

УДК 541.6:536.421.1+543.226

О МУЛЬТИПЛЕТНОСТИ ПИКОВ ДТА И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЯХ В ХОДЕ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Б. Я. Тейтельбаум, Л. Л. Тузова

Вопрос о причинах появления кратных пиков плавления на термограммах кристаллических полимеров интенсивно дискутируется в литературе; существует более десятка различных объяснений этого факта (таблица). Вполне очевидно, что универсального объяснения быть не должно, поскольку рассматриваемое явление действительно может быть вызвано в разных случаях различными причинами. Мы хотели бы выделить одну из них, которой не всегда уделяется должное внимание,— это рекристаллизационные процессы в ходе частичного плавления [25, 26].

Этот фактор имеет, по нашему мнению, столь общее значение, что, выдвигая какое-либо объяснение существования кратных ДТА-пиков, следует, прежде всего, исключить влияние рекристаллизационных процессов. В ряде случаев происходит взаимное наложение рекристаллизации и других факторов, обусловливающих мультиплетность. Рассматриваемые процессы в наиболее чистом виде можно наблюдать в случае аморфизованных гомополимеров, кристаллизующихся в ходе записи термограмм.

Для полимеров, способных кристаллизоваться в различных полиморфных модификациях, в ходе нагрева низкотемпературной фазы не исключена рекристаллизация, приводящая к переходу ее в более совершенную высокотемпературную форму. Именно таким образом Гиацинтов с сотр. [14] интерпретировали термограмму полибутилена-1, на которой два близких по величине эндотермических пика приписываются плавлению двух форм, а разделяющий их экзотермический пик — полиморфному переходу. Бэр и Сэлови [15] показали, однако, что полиморфное превращение полибутилена-1 происходит существенно медленнее, нежели протекает термографический эксперимент, и объяснили наблюдаемую термограмму рекристаллизацией, не связанный с полиморфным переходом.

Несоответствие рекристаллизации и полиморфного перехода было отмечено при изучении полиэтиленадипата [27]. Экзотермический эффект перед плавлением, первоначально отнесенный к полиморфному переходу [28], был объяснен процессом рекристаллизации, в который вовлекается также часть аморфного материала, оставшаяся незакристаллизованной вследствие стерических ограничений со стороны возникших кристаллических структур. Подобное объяснение экзотермического эффекта перед плавлением полиизопропиленоксида содержится в работе Купера с сотр. [6].

В зависимости от того, на каком этапе плавления реализуется заметная скорость кристаллизационных процессов, экзотермический пик может выступать раньше эндотермического или же на его фоне, давая характерные раздвоенные пики плавления. Из сказанного следует, что картина плавления, рассмотренная на примере полиморфного полибутилена-1, может быть получена и для полимера, не обладающего полиморфизмом.

В связи с этим представляются интересными результаты, полученные в данной работе для поли-бис-1,2-(β -гидроксизотокси)фениленадипата (*o*-ПФА)*. В отличие от *пара*- и *мета*-изомеров, для которых обнаружено по две модификации, этот полиэфир удавалось получить только в одной форме, что было объяснено конформационными затруднениями перехода вследствие *ортого*-расположения заместителей в бензольном кольце [30]. Отсутствие полиморфного превращения в ходе нагрева было дополнительно подтверждено последовательной регистрацией рентгенодифрактограмм вплоть до температуры плавления **. При этом на дифрактограммах не было обнаружено ни появления новых дифракционных максимумов, ни изменения соотношения интенсивностей имеющихся пиков для образцов, закристаллизованных при различных температурах.

* Препарат *o*-ПФА молекулярного веса ~ 2000 был синтезирован Н. П. Апухтиной и А. Г. Синайским как компонент для получения полизифиуретанов [29].

** При любезном содействии В. И. Коваленко.

Экспериментальная часть

Кривые ДТА записывали на двухкоординатном электронном потенциометре ПДС-021 с усилителем типа И-37, при чувствительности 0,0075° на 1 мм шкалы самописца. Большинство термограмм получены при скорости нагрева 2,2 град/мин; термограммы, записанные с другими скоростями, приведены графическим методом к указанной величине скорости [31]. Препараты (25 мг) в пробирках со вставленными термопарами аморфизовали прогревом в течение 5 мин. при 90° и подвергали закалке жидким азотом («аморфизованные образцы»), либо помещали в термостат для кристаллизации в заданных условиях. После термостатирования пробирки быстро переносили в предварительно охлажденный термический блок установки для ДТА.

