

УДК 678.01:53

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ ВЕЛИЧИН***М. Ш. Ягфаров*

Точное определение степени кристалличности полимеров представляет значительные трудности. Для этой цели используется метод рентгеноструктурного анализа. По этому методу степень кристалличности определяется из сравнения интенсивностей аморфного гало двух образцов, из которых один является полностью аморфным, другой частично кристаллическим. В случае отсутствия чисто аморфного образца сравнивается интенсивность аморфного гало с интенсивностью кристаллических рефлексов [1—3]. Однако многие полимеры не дают четких кристаллических рефлексов, а также часто вместо аморфного гало наблюдается только так называемый газовый фон. Поэтому относительная погрешность определения степени кристалличности методом рентгеноструктурного анализа во многих случаях достигает 10—15%.

Относительные методы определения степени кристалличности (например ДТА) или требуют наличия образцов в чистых фазовых состояниях, что не всегда выполнимо, или же исходят из данных рентгеноструктурного анализа. Достаточно подробное описание этих методов можно найти в работах [1—9].

Нами разработан метод определения степени кристалличности полимеров, основанный на измерении теплоемкости и величин тепловых эффектов фазовых превращений. Метод является абсолютным, т. е. не требует предварительного знания степени кристалличности образца в каком-нибудь состоянии.

Тепловые величины неоднократно использовались и ранее для определения кристалличности полимеров, однако только как параметры сравнения данного образца с образцом, закристаллизованным на 100% (или с известной степенью кристалличности). В настоящее время существуют два таких метода. Один из них основан на измерении тепловых эффектов плавления, другой — теплоемкостей. Оба метода предполагают известные либо тепловой эффект плавления полностью кристаллического полимера, либо значения теплоемкости для него [10]. Таким образом, эти методы являются обычными относительными методами и не дают никаких преимуществ перед другими такими же методами. К тому же полностью закристаллизованных полимеров практически не бывает и параметры для них находятся на основе лишь тех или иных предположений.

Кроме ограниченной применимости такого способа, неизбежными являются ошибки, обусловленные самим принципом метода. Часто сравниваемый параметр (например, теплоемкость) зависит не только от кристалличности образца, но и от ориентации структурных элементов. По этой причине величина сравниваемого параметра может оказаться разной для образцов одинаковой кристалличности.

Однако можно избежать всех вышеизложенных затруднений и применить тепловые величины для непосредственного определения степени кристалличности. Принцип такого метода нами был изложен ранее [11], в данной работе приводится подробное описание этого способа. Суть его заключается в следующем. В частично закристаллизованном полимере при изменении температуры происходят два процесса, один из которых — плавление — связан только с кристаллической фазой, другой — стеклование (или размягчение) — только с аморфной фазой полимера. Сведения об абсолютном значении степени кристалличности можно получить сравнивая параметры, связанные с этими процессами, для двух в разной степени закристаллизованных образцов. В данном случае такими параметрами являются — величина теплового эффекта плавления кристаллов и изменение теплоемкости при стекловании (размягчении), связанное с изменением подвижности сегментов аморфной части полимера.

Действительно, тепловой эффект плавления пропорционален массе кристаллической фазы, содержащейся в образце перед плавлением:

$$\Delta H_1 = km_{к_1} \quad (1)$$

$$\Delta H_2 = km_{к_2} \quad (2)$$

где $\Delta H_1, \Delta H_2$ — величины тепловых эффектов плавления 1-го и 2-го образцов; k — коэффициент пропорциональности, представляющий собой, как видно из уравнений, удельную энтальпию.

