Том (А) XIV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1972 № 8

УДК 541.64:536.6

УСТАНОВКА ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ И ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Ю. К. Годовский, Н. М. Гарбар, Г. Л. Слонимский

В настоящее время для исследования кинетики кристаллизации полимеров наиболее широко применяется дилатометрический метод [1, 2]. Он обладает рядом преимуществ перед другими методами и позволяет исследовать длительно протекающие процессы кристаллизации на основании изменения объема при кристаллизации. Вместе с тем, при дилатометрических исследованиях кинетики кристаллизации часто возникает ряд трудностей, связанных с произвольностью выбора начальной точки, от которой следует вести отсчет времени [2]. В работе [3] проведено теоретическое исследование влияния неточности выбора начальной точки. Автор показал, что эта неопределенность может явиться источником значительных погрешностей при определении константы n в уравнении Авраами, на основе которого обычно проводится обработка экспериментальных данных и делаются заключения относительно типа возникающих при кристаллизации структурных элементов.

В последнее время в нашей лаборатории для исследования кинетики кристаллизации полимеров был впервые применен калориметрический метод, позволяющий изучать кинетику кристаллизации по тепловому эффекту [4—7]. Анализ полученных результатов и их сравнение с данными дилатометрических исследований показали, что калориметрический метод является более чувствительным к начальным стадиям образования кристаллической фазы в расплавах полимеров. Нами была создана установка, объединяющая эти методы исследования. Учитывая исключительно высокую температурную зависимость скорости кристаллизации полимеров, можно было предположить, что данные, полученные на такой установке, будут наилучшим образом отвечать требованиям сравнения между собой дилатометрических и калориметрических результатов вследствие идентичности температурных условий кристаллизации.

Принципиальная схема установки приведена на рис. 1. Микрокалориметр *1*, в рабочую ячейку которого вставляется дилатометр *2*, помещен в стеклянный цилиндр *3* с двойными стенками. Цилиндр помещается в ультратермостат *4* (тип U-10, точность термостатирования $\pm 0{,}02°$). На этом же рисунке приведены размеры рабочей части ячейки калориметра и дилатометра. Микродилатометр представляет собой цилиндр, выполненный из тонкостенного стекла «пирекс», с впаянным в него тонкостенным капилляром внутреннего диаметра $\sim 0{,}3$ *мм*. Такая конструкция дилатометра обеспечивает минимальную термическую инерционность и позволяет следить за малыми изменениями объема. Дилатометрической жидкостью является ртуть. Регистрация высоты мениска ртути в дилатометре осуществляется при помощи катетометра типа КМ-6. Устройство и принцип ра-

боты калориметра и способы обработки первичных экспериментальных данных описаны ранее [4—6]. В данной установке применяли двухъячеечный дифференциальный микрокалориметр, позволяющий работать до температур ~200°. В одну из ячеек калориметра помещали рабочий дилатометр, в другую — либо сравнительный дилатометр, либо инертное вещество для выравнивания термических свойств ячеек. Запись возникающей разности температур между ячейками производили при помощи электронного потенциометра, на который подавали предварительно усиленный на фотокомпенсационном усилителе типа Ф18 сигнал от дифференциальных термопар калориметра.

Заполнение дилатометра полимером и ртутью производили по обычной методике. Предварительно очищенные и хорошо высушенные образцы (весом 0,1—0,2 *г*) помещали в дилатометрический цилиндр через воронку в нижней части дилатометра, после чего воронку отпаивали, а дилатометр вместе с устройством для заполнения его ртутью присоединяли

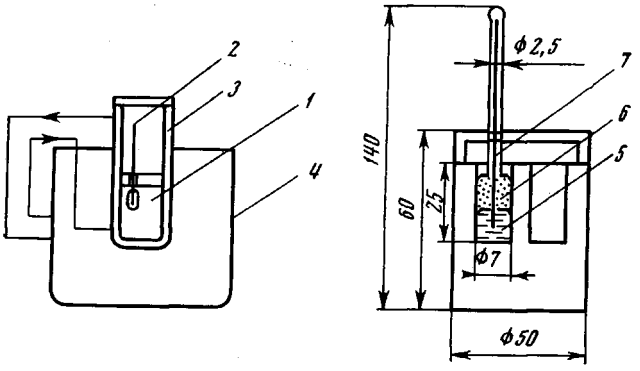

Рис. 1. Схема установки для калориметрического и дилатометрического исследования процессов кристаллизации полимеров:

1 — калориметр, *2* — дилатометр, *3* — стеклянный термостат, *4* — ультратермостат, *5* — ртуть, *6* — полимер, *7* — капилляр

к вакуумирующей системе. После вакуумирования, длительность которого определялась типом полимера и составляла от 5 до 24 час., дилатометр заполняли ртутью и отсоединяли от вакуумирующей системы. Поскольку при кинетических исследованиях обычно используют относительные изменения объема при кристаллизации, абсолютную калибровку дилатометра не проводили, а лишь проверяли равномерность диаметра капилляра в той его части, где предполагалось заполнение ртутью.