Термограммы аморфизованных образцов, полученные при различных скоростях нагрева, представлены на рис. 1. Обращают на себя внимание экзотер-

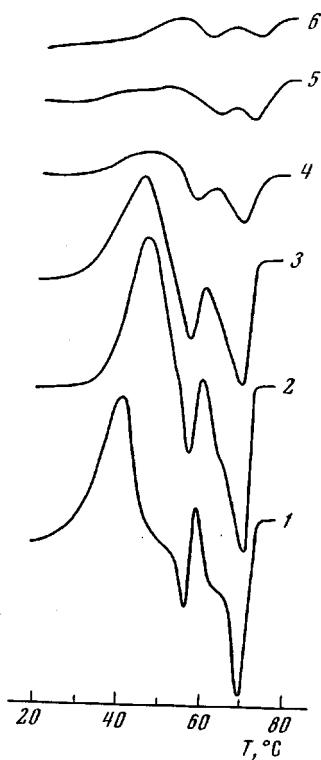


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ДТА аморфизованного *o*-ПФА при скорости нагревания образцов 1,8 (1); 2,2 (2); 3,5 (3); 5,0 (4); 7,8 (5) и 8,2 град/мин (6)

Рис. 2. Зависимость экзотермического подъема в области плавления ΔT (1); площади пика S (2); S_2/S_1 (3); $T_{\text{мин.}}$ (4) и $T_{\text{мин.}}$ (5) аморфизованного *o*-ПФА от τ . Темные кружки — кристаллизация, светлые — плавление

мический пик кристаллизации с максимумом в области 40° и двойной эффект плавления, эндотермические пики которого разделены более или менее резким экзотермическим подъемом. Поскольку все кривые нормированы, а в исходном состоянии образцы кристаллов не содержат, площади пиков как экзо-, так и эндотермических дают возможность непосредственно судить о накоплении кристаллической фазы в ходе опыта.

Соответствующие данные представлены на рис. 2, где по оси абсцисс отложена обратная функция скорости нагрева — условная продолжительность эксперимента: время τ прохождения показанного участка термограмм (от 20 до 80°). Характер кривой S позволяет заключить, что при $\tau > 20$ мин. практически достигается предельная кристаллическость. Отношение площадей эндотермических пиков S_2/S_1 сильно изменяется в зависимости от скорости нагрева, из чего следует, что образование дублета обусловлено рекристаллизационными процессами. При быстром нагреве успевает расплавиться больше материала к тому моменту, когда рекристаллизация достигнет заметной скорости. С этим связано и то обстоятельство, что температура первого минимума $T_{\text{мин.}}$ несколько возрастает со скоростью нагрева. В то же время температура минимума второго пика плавления $T_{\text{мин.}}$ от скорости нагрева (в указанных пределах) не зависит.

Влияние скорости нагрева на двойной пик плавления четко прослеживается и для *o*-ПФА, закристаллизованного в изотермических условиях. Так, для образцов,

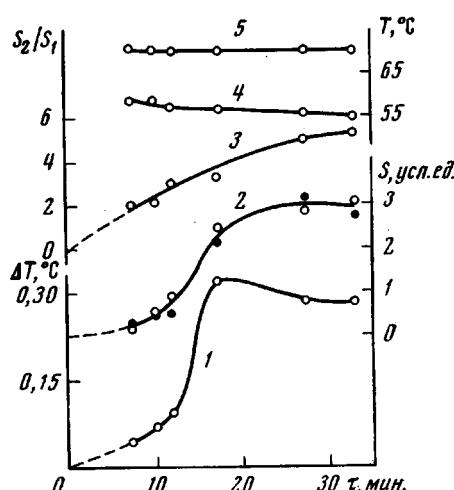


Рис. 2

Интерпретация кратных эндотермических пиков

Объект	Интерпретация	Литера- тура
Дотриаконтан Найлон-66 (во- локно)	Вращательный переход перед плавлением Дезориентация перед плавлением	[1] [2]
Полиуретан	Характер распределения кристаллов по размерам	[3]
Полипропилен	Различная регулярность полимерных це- пей	[4]
Полипропиленок- сид	Ступенчатость распада кристаллических структур	[5]
»	Различия морфологии (в пределах еди- ной кристаллической структуры) вслед- ствие различий условий нуклеации	[6]
Полиуретан	Кристаллиты различной степени совер- шенства	[7]
»	Плавление различных по гибкости уча- стков макромолекул	[8, 9]
»	Разрыв межмолекулярных связей различ- ного типа (ван-дер-ваальсовых и водо- родных)	[10]
Полиэфируретаны	Разрыв водородных связей с различными акцепторами	[11]
Гуттаперча	Полиморфизм. Сосуществование двух мо- дификаций	[12, 13]
Полибутилен-1	Полиморфизм. Переход модификаций в ходе термического анализа	[14]
»	Рекристаллизация без изменения кри- сталлической модификации (реоргани- зация)	[15]
Полиэтиленади- пат	То же	[16]
Полихлоропрен	Рекристаллизация	[17]
Полиметиленок- сид	»	[18]
Фторсодержащий полиуретан	Два типа структур с переходом зигзаг — спираль	[19]
Полиэтилен (за- кристаллизован под давлением)	Сосуществование кристаллов с вытяну- тыми и со складчатыми цепями	[20]
Полиэтилен	Различные температуры кристаллизации	[21, 22]
Полиоктадецен	Плавление боковых ответвлений и ос- новной цепи	[23]
Полиэтилен	Сосуществование кристаллов, образован- ных при гомогенной и гетерогенной нуклеации	[24]
»	Сосуществование фракций линейного и разветвленного полимера	[24]

