

УДК 678.01:53:678.674

ТЕРМООПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ.

ПЛАВЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИПАТА

Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов

При исследовании кристаллизующихся полимеров измерение интегральной освещенности поля зрения поляризационного микроскопа нередко применяется для изучения кинетики изотермической кристаллизации. Весьма целесообразно проводить измерение изменений этой величины в политермических условиях. Политермические методики вообще позволяют наблюдать разнообразные превращения, происходящие в изучаемом материале в ходе его нагревания или охлаждения. Непрерывная автоматическая запись изменяющихся значений любого свойства в условиях равномерного изменения температуры делает получаемые результаты сопоставимыми с данными такой широко распространенной и зарекомендовавшей себя методики, как термография. В то же время отчетливо выявляются специфические особенности вещества или процесса, связанные с тем или иным его свойством, например деформируемостью, электропроводностью, диэлектрическими или оптическими свойствами и т. д.

В работе [1] регистрация интенсивности деполяризации света использована как политермическая методика: с помощью ее определяли температуры плавления синдио- и изотактического полипропилена, однако наибольший интерес представляет, на наш взгляд, не определение завершающей точки плавления, а возможность наблюдения температурного хода процесса и выявление его особенностей. Подобным подходом характеризуется недавно опубликованная работа [2].

В настоящей работе поляризационно-фотометрическая методика применена для исследования процесса плавления сферолитов полиэтиленгликольдипата (ПЭА), изучаемого нами в последнее время в связи с явлением полиморфизма [3]. Помимо специфических условий плавления диморфного объекта, мы имели в виду также известную сложность явлений плавления — кристаллизации, обусловленную такими процессами, как частичное плавление полимера, новая кристаллизация и кристаллизация, устрашающая частичное плавление [4].

Все особенности кристаллизации и плавления полимера должны отражаться на кривых температурной зависимости деполяризации света I , записанных при непрерывном изменении температуры T . Будем условно называть такие кривые термооптическими (ТО-кривыми).

Экспериментальная часть

Использовали микроскоп МБИ-6 со скрещенными поляроидами. Интенсивность освещенности поля зрения микроскопа регистрировали одним из описываемых ниже трех способов, каждый из которых может быть рекомендован для использования в зависимости от наличия необходимых приборов.

1. Простейшим является способ, в котором на тубус микроскопа, предназначенный для крепления микрофотонасадки, вместо последней помещается чувствитель-

ный вентильный фотоэлемент, характеризующийся стабильностью показаний. Фототок регистрируется записывающим милливольт-микроамперметром Н-373.

2. Более удобна методика, подобная указанной выше, но отличающаяся тем, что прибор Н-373 применяется лишь в качестве усилителя, сама же регистрация производится на самопищущем электронном потенциометре ПС-1 или ЭПП-09. Этот способ помимо более высокой чувствительности имеет то преимущество, что запись ведется в прямоугольных координатах, тогда как криволинейность одной из ординат в приборе Н-373 вызывает определенные неудобства *.

3. Наиболее совершенной оказалась установка с использованием фотоэлектрической приставки ФЭП-1, предназначаемой обычно для регистрации оптических спектров. Приемная головка ФЭП с находящимся в ней электронным фотоумножителем ФЭУ-17А располагается против того же тубуса микроскопа для микрофотонасадки на одной оптической оси. Прибор обладает большим резервом чувствительности. Для уменьшения светового потока, падающего на фотоумножитель, между микроскопом и приемной головкой ФЭП помещается светонепроницаемая коробка длиной 200 м.м., играющая роль удлиняющего тубуса. При необходимости в коробку можно ввести полупрозрачный экран с той или иной степенью поглощения и работать без проекционного объектива. Регистрация фототока осуществляется на самописце ПС-1, входящем вместе со стабилизаторами питания в отдельный блок комплекса ФЭП-1. Наряду с записью ТО-кривой имелась возможность непрерывного визуального наблюдения объекта в микроскоп.

Напряжение питания осветительной лампы стабилизировали. Нагревание образца проводили на нагревательном столике микроскопа типа Бетиус (ГДР), обеспечивающем при надлежащей установке питающего напряжения режим нагрева, близкий к линейному. Величину интенсивности деполяризации света записывали также при выключенном нагреве, чередуя, таким образом, регистрацию кинетики изотермической кристаллизации и хода плавления в полтермических условиях.

