

УДК 678.01:53:678.55

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДЕ
И ПОЛИТЕТРАМЕТИЛЕНОКСИДЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В. П. Рощупкин, Б. В. Озерковский, Г. В. Королев

Известно, что ИК-спектры поглощения кристаллических полимеров существенно отличаются от спектров расплавов. Эти различия использовались в ряде работ для оценки степени кристалличности твердых образцов, а также для исследования кинетики кристаллизации полимеров [1, 2]. Однако возможности спектроскопического метода изучения фазовых переходов, в отличие от дилатометрии и калориметрии, не ограничиваются получением зависимостей глубина кристаллизации — время. По изменениям в спектре можно судить о деталях изменения структуры при фазовом переходе, например о различиях в конформациях молекул и о межмолекулярных взаимодействиях в кристалле и расплаве, и тем самым получать сведения о механизме фазовых переходов, недоступные другим методам. Настоящая работа посвящена выяснению возможностей спектроскопического

метода в выявлении связи между структурными и кинетическими характеристиками фазовых переходов на примере полиэтиленоксида $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ и политетраметилениоксида $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$.

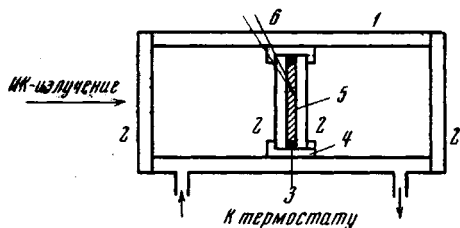


Рис. 1. Кювета для съемки ИК-спектров при разных температурах. Обозначения см. в тексте

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили полиэтиленоксид (ПЭО) с мол. весом 500 000 и т. пл. 64° и политетраметилениоксид (ПТМО) с мол. весом 300 000 и т. пл. 43°.

Для съемки спектров кристаллических полимеров и расплавов применяли термостатируемую кювету (рис. 1), которую при проведении измерений помещали в кюветное отделение спектрофотометра ИКС-14А. Полимер (5) в виде расплава зажимается между пластинами из бромистого калия (2). Толщина образца определяется кольцевой прокладкой (3). При измерениях в области 400—700 см^{-1} она составляла 100 мк, а при измерениях в области > 700 см^{-1} — 20 мк. Температуру образца контролировали термопарой (6) с записью на самописце; постоянную температуру поддерживали термостатом с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Перед кинетическими измерениями расплавы полимеров выдерживали в течение 20 мин. при температурах, на 10° превышающих $T_{пл}$. Изотермы кристаллизации получали непрерывной регистрацией на спектрофотометре изменения поглощения во времени при фиксированной частоте* и последующим пересчетом поглощения в оп-

* Эти частоты отмечены стрелками на рис. 2.

тическую плотность D . Так как D линейно связана с концентрацией, то изотермы в координатах D — время характеризуют в относительных единицах изменение глубины кристаллизации со временем. Поэтому для перехода к абсолютным значениям глубины достаточно знать предельную степень кристалличности, достигнутой в каком-нибудь одном из кинетических опытов. С этой целью рентгенографическим методом была определена степень кристалличности λ в образцах, закристаллизованных при комнатной температуре. λ определяли из соотношения $\lambda = S_{кр} / S$, где S — полная площадь под кривой рассеяния на дифрактограмме; $S_{кр}$ — часть этой площади за вычетом аморфного галло. Дифрактограммы получены на установке УРС-50И.

Результаты и обсуждение

Согласно современным представлениям [3], расплавы полимеров характеризуются определенной упорядоченностью на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Эта упорядоченность должна оказывать сильное влияние на кинетику и механизм кристаллизации полимеров. Поэтому отсутствие сведений о структуре расплавов практически исключает однозначные суждения о причинах различия в кристаллизационной способности полимеров. В связи с этим, в работе вначале рассмотрены экспериментальные данные о строении расплавов ПЭО и ПТМО, а затем — кинетика кристаллизации этих полимеров.