кристаллизовавшихся в течение 4 час. при 40° (термограммы которых мы не приводим), при увеличении скорости нагрева от 2,2 до 8,2 град/мин соотношение нормированных площадей S_2/S_1 падает с 3,3 до 0,9; температура первого пика повышается на 3°, тогда как второго — остается неизменной. Резкое увеличение экзотермического подъема (соответственно 0,35 и 1,24°) при соизмеримом содержании кристаллической фазы в исходных образцах свидетельствует о том, что интенсивный разогрев связан с затруднениями отвода теплоты кристаллизации в условиях ускоренного нагревания.

На рис. 3 приводятся кривые ДТА о-ПФА, закристаллизованного при различных температурах (время кристаллизации — 6 час.).

На всех кривых значение T_{\min} одинаково и равно 70°. Для образцов, закристаллизованных до 40° включительно, неизменно также значение T_{\max} : оно равно 53—54°, как и для аморфного о-ПФА, кристаллизующегося в ходе опыта, в основном до 40°.

Таким образом, образцы, кристаллизующиеся при различных температурах, в ходе нагревания успевают прийти к одному и тому же состоянию. Однако величина экзотермического подъема явно зависит от температуры кристаллизации, обнаруживая максимум при ее значении, соответствующем наибольшей скорости процесса. Этот факт можно понять, если считать, что экзотермический подъем связан с «захвачен-

ной» при первичной кристаллизации частью аморфной фазы; вероятность такого захвата возрастает, естественно, со скоростью кристаллизации.

На термограммах *o*-ПФА, кристаллизовавшегося при 50 и 55°, наблюдается сложная система пиков, которой можно дать следующую интерпретацию. Образцы, кристаллизовавшиеся при столь высоких температурах, содержат значительную долю расплава, и экзотермические эффекты на термограммах в области 45–50° следует связать с дополнительной его кристаллизацией в ходе записи термограмм, осуществляемой от более низких температур. Рекристаллизации этой части кристаллов («низкотемпературных») соответствует небольшой экзотермический подъем, а основной массе, закристаллизованной первоначально при 50 или 55°, — следующий, более значительный по величине экзотермический пик. Кривая ДТА образца, выдержанного