Ввиду больших различий в интенсивности двулучепреломления, обусловленных степенью кристалличности, характером и размерами сферолитов и общей толщиной препаратов, для каждого из них подбирали свою чувствительность записи. Для этого регулированием накала лампы и диафрагмированием устанавливали интенсивность освещения, обеспечивающую начальное положение записи, близкое к 100%-ному делению шкалы самописца, тогда как полной аморфизации препарата соответствует положение, близкое к 0. Тем самым все ТО-кривые приводятся к единому относительному масштабу изменения интенсивности деполяризации света в ходе плавления.

Исследовали образец ПЭА с мол. весом \sim 2000, охарактеризованный в наших предыдущих работах. Пленку полимера получали из капли расплава, скатой между двумя тонкими покровными стеклами, по краям которых была проложена алюминиевая фольга толщиной 20 мк.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые плавления образцов, закристаллизованных из расплава с температурой 70° при 19, 27 и 41° и имевших, соответственно, радиальную, кольцевую и игольчатую сферолитную структуру [5]. Частичное плавление каждого из образцов начинается сразу же от температуры, при которой он был закристаллизован.

Игольчатые сферолиты (кривая 3) плавятся в относительно узком интервале температур. Наблюдается плавное понижение интенсивности двулучепреломления, свидетельствующее о постепенном уменьшении содержания в образце кристаллической фазы (α -модификации) по мере повышения температуры.

Сферолиты ПЭА, сформированные при температурах, довольно близких к завершающей точке плавления, содержат значительное количество аморфной фазы, способной закристаллизоваться при более низкой температуре. Такая кристаллизация может произойти либо в ходе достаточно

* Для использования Н-373 в качестве усилителя в его схему введено небольшое изменение. Один из проводов, ведущих к измерительному механизму прибора, разрывается, и провода от разрыва выводятся к двум клеммам, устанавливаемым дополнительно на панели. К этим клеммам подключается потенциометр и шунтирующее его постоянное сопротивление 10–20 ом, падение напряжения на котором и регистрируется самописцем. (Градуировка Н-373 при этом несколько изменяется. Если же клеммы соединить накоротко, то восстанавливаются обычная схема и первоначальная чувствительность прибора.)

медленного охлаждения, либо в процессе нагрева закаленного резким охлаждением образца. Вследствие этого на ТО-кривых для игольчатых сферолитов, записываемых от температур ниже, чем температура их образования (рис. 2), можно различать участки плавления этих дополнительных кристаллитов. Переход к плавлению основных кристаллитов обозначается четким переломом на кривой при температуре, соответствующей их начальной кристаллизации. Таким образом, по ТО-кривым можно определенным образом судить о термической предыстории образцов. Сказанное в равной мере относится и к другим морфологическим разновидностям ПЭА.

Плавление радиальных сферолитов (β -модификация) происходит в широком интервале температур (рис. 1, кривая 1) и осложнено явлением

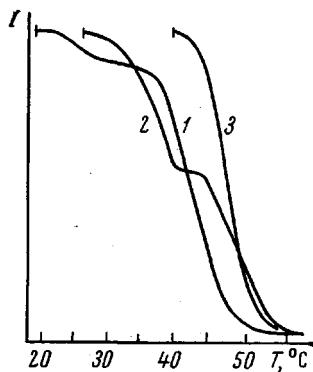


Рис. 1. ТО-кривые полиэтилен-гликольадипата различной морфологии:
1 — радиальные, 2 — кольцевые,
3 — игольчатые сферолиты;
температура кристаллизации: 1 —
27, 2 — 19, 3 — 41°; скорость на-
грева ~ 4 град/мин

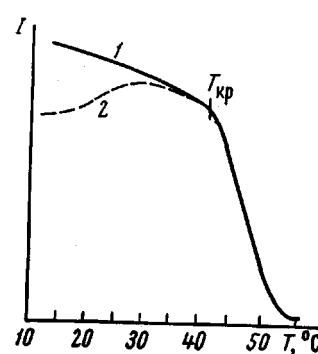


Рис. 2. ТО-кривые нагревания
иглообразных сферолитов, охлаж-
денных ниже температуры
кристаллизации ($T_{kp} = 41^\circ$):
1 — медленное охлаждение, 2 —
образец закален

рекристаллизации: образующаяся в начале плавления аморфная фаза закристаллизовывается вновь. Вследствие этого на ТО-кривой наблюдается горизонтальная площадка или волна в температурной области, где скорости плавления и рекристаллизации сравниваются по величине. Следует отметить, что температуре начала площадки соответствует начало экзотермического подъема на термограммах [3].