Из уравнений (1) и (2) видно, что отношение величин тепловых эффектов плавления равняется отношению масс кристаллических фаз взятых образцов:

$$\frac{\Delta H_1}{\Delta H_2} = \frac{m_{к_1}}{m_{к_2}} \quad (3)$$

Рассмотрим изменение теплоемкости при размягчении (или обратном ему процессе — стекловании). Величина теплоемкости частично закристаллизованного образца зависит от соотношения масс аморфных и кристаллических областей, т. е. в конечном счете находится в определенной зависимости от степени кристалличности образца. Общая теплоемкость исследуемого полимера представляет собой, очевидно, аддитивную величину теплоемкостей обеих фаз, т. е.

$$Ct = C_к m_к + C_a m_a, \quad (4)$$

где C — удельная теплоемкость полимера при некоторой температуре; $C_к, C_a$ — удельные теплоемкости кристаллических и аморфных фаз при той же температуре; t — масса полимера; $m_к, m_a$ — массы кристаллической и аморфной фаз, соответственно.

Таким образом, уравнения, характеризующие теплоемкость 1-го образца до и после процесса размягчения, будут иметь следующий вид:

$$mC_1^b = C_к \cdot m_к + C_a^b \cdot m_a, \quad (5)$$

$$mC_1^s = C_к m_к + C_a^s \cdot m_a, \quad (6)$$

где C_1^s, C_1^b — удельные теплоемкости исследуемого образца, измеренные ниже и выше температуры размягчения, соответственно; C_a^s, C_a^b — удельные теплоемкости аморфной фазы до и после процесса размягчения.

Очевидно, такие же уравнения можно написать и для 2-го образца. Эти уравнения позволяют получить равенство, в котором отношение масс аморфных фаз 1-го и 2-го образцов выражается только через экспериментально определяемые теплоемкости, а именно:

$$\frac{m_{a_1}}{m_{a_2}} = \frac{C_1^s - C_1^b}{C_2^s - C_2^b} \quad (7)$$

При выводе этого уравнения теплоемкость кристаллической фазы во всех равенствах взята при одной и той же температуре. Практически это

осуществляется путем интерполяции кривой изменения теплоемкости от температуры в стеклообразном состоянии до конца размягчения. Можно и просто пренебречь изменением теплоемкости кристаллической фазы в интервале температур размягчения, если этот интервал небольшой и погрешность такого способа остается в пределах ошибки опыта.

На основе уравнений (3), (4) и (7), а также принимая во внимание, что образцы взяты одинаковой массы, путем несложных преобразований можно вывести формулу для определения масс кристаллической и аморфной фаз исследуемых образцов, т. е. для определения степени кристалличности полимера.

Для расчета массы кристаллической фазы 1-го образца получается следующее уравнение:

$$m_{к1} = \frac{mA(1-B)}{A-B}$$

Масса аморфной фазы 1-го образца определяется по следующему выражению:

$$m_{a1} = \frac{m \cdot B(A-1)}{A-B}$$

Для 2-го образца соответственно получаем:

$$m_{к2} = \frac{m(1-B)}{A-B}$$

$$m_{a2} = \frac{m(A-1)}{A-B}$$

В этих уравнениях A — это отношение (3), B — отношение (7).

Если образец подготовлен к опыту путем закалки, т. е. быстрого охлаждения, то при последующем нагреве может проявиться эффект кристаллизации. Тогда отношение масс кристаллических фаз обоих образцов в температурной области ниже эффекта кристаллизации будет определяться выражением:

$$\frac{m_{к1}}{m_{к2}} = \frac{\Delta H_1 - \Delta H_{к1}}{\Delta H_2 - \Delta H_{к2}} = A,$$

где $\Delta H_{к1}$, $\Delta H_{к2}$ — величины тепловых эффектов кристаллизации 1-го и 2-го образцов, соответственно. Таким образом, A — величина, определяемая из опыта в общем случае путем измерения тепловых эффектов плавления и кристаллизации в обоих образцах.

Нетрудно заметить, что в изложенном методе зависимость теплоемкости от ориентации структурных элементов не влияет на результаты измерения, так как для расчета имеет значение только изменение теплоемкости при размягчении (стекловании), происходящее в пределах одних и тех же структурных образований.