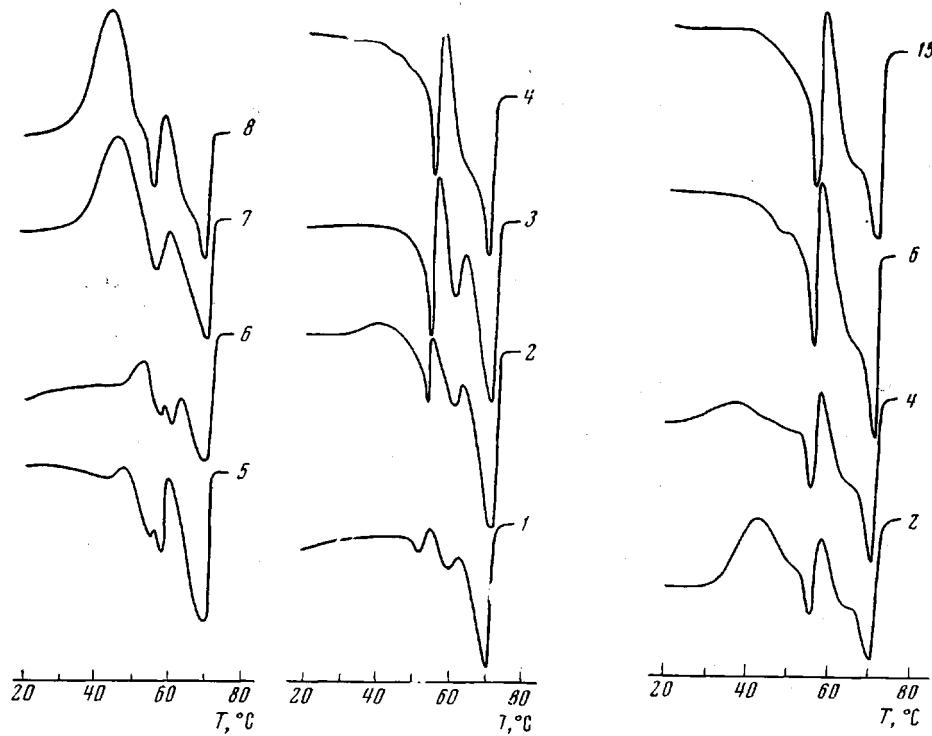


Рис. 3

Рис. 3. Кривые ДТА *o*-ПФА, закристаллизованного в течение 6 час. при 10 (1); 20 (2); 30 (3); 40 (4); 50 (5); 55 (6); 60° (7), и аморфизированного образца (8)

Рис. 4. Кривые ДТА *o*-ПФА, закристаллизованного при 40°. Цифры у кривых — продолжительность кристаллизации (часы); скорость нагрева 2,2 град/мин

при 60°, подобная кривой аморфизированного *o*-ПФА, указывает на то, что в условиях термостатирования заметных количеств кристаллов не образовалось.

Ранее рассмотренные кривые ДТА, соответствующие температурам кристаллизации от 10 до 40°, кроме резкого экзотермического подъема при 53–54°, также имеют экзотермический пик, либо «плечо» при более высокой температуре, что можно отнести на счет рекристаллизации новообразованных (возникших при только что указанной температуре) кристаллов *o*-ПФА.

Влияние продолжительности термостатирования может быть рассмотрено на примере образцов, кристаллизовавшихся при 40° (рис. 4). Величина пиков на термограмме растет со временем термостатирования, причем после 6 час. достигается предел: термограмма образца, кристаллизовавшегося 15 час., не обнаруживает прироста кристаллической фазы. На термограммах *o*-ПФА, кристаллизовавшегося в течение 4 и, в особенности, 2 час., наблюдаются в области 40° экзотермические эффекты кристаллизации, указывающие на то, что при термостатировании образцы были закристаллизованы неполностью. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что температура пиков плавления и рекристаллизации не зависит от длительности термостатирования при 40°.

Обсуждение результатов

Приведенные данные показывают, что ДТА обнаруживает весьма тонкие изменения состояния полимера в ходе нагревания. В этом отношении рассматриваемый метод оказывается значительно более чувствительным, чем рентгеновский.

Нам представляется, что интерпретация сложного хода приводимых кривых ДТА требует уяснения некоторых особенностей изменения состояния полимера в полигермическом режиме — в условиях, когда одновременно происходят и плавление, и кристаллизация. Преобладание одного из процессов в определенной температурной области ведет к появлению на термограммах эндо- или экзотермических пиков. Для каждой скорости нагрева устанавливается динамическое равновесие между процессами кристаллизации и плавления, вследствие чего соотношение количеств кристаллов и расплава при данной температуре является строго определенным. Об этом свидетельствует неизменная воспроизводимость результатов, получаемых в тождественных условиях.

Увеличение количества одной из фаз, равно как изменение температуры или скорости нагрева, тотчас же приводит к установлению нового динамического равновесия, соответствующего изменившимся параметрам. Так, увеличение при определенной температуре массы, способной к кристаллизации аморфной фазы, должно сдвигать рассматриваемое равновесие в сторону кристаллизации.

По мере приближения к завершающей точке плавления содержание кристаллической фазы в широком интервале температур, в общем, постепенно уменьшается, однако при этом должны быть приняты во внимание также рекристаллизационные процессы.

Учет различия скоростей плавления (задаваемой темпом нагрева) и кристаллизации (определяемой, наряду с другими факторами, массой способного к кристаллизации материала) приводит к выводу, что скорость рекристаллизации должна проходить в зависимости от температуры через максимум [32]. Этому может соответствовать кажущееся парадоксальным возрастание содержания кристаллической фазы на определенных этапах плавления, когда в процесс вовлекается часть аморфного полимера, первоначально не обладавшая необходимой для этого подвижностью. Резкий подъем температуры при такой рекристаллизации можно объяснить самоускоряющимся течением процесса. Выделение теплоты кристаллизации ведет к интенсификации плавления, в результате которого освобождается новый материал для кристаллизации. В свою очередь, быстрый прирост количества аморфной фазы сдвигает динамическое равновесие между расплавом и кристаллами в сторону кристаллизации — процесса, идущего с выделением тепла.