Характер проявления рекристаллизации на ТО-кривой обусловлен рядом факторов. Он должен зависеть от возможных изменений кристаллооптических характеристик и ориентации кристаллитов в ходе этого процесса. Насколько можно судить по данным описываемых экспериментов, когда рекристаллизация происходит при сохранении внешнего вида и формы сферолитов, эти изменения не играют большой роли, и можно считать, что величина двулучепреломления определяется, главным образом, соотношением количеств аморфной и кристаллической фаз. По крайней мере, для рассматриваемого полимера, рекристаллизация на ТО-кривых проявляется постольку, поскольку она связана с процессом плавления и образованием аморфной фазы.

Ход ТО-кривых в случае рекристаллизации приведен на схематическом рис. 3. Интенсивность деполяризации света, дающая представление о наличном количестве кристаллической массы в препарате, определяется присутствием кристаллитов как первоначальных, так и возникающих в результате рекристаллизации. Кривая 1 соответствует исходной кристаллической фазе и отражает процесс частичного ее плавления в рассмат-

риваемом интервале температур, кривая 2 — вновь образующимся кристаллитам.

Положение левой — восходящей ветви этой кривой зависит от наличия аморфного материала, способного к кристаллизации, т. е. подъем кривой 2 зависит от скорости падения кривой 1 (от скорости плавления исходных кристаллитов). Вначале она меньше этой величины вследствие кинетических затруднений, которые, однако, уменьшаются с ростом температуры и понижением кристалличности материала в ходе плавления. В результате этого при некоторой температуре скорость кристаллизации достигает скорости плавления. Нисходящая ветвь кривой 2 отображает процесс плавления новообразованных кристаллитов. Она проходит, естественно, правее кривой 1, поскольку температуры их образования выше, чем исходных кристаллитов, и соответственно выше должны быть также температуры плавления.

Суммарному содержанию кристаллической массы соответствует кривая 3. Характерным ее элементом является горизонтальная площадка, возникающая в том участке температур, где скорость рекристаллизации становится равной или больше скорости плавления, вследствие чего не наблюдается увеличения количества аморфной фазы. Нетрудно убедиться, что экспериментальные кривые хорошо соответствуют кривым, приведенным на рис. 3.

Можно было предположить, что новая кристаллизация происходит в другой, нежели исходная, модификации, поскольку полимер циморфен, а устойчивой при более высоких температурах является α -форма. Однако специально проведенное полигермическое исследование рентгеновской дифракции и ИК-спектров показало, что в условиях относительно быстрого нагрева в рассматриваемой температуре области не происходит $\beta - \alpha$ -перехода. На рентгеновских дифрактограммах и в ИК-спектрах наблюдается лишь некоторое возрастание интенсивности и улучшение разрешения пиков, характерных для β -модификации. Следовательно, новая кристаллизация происходит в той же самой β -форме.

Этот результат позволяет нам уточнить ранее данную интерпретацию термограмм ПЭА, закристаллизованного при низких температурах [3]. Наблюдаемый на них экзотермический пик, предшествующий плавлению, свидетельствует о рекристаллизации β -модификации, но не о переходе ее в α -модификацию. (Такой переход происходит при более длительном выдерживании образцов в надлежащем температурном интервале.) Таким образом, следует различать два типа рекристаллизации в ходе частичного плавления ПЭА. Первый из них происходит в пределах одной и той же модификации (β) и заключается в повышении совершенства кристаллитов с соответствующим повышением температуры их плавления. Второй тип рекристаллизации, происходящей более медленно, чем первый и лишь при достижении определенной температуры ($\sim 40^\circ$), приводит к переходу β -модификации в α -форму.

