 1960, стр. 115.

## THERMOGRAPHIC STUDY OF GUTTA-PERCHA

*B. Ya. Teitel'baum, N. P. Anoshina*

### Summary

The peculiarities of the gutta-percha thermogramms have been considered in connection with the characteristic polymorphy phenomena. At recording thermogramms with the moderate rate of heating or cooling the transition of  $\beta$ -form into  $\alpha$ -form is not observed and only  $\beta$ -form is crystallized from hot or shilled melt. Prolonged keeping at temperatures some grades above melting of  $\beta$ -form results in rising of  $\alpha$ -form, below to increase of  $\beta$ -form content and its melting temperature increase to the limit value. Melting of unequilibrium crystals gives endothermic effect on thermogramm similar to increase of  $\beta$ -form content and its melting temperature increase to the limit value. This does not correspond to special phase.