Важным моментом в работе описываемой установки является определение термической инертности дилатометра и калориметра, т. е. времени, по истечении которого образец принимает температуру термостатирующей жидкости. Для этого дилатометр, предварительно нагретый на несколько градусов выше температуры калориметра, помещали в рабочую ячейку калориметра и определяли время, когда ртутный мениск приходил в полное равновесие, а кривая температурного перепада возвращалась к нулевой линии. Опыты показали, что для дилатометра указанных выше размеров с навеской полимера 0,2 *г* это время составляет 5 мин. Полученное значение, как и следовало ожидать, несколько больше, чем для случая, когда дилатометр помещается непосредственно в термостатирующую жидкость. Время возвращения кривой записи ΔT в калориметре к нулевой линии составляет 6 мин., т. е. инерционность дилатометра и калориметра примерно одинаковы. Малая термическая инерция калориметра, в ячейке которого находится сравнительно массивный дилатометр, в данном случае обусловлена, по-видимому, высокой теплопроводностью ртути.

Опыты по изучению кинетики кристаллизации на описываемой установке проводили следующим образом. Дилатометр, заполненный полимером, предварительно нагревали выше температуры плавления полимера и переносили в термостат, а затем — в предварительно термостатированный калориметр. С момента помещения дилатометра в калориметрическую ячейку начинали вести отсчет времени по секундомеру, включали ленто-

протягивающий механизм потенциометра и производили замеры высоты мениска ртути в капилляре дилатометра.

В качестве примера рассмотрим результаты исследования кинетики кристаллизации полиэтиленгликоля молекулярного веса $2 \cdot 10^4$, т. пл. = 66°. Дилатометр, заполненный полимером, помещали в специальный термостат с температурой 88° и выдерживали при этой температуре в течение 15 мин. Затем его переносили в термостат, где находился калориметр, и через несколько минут помещали в калориметр, термостатированный при 58,6°. На рис. 2, *а* показана кривая разности температур между ячейками калориметра в процессе кристаллизации, а на рис. 2, *б* — изменение высоты ртутного мениска в капилляре дилатометра. Здесь же представлена в увеличенном масштабе начальная область изменения высоты мениска ртути в дилатометре. Стрелкой указан момент возникновения разности температур между калориметрическими ячейками. На основании этих данных могут быть построены изотермы кристаллизации, причем за начальную точку следует принять момент времени, указанный стрелкой на рис. 2, *б* (20 мин). Окончанием калориметрического опыта служит возвращение кривой температурного перепада на нулевую линию. За окончание дилатометрического опыта принимается время, начиная с которого уровень мениска ртути в дилатометре не изменяется в течение 30 мин. (точность отсчета 0,01 *мм*).

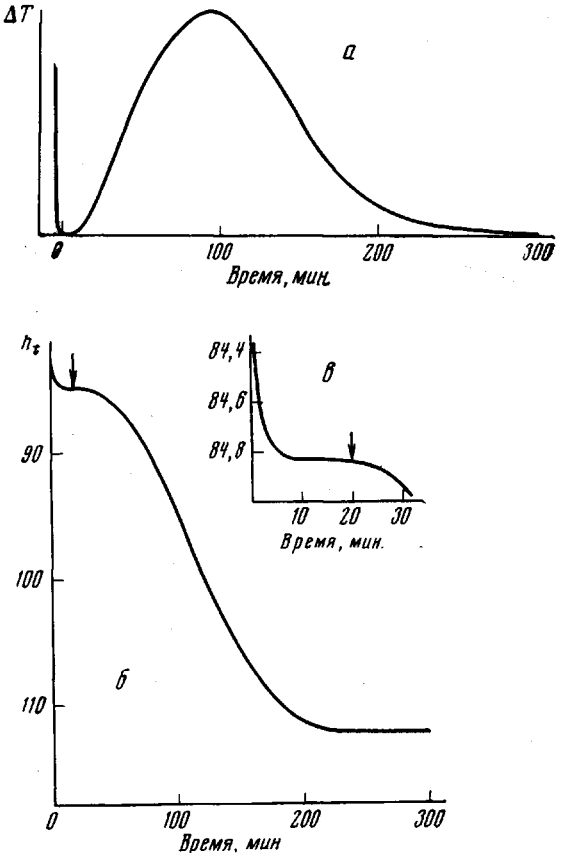

Рис. 2. Термокинетическая (*а*) и дилатометрическая (*б*) кривые кристаллизации, *в* — начальный участок кривой *б*

Обработка калориметрической кривой проводится путем графического построения кривой тепловой мощности, которая в данном случае практически не отличается от кривой разности температур ввиду малого значения константы времени (90 сек.) [4, 8]. Последующая обработка кривой тепловой мощности проводится графическим интегрированием [4]. Обработка дилатометрических данных проводится по обычной формуле для степени завершенности кристаллизации α

$$\alpha = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_\infty} = \frac{h_0 - h_t}{h_0 - h_\infty},$$

где h_0 и h_∞ — начальная и конечная высота уровня ртути в дилатометре, h_t — его текущее значение. Из рис. 3 видно, что изотермы кристаллизации хорошо совпадают между собой, небольшие отклонения наблюдаются лишь в конце кристаллизации. Воспроизводимость в разных опытах была удовлетворительной.