Кольцевые сферолиты, которые мы полагаем построеными из кристаллитов α - и β -модификаций, также дают двухступенчатые ТО-кривые (рис. 1, 2), причем площадка на кривой располагается ниже, чем для радиальных сферолитов. Наблюдаемые на ТО-кривых две ветви было бы заманчиво соотнести с плавлением β - и α -фаз и связать с особенностями структуры таких сферолитов. В то же время не исключена возможность объяснения такой формы кривых явлениями рекристаллизации, подобно

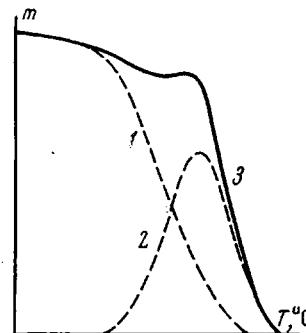


Рис. 3. Изменение содержания m кристаллитов в процессе плавления — рекристаллизации полимера:

1 — исходные кристаллиты,
2 — кристаллиты, образующиеся при рекристаллизации,
3 — суммарная кривая

приведенному для радиальных сферолитов. ТО-метод не позволяет сделать однозначный выбор между этими двумя объяснениями, тем более, что двухфазность не исключает рекристаллизации при плавлении β -фазы. Однако сам факт существования двух фаз в ПЭА кольцевой структуры мы считаем доказанным предыдущими исследованиями.

Варьируя увеличение и интенсивность освещения микроскопа, можно было получать ТО-кривые для обширного участка препарата, включающего десятки и сотни сферолитов, так и для отдельных взятых сферолитов того же препарата, заполняющих все поле зрения микроскопа. При этом оказалось, что характер получаемых кривых совершенно одинаков; две ветви плавления для отдельных сферолитов наблюдаются с той же четкостью, что и для полисферолитной массы. Это обстоятельство убедительно

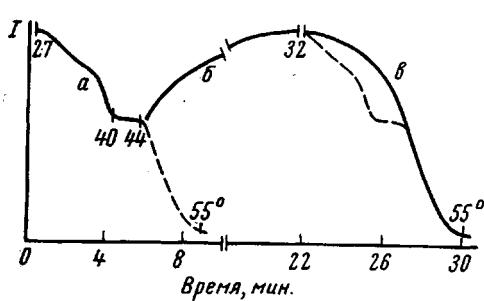


Рис. 4

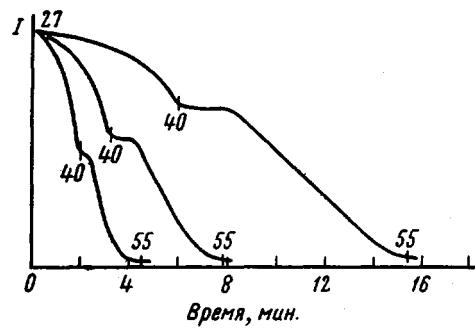


Рис. 5

Рис. 4. Термические превращения единичных кольцевых сферолитов ПЭА (ТО-кривые):
а — плавление сферолита, закристаллизованного при 27°; процесс прекращен при 44°, б — восстановление кристалличности при охлаждении, в — плавление «восстановленного» образца (цифры у кривых соответствуют температуре).

Рис. 5. ТО-кривые плавления кольцевых сферолитов ПЭА (температура кристаллизации 27°), записанные при различных скоростях нагрева

показывает, что в нашем случае двухфазность полимера кольцевой структуры обусловлена не одновременным присутствием сферолитов различной природы (как это предполагается для гуттаперчи [6]), а наличием кристаллитов двух модификаций внутри каждого из сферолитов.

На рис. 4, приводятся кривые, демонстрирующие превращения кольцевых сферолитов ПЭА. Участок *a* представляет собой ТО-кривую сферолитов, закристаллизованных при 27°. После того, как кривая прошла горизонтальный участок, нагрев прекращали и образец вместе с нагревательным столиком охлаждали до 32°. При этом аморфная фаза, образовавшаяся в результате частичного плавления β -фазы, закристаллизовалась, о чем можно судить по возрастанию интенсивности деполяризации света до величины, близкой к исходной (участок *b*). Вслед за этим снова включили нагрев; была записана ТО-кривая (*c*). Последняя резко отличается от ТО-кривой исходного сферолита — на ней нет двух ветвей. Подтверждается ранее сделанное наблюдение, что путем термической модификации кольцевые сферолиты без изменения внешней формы могут быть переведены из одного фазового состояния в другое. Подобный результат получен и для сферолитов, которые после частичного плавления изотермически кристаллизовались при 27 и даже при 20°. Во всех этих случаях, судя по ТО-кривым, первоначальное состояние сферолита не восстанавливалось, что указывает на необратимость присоединенных изменений.

Рекристаллизация в ходе нагрева проходит через стадию расплава, поэтому суммарное количество кристаллической массы зависит от соотношения скорости плавления первоначальных кристаллитов (в значительной мере определяемой скоростью нагревания) и скорости новой кристаллизации.