Изменение спектров ПЭО и ПТМО при фазовом переходе и структура расплавов. Из рис. 2 видно

что спектры расплавов отличаются от спектров кристаллов исчезновением расщепления полос, их уширением и перераспределением интенсивности. Причины подобных изменений для области спектра $> 700 \text{ см}^{-1}$ были разобраны нами ранее [4] для сходного по строению полидиоксолана —

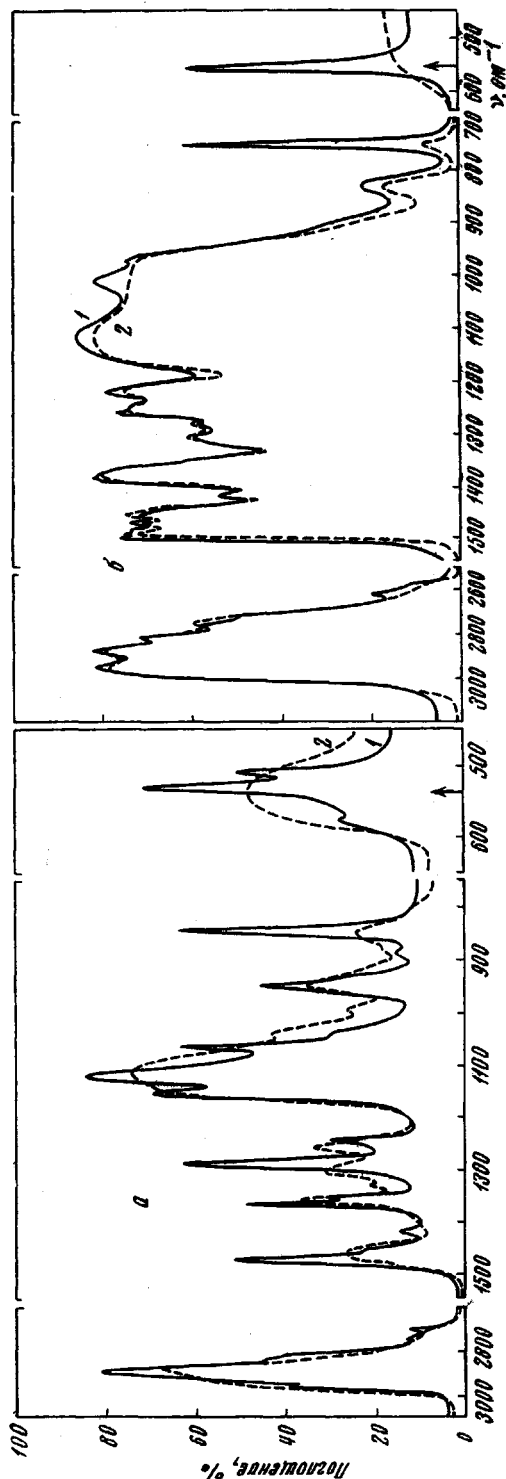


Рис. 2. ИК-спектры:

а — ПЭО: 1 — 30; 2 — 75°; б — ПТМО: 1 — 20; 2 — 55°; 1 — кристалл; 2 — расплав

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{O})_n$. Однако для данной работы наибольший интерес представляет область $< 700 \text{ см}^{-1}$. Это вызвано тем, что в этой области находятся полосы, обусловленные деформационными колебаниями скелета полимерной молекулы. Так как в таких колебаниях в основном принимают участие валентные углы и углы внутреннего вращения, они должны быть очень чувствительны к изменению конфигурации макромолекулы. В частности на них должен сказываться характер чередования поворотных изомер-

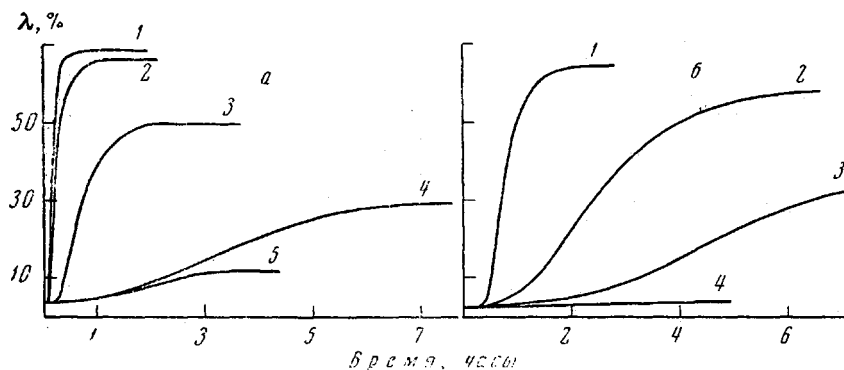


Рис. 3. Изотермы кристаллизации:

а — ПЭО: 1 — 52,5; 2 — 54; 3 — 56; 4 — 58,6; 5 — 60,5°; б — ПТМО: 1 — 16; 2 — 18,5; 3 — 20,5; 4 — 34°

ров вдоль полимерной цепи в расплаве. Поясним это схематическим примером. Допустим что в кристалле цепь имеет конфигурацию ТТТТ..., частота деформационных колебаний которой определяется только конфигурацией двух соседних групп (ТТ), а в расплаве половина групп переходит в G-форму. Тогда наличие или отсутствие в спектре расплава «кристаллической» полосы будет определяться распределением G-изомера (соответственно, ТТGG или TGTG). Таким образом, изменения в области скелетных деформационных колебаний при фазовом переходе отражают изменения конфигурации участков полимерной молекулы и тем самым позволяют качественно судить об энтропии перехода ΔS .

Рассмотрим поведение соответствующих полос в спектрах ПЭО и ПТМО. Спектры расплавов ПЭО и ПТМО ранее исследованы не были; спектры кристаллических полимеров изучали Тадакоро и сотр. [5, 6]. В частности, к деформационным колебаниям скелета $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, имеющего спиральную конфигурацию GTT..., отнесена полоса 530 см^{-1} [5]. Отнесения полосы 510 см^{-1} в работе [5] не сделано, а слабая полоса 578 см^{-1} вообще не наблюдалась вследствие малой толщины образца (12 мк). По-видимому «тонкая структура» спектра в этой области обусловлена кристаллической решеткой, так как при плавлении она исчезает (рис. 2). В то же время наличие в расплаве широкой интенсивной полосы 538 см^{-1} свидетельствует о том, что форма спиральных молекул ПЭО при разрушении решетки меняется незначительно. Иначе обстоит дело в случае ПТМО (рис. 2). Здесь в кристаллическом полимере наблюдается одна полоса 566 см^{-1} , обусловленная скелетными деформационными колебаниями плоской зигзагообразной молекулы $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, имеющей конфигурацию ТТТТ... В расплаве эта полоса практически исчезает, что указывает на значительное изменение конфигурации молекул ПТМО при фазовом переходе.

Таким образом, на основании спектроскопических данных можно заключить, что расплав ПТМО имеет меньшую упорядоченность, чем расплав ПЭО и, следовательно, $\Delta S_{\text{ПЭО}} < \Delta S_{\text{ПТМО}}$. Данные о температурах плавления подтверждают этот вывод. Известно [7], что $T_{\text{пл}} = \Delta H / \Delta S$ и что разли-

чия в $T_{пл}$ полимеров обусловлены, главным образом, различиями в ΔS а различия в ΔH незначительны и играют второстепенную роль. В полном согласии с этим $T_{пл}$ ПЭО (64°) $>$ $T_{пл}$ ПТМО (43°).

Кинетика кристаллизации ПЭО и ПТМО. Изотермы кристаллизации ПЭО и ПТМО имеют сходную S-образную форму с периодами индукции и предельными глубинами кристаллизации. При этом для обоих полимеров характерно сильное возрастание скорости кристаллизации с увеличением степени переохлаждения $\Delta T = T_{пл} - T_{кр}$, где $T_{кр}$ — температура, при которой получена изотерма. Поэтому сравнение относительной кристаллизационной способности этих полимеров следует проводить при сопоставимых значениях ΔT . Такое сравнение показывает (рис. 3), что у ПЭО индукционный период меньше, а валовая скорость кристаллизации существенно выше, чем у ПТМО. Рассмотрим возможные причины различия в этих параметрах в связи со строением полимеров.