Необходимо отметить, что из вышеприведенных уравнений можно вывести формулы, позволяющие определить теплоемкости кристаллической и аморфной фаз частично кристаллического образца, без выделения этих фаз в чистом состоянии. Так, из уравнения (5), составленного для 1-го и 2-го образцов, а также из уравнения (7) получаем:

$$C_{к} = \frac{C_1 - BC_2}{1 - B}$$

Используя равенство (4), написанное для обоих образцов одинаковой массы, и равенство (3) можно вывести формулу

$$C_a = \frac{C_1 - A \cdot C_2}{1 - A}$$

В этих выражениях C_k и C_a — теплоемкости кристаллической и аморфной фаз, соответственно.

Получение образцов полимера различной кристалличности, необходимых для применения метода, не представляет трудности. Для этого достаточно изменить термическую предысторию образца, например режим охлаждения. Причем нет необходимости, чтобы образцы отличались по степени кристалличности во всем температурном интервале существования кристаллов. Вполне достаточно, если они различаются по кристалличности в какой-нибудь небольшой температурной области (например, между стеклованием и кристаллизацией).

Для использования описанного способа можно применить любой из общеизвестных методов определения тепловых величин, лишь бы он позволял измерять теплоемкости выше и ниже температур размягчения и величину тепловых эффектов плавления (например, калориметрию, методы количественной термографии). В описанных ниже опытах по вычислению степени кристалличности ряда образцов полидиметилсилоксанов и стереорегулярных полибутадиеновых каучуков для определения тепловых величин использовался один из методов количественной термографии — метод теплового моста [12].

Опыты проводили следующим образом. Исследуемый образец быстро охлаждали до температуры ниже температурной области стеклования, затем в установке нагревали до окончания плавления кристаллической фазы. Перед вторым опытом образец подвергали небольшой термообработке, а именно, некоторое время термостатировали, что позволило несколько изменить его степень кристалличности. В дальнейшем опыт проводили так же, как и в первый раз. На двух полученных термограммах измеряли теплоемкость ниже и выше температурной области стеклования и величины тепловых эффектов плавления (для полидиметилсилоксанов также и тепловые эффекты кристаллизации). Эти данные, как было показано выше, уже достаточны для определения степени кристалличности.

Таблица 1

Значения удельных теплоемкостей двух образцов полидиметилсилоксана мол. веса 537 200

Образец 1 (предварительно закаленный)		Образец 2 (охлажденный постепенно)		Образец 1 (предварительно закаленный)		Образец 2 (охлажденный постепенно)	
температура, °C	$C_p \cdot 10^{-3}$ дж/кг·град	температура, °C	$C_p \cdot 10^{-3}$ дж/кг·град	температура, °C	$C_p \cdot 10^{-3}$ дж/кг·град	температура, °C	$C_p \cdot 10^{-3}$ дж/кг·град
-152	0,89	-152	0,88	-116	1,22	-91	1,24
-150	0,91	-150	0,90	-114	1,23	-89	1,24
-148	0,93	-148	0,92	-87	1,23	-87	1,25
-146	0,95	-146	0,93	-85	1,23	-85	1,25
-144	0,96	-144	0,95	-83	1,23	-83	1,25
-142	0,97	-142	0,96	-81	1,24	-81	1,26
-140	0,98	-131	1,00	-79	1,25	-79	1,27
-138	0,99	-118	1,04	-77	1,25	-77	1,27
-133	0,99	-116	1,05	-75	1,26	-75	1,28
-134	0,99	-114	1,07	-73	1,27	-73	1,28
-132	0,00	-112	1,09	-71	1,28	-71	1,28
-130	1,00	-110	1,11	-69	1,28	-69	1,30
-129	1,01	-108	1,12	-67	1,29	-67	1,31
-128	1,01	-106	1,14	-66	1,29	-66	1,31
-125	1,02	-104	1,16	-9	1,50	-9	1,50
-124	1,07	-102	1,18	-7	1,50	-7	1,50
-123	1,10	-100	1,20	-5	1,51	-5	1,51
-122	1,12	-98	1,22	-3	1,51	-3	1,52
-120	1,18	-96	1,22	-1	1,52	-1	1,52
-118	1,20	-95	1,23	+1	1,52	+1	1,52
-117	1,21	-93	1,23	+3	1,52	+3	1,53