На рис. 5 представлены ТО-кривые кольцевых сферолитов ПЭА, закристаллизованных при одной и той же температуре (27°), записанные при различных скоростях нагрева. Обращает на себя внимание, что величина первого спада кривых уменьшается при замедлении нагрева; площадка на кривой располагается все выше. Это объясняется тем, что количество кристаллической фазы, возникающей из расплава, зависит от длительности прохождения образцами температурного интервала кристаллизации этой фазы. Чем быстрее нагрев, тем большее количество аморфной фазы остается незакристаллизованным и, следовательно, тем ниже интенсивность деполяризации света.

Положение площадки зависит также от температуры, при которой образованы сферолиты. При одинаковой скорости нагрева и близких размерах сферолитов наибольшее падение ТО-кривой на первом этапе плавления получается для образцов, закристаллизованных при некоторой оптимальной температуре (по данным наших опытов $\sim 27^\circ$); они характеризуются наиболее низким положением площадки. В сферолитах, образованных при более высоких температурах, уменьшается доля β -фазы, вследствие чего переход становится менее четким. Для образцов, закристаллизованных при более низкой температуре, хотя количество β -фазы и выше, рекристаллизация наблюдается при более низкой температуре, т. е. в области, где скорость кристаллизации выше (ближе к температуре оптимальной кристаллизации, равной по литературным данным -2°). Вследствие этого количество аморфной фазы, остающейся в результате плавления первоначальных кристаллов относительно невелико, и на ТО-кривых площадка располагается более высоко.

Авторы благодарны В. Д. Черепинскому за проведенное рентгеновское исследование, а также Л. И. Маклакову и В. И. Коваленко за снятие ИК-спектров и полезные дискуссии.

Выводы

1. Описана методика полигормического исследования процессов плавления и кристаллизации полимеров путем записи термооптических (ТО) кривых — автоматической регистрации интенсивности деполяризации света в микроскопическом препарате.

2. Регистрация ТО-кривых использована для изучения особенностей плавления полиэтиленгликольдипата (ПЭА) со сферолитной структурой различных морфологических типов.

3. В отличие от рентгеновского и спектрального методов, регистрация ТО-кривых весьма чувствительна к процессам рекристаллизации, не только приводящим к изменениям кристаллических модификаций, но и не связанным с полиморфизмом.

4. Степень проявления на ТО-кривых рекристаллизации зависит от температуры первичной кристаллизации и определяется количеством образующейся при плавлении незакристаллизованной аморфной фазы. Она зависит также от скорости нагревания в ходе опыта.

5. Тождественность ТО-кривых для полисферолитного образца и для отдельных сферолитов того же препарата указывает на то, что двухфазность ПЭА кольцевой структуры обусловлена наличием кристаллитов двух модификаций в пределах каждого из сферолитов.

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

Поступила в редакцию
7 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Boor, Jr., E. A. Youngman, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1861, 1966.
2. E. M. Vaggall, E. J. Gallegos, J. Polymer Sci., 5, A-2, 113, 1967.
3. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Л. И. Маклаков, Н. П. Аношина, И. О. Муртазина, В. И. Коваленко, Высокомолек. соед., А9, 1672, 1967.

4. Г. Цахман, Химия и технол. полимеров, 1966, № 5, 3.
 5. M. Takayagi, T. Yamashita, J. Polymer Sci., 22, 553, 1956.
 6. Г. Шур, Химия и технол. полимеров, 1966, № 11, 52.
-

**THERMOOPTIC STUDYING OF CRYSTALLIZINABLE POLYMERS.
MELTING OF POLYETHYLENEGLYCOLEADIPATE**

B. Ya. Teitelbaum, N. A. Paltikov

S u m m a r y

Technique of registration of thermooptic (TO) curves (automatic recording of depolarized light intensity in microscopic polymer-sample in course of continuous change of temperature) is given. The TO-curves for melting of different types of polyethylene-glycoleadipate (PEA) spherulites such as radial, ring and pinike have been recorded. The method is sensitive to recrystallization in course of melting. Rising of horizontal segments on TO-curves proves equal rates of melting and new crystallization. Position of the segment depends on temperature of primary crystallization and rate of heating. TO-curves for single ring spherulites and for polyspherulitic mass are identical. Thus earlier found two-phase structure of PEA of the given morphology is owing to structure of each spherulite.