Выводы

1. Для аморфизованного полимера, заведомо не проявляющего полиморфизма, поли-бис-1,2-(β -гидроксиэтокси)фениленадищата (α -ПФА) получены кривые ДТА с кратными пиками; показано, что отдельные пики не связаны с наличием различных кристаллических фаз, а отражают процессы кристаллизации, рекристаллизации и плавления, происходящие при нагревании.

2. Образцы изотермически закристаллизованного α -ПФА обнаруживают на термограммах эффекты, обусловленные кристаллами, образованными как при термостатировании, так и в процессе регистрации термограмм.

3. Характерным элементом термограмм является резкий экзотермический подъем в области плавления, объясняемый кристаллизацией части

аморфного материала, иммобилизованного первоначально возникшими кристаллическими структурами и приобретающего подвижность при повышении температуры.

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

Поступила в редакцию
6 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Ke., J. Polymer Sci., 42, 45, 1960.
2. B. Ke., A. W. Sisko, J. Polymer Sci., 50, 87, 1961.
3. F. H. Müller, H. Martin, Kolloid-Z., 171, 119, 1960.
4. И. М. Толчинский, Н. А. Нечитайло, А. В. Топчиев, Пласт. массы, 1960, № 7, 3.
5. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А9, 845, 1967.
6. W. Cooper, D. E. Eaves, G. Vaughan, Polymer, 8, 237, 1967.
7. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967, стр. 193.
8. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А10, 32, 1968.
9. Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б10, 323, 1968.
10. Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., 6, 2193, 1964.
11. S. B. Clough, N. S. Schneider, J. Macromolec. Sci., B2, 553, 1968.
12. W. Cooper, R. K. Smith, J. Polymer Sci., A1, 159, 1963.
13. W. Cooper, G. Vaughan, Polymer, 4, 329, 1969.
14. C. Geacintov, R. S. Schotland, R. B. Miles, J. Polymer Sci., B1, 587, 1963; J. Polymer Sci., C6, 197, 1964.
15. Н. Е. Baird, R. Salovey, J. Polymer Sci., B5, 429, 1967.
16. Б. Я. Тейтельбаум, Докл. АН СССР, 181, 368, 1968.
17. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Высокомолек. соед., 7, 978, 1965.
18. M. Jaffe, B. Wunderlich, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 216—217, 203, 1967.
19. Б. Ф. Маличенко, Е. В. Шелудько, Ю. Ю. Керча, Р. Л. Савченко, Высокомолек. соед., А11, 377, 1969.
20. B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., A2, 3697, 1964.
21. A. P. Gray, K. Casey, J. Polymer Sci., B2, 381, 1964.
22. R. Denison, J. Justin, J. Polymer Sci., B3, 803, 1965.
23. D. W. Aubrey, A. Bargnatt, J. Polymer Sci., 6, A-2, 241, 1968.
24. H. W. Holden, J. Polymer Sci., C6, 53, 1964.
25. H. G. Zachmann, H. A. Stuart, Makromolek. Chem., 41, 148, 1960.
26. Г. Цахман, Химия и технол. полимеров, 1966, № 5, 3.
27. Б. Я. Тейтельбаум, В. И. Коваленко, Н. А. Паликов, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1971, стр. 55.
28. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Паликов, Л. И. Маклаков, Н. П. Аношина, И. О. Муртазина, В. И. Коваленко, Высокомолек. соед., А9, 1672, 1967.
29. А. Г. Синайский, Е. А. Сидорович, Э. Ф. Губанов, Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., 8, 2125, 1966.
30. В. И. Коваленко, Л. И. Маклаков, Ж. прикл. спектроскопии, 13, 111, 1970.
31. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Высокомолек. соед., Б10, 26, 1968.
32. Б. Я. Тейтельбаум, Докл. АН СССР, 181, 368, 1968.

ON THE MULTIPLICITY OF DTA PEAKS AND THE CRYSTALLIZATION PHENOMENA DURING MELTING OF POLYMERS

B. Ya. Teitel'baum, L. L. Tuzova

Summary

Recrystallization is considered to be one of the most frequent reasons of formation of multiple peaks of melting. Investigation of poly-1,2-bis-(β -hydroxyethoxy)phenylene adipate which does not exhibit polymorphism has shown that the phenomenon under consideration is not associated with transformation of crystalline modifications. The investigation of the effect of temperature and crystallization time, as well as of the rate of thermographic experiment leads to the conclusion that the complex form of the DTA curve reflects a nonmonotonic change of the crystalline material bulk during heating, resulting from mutual superposition of melting and crystallization processes.