Для того, чтобы оценить влияние выбора точка начала кристаллизации на дилатометрической кривой была построена вторая изотерма. При этом за начальную точку кристаллизации на дилатометрической кривой был

принят момент времени, соответствующий 10 мин. после помещения дилатометра в калориметр. Как видно из хода дилатометрической кривой в начальной области (рис. 2, *б*), выбор этой точки столь же правомерен, как и выбор любой другой точки, расположенной в области 10—20 мин. после внесения дилатометра в калориметр. Для наглядности сравнение изотерм между собой целесообразно провести в координатах $\lg[-\lg(1-\alpha)]$ от $\lg t$, в которых обычно представляют экспериментальные результаты по

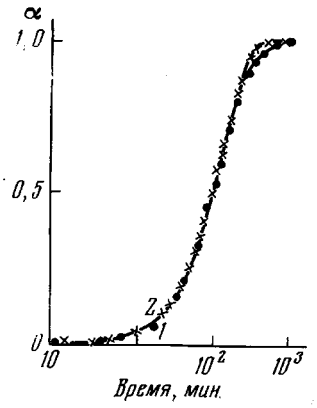

Рис. 3

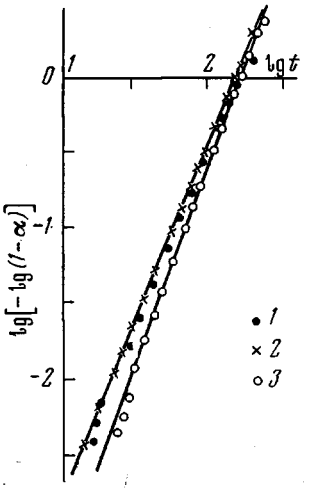

Рис. 4

Рис. 3. Изотермы кристаллизации полиэтиленгликоля из калориметрических (*1*) и дилатометрических данных (*2*)

Рис. 4. Изотермы кристаллизации полиэтиленгликоля из калориметрических (*1*) и дилатометрических данных (*2*, *3*) с начальной точкой 20 (*1*, *2*) и 10 мин. (*3*)

кинетике кристаллизации полимеров и из которых определяют параметры уравнения Авраами (рис. 4). Из рисунка следует, что смещение точки начала кристаллизации заметно изменяет наклон изотермы и константу скорости. Так, если при $\tau_0 = 20$ мин. значение показателя n в уравнении Авраами $\alpha = 1 - e^{-kt}$ равно 2,45 (как из дилатометрической кривой, так и из калориметрического опыта), то при $\tau_0 = 10$ мин. $n = 2{,}74$, т. е. ошибка в величине n значительна. В работе [3] получена формула для определения изменения показателя n в зависимости от величины смещения начальной точки кристаллизации: $n' \approx n(1 + c)$, где $c = \Delta t / \tau_{0,5}$, Δt — время, на которое смещена начальная точка $\tau_{0,5}$ — время полукристаллизации. Для нашего случая $\Delta t = 10$, $\tau_{0,5} = 100$ мин., $c = 0{,}1$, тогда $n' = 2{,}7$, что практически совпадает с полученным нами экспериментально значением 2,74. Этот расчет и сравнение мы провели специально для того, чтобы подчеркнуть важность правильного выбора времени начала кристаллизации при дилатометрических исследованиях кинетики кристаллизации. Как показывает опыт, существенную помощь при этом можно получить, проводя совместное исследование кристаллизации калориметрическим и дилатометрическим методами. Большое преимущество калориметрического метода здесь состоит в том, что при этом записывается дифференциальная кривая изменения теплового потока во времени, в отличие от интегральной кривой изменения объема в дилатометре.

Поскольку начало процессов и особые точки, например точки перегибов, значительно точнее можно определить на основании дифференциальных кривых, то совмещение обоих методов крайне целесообразно. Применение нового прибора в проведенных нами исследованиях подтвердило его большие возможности.

Выводы

Описана установка для одновременного исследования кинетики кристаллизации полимеров дилатометрическим и калориметрическим методами. В качестве примера рассмотрены результаты по кинетике кристаллизации полиэтиленгликоля.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 24 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Мандельькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
2. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1968.
3. J. Tomka, Europ. Polymer J., 4, 237, 1968.
4. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Высокомолек. соед., 8, 395, 1966.
5. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 403, 1966.
6. Ю. К. Годовский, Диссертация, 1965.
7. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., A11, 1285, 1969.
8. Э. Кальве, А. Прат, Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.

EQUIPMENT FOR COMPLEX INVESTIGATION OF THE CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLYMERS BY CALORIMETRIC AND DILATOMETRIC METHODS

Yu. K. Godovskii, N. M. Garbar, G. L. Slonimskii

Summary

Equipment for simultaneous investigation of the crystallization kinetics of polymers by dilatometric and calorimetric method is described. For illustration, some results on the crystallization of poly(ethylene glycol) are considered.