Как известно [7, 8], наличие периода индукции указывает на доминирующую роль гомогенного образования зародышей кристаллизации. Валовая скорость кристаллизации W в условиях гомогенного зародышеобразования определяется произведением скоростей образования (N) и роста (G) зародышей

$$W \sim N \cdot G \quad (1)$$

Следовательно, для суждения о причинах различия W в разных полимерах необходимы сведения о N и G , полученных независимыми методами. Согласно теории [7, 8]

$$N = n_1 \cdot G \cdot \exp(-\Delta F_1 / RT), \quad (2)$$

где n_1 — число полимерных сегментов в единице объема расплава; ΔF_1 — свободная энергия образования критических зародышей.

$$G = n_2 \frac{kT}{h} \exp(-\Delta F_2 / RT), \quad (3)$$

где n_2 — число сегментов на единице поверхности зародыша, ΔF_2 — свободная энергия активации переноса сегментов через границу раздела фаз.

Обычно G отождествляют со скоростью диффузии полимерных молекул [8]. Однако в работе [1] было показано, что лимитирующим процессом более правильно считать не диффузию в виде вязкого течения, а тепловое движение полимерных сегментов, ответственное за релаксационные явления. В связи с этим, для качественного сопоставления G в разных полимерах, по-видимому, можно использовать данные о частотах релаксации ν , принимая, что $G \approx n_2 \nu$ и что при блочной кристаллизации значения n_2 близки в этих полимерах.

Тепловое движение сегментов в ПЭО и ПТМО было исследовано нами в работе [9] методом диэлектрической релаксации. Из данных этой работы следует, что $\nu_{ПТМО} \approx 10 \cdot \nu_{ПЭО}$. Отсюда можно заключить, что скорость роста кристаллитов G в ПТМО, по крайней мере, не ниже, чем в ПЭО. Следовательно, более длительный индукционный период и низкая валовая скорость кристаллизации ПТМО обусловлены более низкими, чем у ПЭО, значениями N и, следовательно, более высокими значениями ΔF_1 (ср. формулы (1) и (2)).

Это заключение полностью согласуется с данными о структуре расплава ПЭО и ПТМО, полученными выше из анализа ИК-спектров. Действительно, из того факта, что при фазовом переходе $\Delta S_{ПЭО} < \Delta S_{ПТМО}$ и при

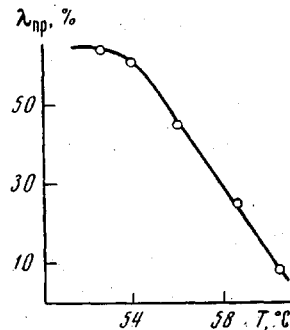


Рис. 4. Зависимость $\lambda_{пр}$ от температуры ПЭО

учете близости теплот переходов ΔH в этих полимерах следует, что свободная энергия образования зародышей ΔF_1 у ПЭО должна быть ниже, чем у ПТМО.

С увеличением глубины скорость кристаллизации исследованных полимеров постепенно уменьшается и кристаллизация практически останавливается (рис. 3). При этом при умеренных переохлаждениях предельная глубина ($\lambda_{\text{пр}}$) сильно зависит от температуры кристаллизации ($T_{\text{кр}}$) (рис. 4). Причиной такой зависимости может быть влияние глубины кристаллизации λ на равновесие между кристаллической и аморфной фазами полимера. Действительно, поскольку полимерная молекула принимает участие в образовании как кристаллических, так и аморфных областей изменение λ должно приводить к изменению длины и, следовательно, эн-

тропии незакристаллизованных участков макромолекулы*. Это, в свою очередь, ведет к изменению по ходу кристаллизации равновесной температуры фазового перехода. Иными словами, эта температура является функцией λ :

$$T_{\text{равн}}(\lambda) = \frac{\Delta H}{\Delta S(\lambda)} \quad (4)$$

и, следовательно, в процессе кристаллизации могут достигаться условия, когда $T_{\text{кр}} = T_{\text{равн}}$.