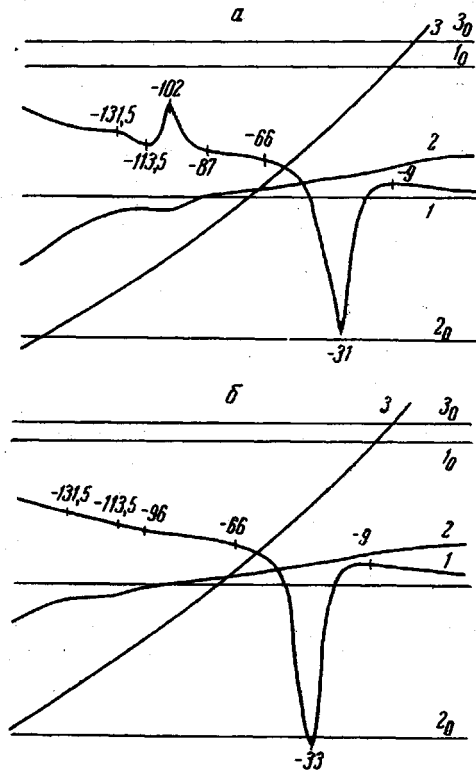
Для одного из исследованных полимеров — полидиметилсилоксана (ПДМС) — приведены достаточно подробно этапы расчета. Необходимо отметить, что ПДМС являются очень хорошо кристаллизующимися полимерами. В конечном счете они кристаллизуются в одинаковой степени почти независимо от термической предыстории. Однако путем изменения режима охлаждения легко получить образцы, различающиеся по кристалличности в области ниже эффекта кристаллизации.

В табл. 1 представлены значения измеренных теплоемкостей двух образцов одного и того же ПДМС в интервале температур от -152 до 3° . Образцы до эффекта кристаллизации различались между собой по степени кристалличности. Молекулярный вес ПДМС составлял 537 200. Полимер взят промышленного типа СКТ, с содержанием летучих низкомолекулярных составляющих 12,1%. Величина теплового эффекта плавления 1-го образца оказалась равной $8,100 \text{ кал/г}$, 2-го — $8,059 \text{ кал/г}$, тепловой эффект кристаллизации 1-го образца равен $1,132 \text{ кал/г}$. Вес исследованных образцов составлял $0,3 \text{ г}$.

Вычисленные значения степени кристалличности представлены в табл. 2. Как видно из табл. 2, степени кристалличности исследованных образцов различаются между собой в стеклообразном состоянии и в интервале температур между стеклованием и кристаллизацией и практически одинаковы в температурной области между эффектами кристаллизации и плавления. Таким образом, взятый образец является настолько хорошо кристаллизующимся полимером, что степень кристалличности в конечном счете почти не зависит от режима охлаждения.

На рисунке *a* приведена термограмма закаленного образца ПДМС, а на рисунке *б* термограмма образца ПДМС, подготовленного к опыту путем постепенного охлаждения. Температуры фазовых переходов и стеклования даны непосредственно на термограммах. Скорость нагревания $2,4^\circ/\text{мин}$.

Степень кристалличности стереорегулярного полибутадиена СКД с мол. весом 211 000, содержащего 90% *цис*-1,4-звеньев, перед плавлением оказалась равной 49%. Кристалличность этого образца была проверена



Термограммы образцов ПДМС, полученные методом количественной термографии: *a* — закаленного образца; *б* — подготовленного к опыту путем постепенного охлаждения:

T_{g1}, T_{g2}, T_{g3} — нулевые линии; 1, 2 — запись изменения ТЭДС дифференциальных термодар; 3 — запись подъема температуры

Таблица 2

Вычисленные значения степени кристалличности исследованных образцов полидиметилсилоксана

Образец 1 (предварительно закаленный)				Образец 2 (охлажденный постепенно)		
температура, $^\circ\text{C}$	масса аморфной фазы	масса кристаллической фазы	кристалличность, %	масса аморфной фазы	масса кристаллической фазы	кристалличность, %
$-152-113,5$	0,0862	0,2138	71,3	0,0527	0,2473	82,4
$-102-66$	0,0515	0,2485	82,8	0,0527	0,2473	82,4

рентгеноструктурным анализом, данные которого (около 50%) практически совпали с результатом, полученным из тепловых измерений.