С целью дополнительного подтверждения существования равновесия между кристаллической и аморфной фазами мы исследовали ИК-спектры полимеров в интервале плавления при разных температурах. Оказалось, что в этом интервале наблюдается наложение спектров кристаллических и аморфных областей (рис. 5). Степень кристалличности определяется только температурой и не меняется при многочасовой выдержке при постоянной температуре. Это указывает на равновесие фаз в интервале температур плавления, поэтому при умеренных переохлаждениях $\lambda_{\text{пр}} = \lambda_{\text{равн}}$.

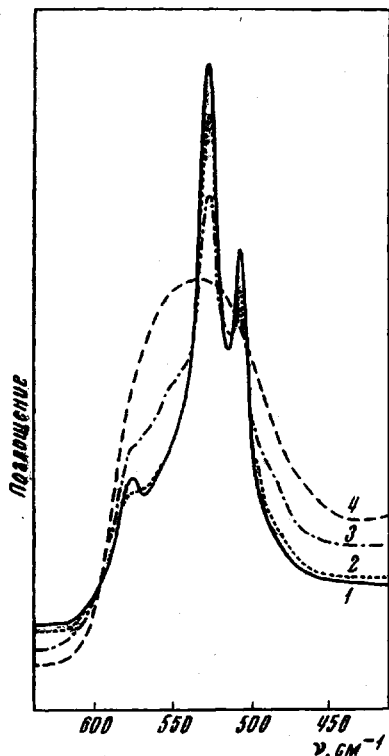


Рис. 5. ИК-спектры ПЭО вблизи $T_{\text{пл}}$:
1 — 30; 2 — 56; 3 — 58 и 4 — 69°

ствования фаз к метастабильному. Такой переход должен осуществляться при уменьшении аморфных областей до определенных критических размеров, при которых невозможны ни образования новых стабильных зародышей кристаллизации, ни рост окружающих кристаллов вследствие жесткой фиксации аморфных цепей.

Выводы

Методом ИК-спектроскопии исследована кинетика кристаллизации из расплавов полиэтиленоксида — $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ (ПЭО) и политетраметиленаксида — $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ (ПТМО). У ПЭО скорости кристаллизации существенно выше, чем у ПТМО. Из данных о структуре расплавов, полученных из ИК-спектров, и о скоростях теплового движения сегментов, из-

* Теоретический анализ этой проблемы недавно провел Захман [10].

меренных методом диэлектрической релаксации, следует, что эти различия обусловлены более высокими скоростями образования зародышей кристаллизации у ПЭО. Так как с изменением глубины кристаллизации связано изменение длины и энтропии незакристаллизованных участков макромолекул, то могут достигаться условия, когда $T_{кр} = T_{равн}$.

Филиал Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Golike, W. H. Gobbs, J. Polymer Sci., 54, 277, 1961.
2. Z. Ciecierska-Tworek, Polimery — Tworzywa, 1964, N 12, 511.
3. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
4. В. П. Рошупкин, Б. В. Озерковский, Л. М. Волкова, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., Б9, 723, 1967.
5. Н. Тадокоро, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara, S. Murahashi, Makromolek. Chem., 73, 109, 1964.
6. К. Imada, T. Miyakawa, Y. Chatani, H. Tadokoro, S. Murahashi, Makromolek. Chem., 83, 113, 1965.
7. У. Даннинг, Сб. Физика и химия твердого состояния органических соединений, изд-во «Мир», 1967.
8. Л. Манделькern, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
9. В. В. Кочервинский, В. П. Рошупкин, Г. Е. Голубков, В. А. Талыков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А10, 2341, 1968.
10. H. G. Zachmann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 216—217, 180, 1967.

INFRARED STUDIES OF KINETICS AND MECHANISM OF PHASE TRANSITIONS IN POLYETHYLENEOXIDE AND POLYTETRAMETHYLENEOXIDE

V. P. Roshchupkin, B. V. Ozerkovskii, G. V. Korolev

Summary

Kinetics of crystallization from melts of polyethyleneoxide (PEO) and polytetramethyleneoxide (PTMO) have been studied by infrared spectroscopy. Rate of PEO crystallization is higher than one of PTMO. Analysis of kinetic and spectral data shows that the difference is due to higher nucleation rate. Crystallization isotherms show limit crystallization conversion which at moderate supercooling is equilibrium state between crystalline and amorphous phases depending on temperature.