Точность описанного способа термического анализа фаз полимера зависит, очевидно, от точности экспериментального определения теплоемкостей и тепловых эффектов. Однако практически эти определения не являются лимитирующим фактором точности, поскольку современные теплоизмерительные приборы позволяют провести опыты с весьма малой погрешностью. Не могут также значительно отразиться на точности возможные нарушения аддитивности теплоемкости фаз, так как использование этого принципа в методе сводится лишь к предположению об отсутствии существенного влияния процесса размягчения (или стеклования) на теплоемкость кристаллической фазы. Такое предположение соответствует литературным данным [2]. Очевидно, лимитирующим фактором точности определений является сама структура частично кристаллических полимеров. Нередко наблюдаемый в высокомолекулярных соединениях совершенный ближний порядок в аморфном состоянии и очень дефектные кристаллы делают понятие степени кристалличности несколько неопределенным. Особенно такая неопределенность наблюдается при применении для определения кристалличности структурных методов. Однако в предложенном методе термического анализа фаз подобная неопределенность не должна возникнуть или должна быть минимальной, так как каждый из используемых параметров достаточно строго связан только с одной из фаз. Кроме того, как было отмечено выше, характер ориентации структурных элементов не оказывает влияния на результаты.

Для оценки точности было проведено большое количество опытов с варьированием кристалличности образцов в широких пределах. Полученные данные каждый раз использовали для вычисления степени кристалличности одного и того же образца. Для обоих исследованных веществ максимальная погрешность результатов составляла 3%.

Выводы

1. Предложен способ термического анализа фаз полимеров, основанный на измерении теплоемкостей и величин тепловых эффектов фазовых превращений двух образцов различной степени кристалличности. Метод позволяет определять степень кристалличности во всех физических состояниях полимера, а также вычислять значения теплоемкостей отдельных фаз без выделения их в чистом виде.

2. На основе метода проведен термический анализ полидиметилсилоксана и стереорегулярного полибутадиена СКД.

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

Поступила в редакцию
26 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1967.
2. Л. Манделькern, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
3. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 5, 976, 1963.
4. И. И. Новак, Высокомолек. соед., 5, 1645, 1963.
5. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2131, 1964.
6. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, К. С. Минскер, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 7, 655, 1965.
7. M. Gordon, High polymers. Structure and physical properties, London, Hiffe books, 1963.
8. R. Chiang, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2857, 1961.
9. C. W. Wilson, G. E. Pake, J. Polymer Sci., 10, 503, 1953.
10. М. Дол, Химия и технология полимеров, 1962, № 1, 3; 1967, № 1, 62.
11. М. Ш. Ягфаров, Высокомолек. соед., А10, 1267, 1968.
12. М. Ш. Ягфаров, Докл. АН СССР, 179, 581, 1968; Тезисы докладов, 2-я межвузовская конференция по методам и приборам для теплофизических испытаний, 1960, стр. 28.

DETERMINATION OF POLYMER CRYSTALLINITY BASED ON THERMAL MEASUREMENTS

M. Sh. Yagfarov

Summary

Method for determination of phase state of polymers based on measurements of heat capacities and heats of melting and crystallization of two samples of the same polymer, differing on their crystallinity in any temperature interval has been developed. The method enables to determine ratio of amorphous and crystalline phases in all physical states of polymer and to calculate heat capacities of the phases without their separation. Basing on the method thermal analysis of two polydimethylsiloxane samples ($M = 537\,200$) has been carried out. Heats of melting and crystallization and heat capacities have been measured in the range $-152 - 3^{\circ}\text{C}$. Crystallinity of polybutadiene ($M = 211\,000$) with 90% of 1,4-*cis*-units has been determined.