

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1978

УДК 541.64:539.2:536.6

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИЗМЕНЕНИЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ

*Берштейн В. А., Егоров В. М., Разгуляева Л. Г.,
Степанов В. А.*

Экспериментально изучены возможности дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования межмолекулярного взаимодействия в стеклообразных полимерах. На полистироле и сополимерах стирола с метакриловой кислотой показано влияние химического строения, термической и механической предыстории на ход кривых дифференциальной сканирующей калориметрии. Оценены соответствующие энергетические изменения в полимерах (величины разностной энталпии ΔH), проявляющиеся на кривых в областях релаксационных переходов. Полученные данные сопоставлены с изменениями меж- и внутримолекулярного взаимодействия, установленными в идентичных условиях с помощью ИК-спектроскопии. Показано, что дифференциальная сканирующая калориметрия может служить методом количественной оценки величины и характера изменений межмолекулярного взаимодействия в стеклообразных полимерах.

Разные условия синтеза и переработки, термические и механические воздействия могут приводить к изменениям энергетического состояния стеклообразного полимера. Это проявляется в тепловом балансе при нагревании: для повышения энталпии H твердых полимеров с разной предысторией до одного и того же уровня (в расплаве) затрачивается разное количество тепла.

Непосредственная оценка разностной энталпии ΔH (или разницы во внутренней энергии $\Delta U \approx \Delta H$ для твердого тела при $P \approx 1$ атм [1, 2]) для двух состояний полимера может быть выполнена методом дифференциальной сканирующей калориметрии [1–3]. Это показано схематически на рис. 1, где, помимо температурных зависимостей энталпии, в координатах тепловая мощность dH/dt — температура T даны кривые дифференциальной сканирующей калориметрии для двух состояний полимера с характерным скачком в интервале стеклования $\Delta T_c = T_c'' - T_c'$. Кривые получают одновременным нагреванием образца и эталона в калориметре с постоянной скоростью и регистрацией энергии, необходимой для поддержания в обеих ячейках одинаковой температуры. Для повышения точности измерения теплоемкости образца и эталона должны быть близки. Если в исследуемом интервале температур у образца отсутствуют переходы (перестройка ближнего порядка), а также химические процессы, то кривая дифференциальной сканирующей калориметрии должна совпасть с базовой линией АВ (рис. 1, а). Обычно кривые для разных состояний данного полимера совпадают при температурах, больших T_2 и меньших T_1 . Как видно из рис. 1, б, при T_2 достигается одинаковая энталпия, и предыстория образца не влияет на дальнейший ход кривой дифференциальной сканирующей калориметрии. При $T < T_1$ абсолютные значения энталпии

различны *, однако интенсивности ее изменения с температурой dH/dT или со временем dH/dt (что равносильно при постоянной скорости нагревания) близки [1].

Измеряя площадь между кривыми дифференциальной сканирующей калориметрии в промежуточной области температур $T_2 - T_1$, удается оценить разницу в энергетическом состоянии образцов, разностную энталпию ΔH .

Значения ΔH экспериментально можно определить достаточно точно; этим обычно и ограничиваются. Однако получаемые величины не дают прямого указания, за счет какого фактора произошло изменение энергетического состояния твердого полимера. В общем случае оно может быть

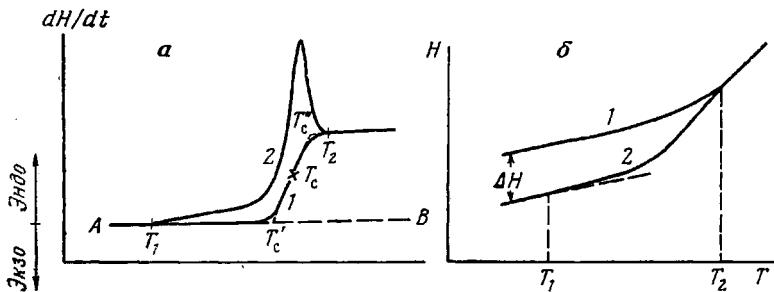


Рис. 1. Схематическое изображение кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (а) и зависимостей энталпии от температуры (б) для двух состояний полимера. Состояние 2 более стабильное

вызвано изменением межмолекулярного взаимодействия, энергии внутримолекулярного взаимодействия (за счет гош-транс-переходов и др.), разрывами химических связей. Особый интерес представляет вопрос о роли межмолекулярного взаимодействия в изменении энталпии и о возможности использования дифференциальной сканирующей калориметрии для оценки изменений энергии межмолекулярного взаимодействия. Известно, что в большинстве случаев нет способов количественного определения изменений этого взаимодействия в данном полимере.

В настоящей работе изучалось влияние термических воздействий и предшествовавшей деформации на ход кривых дифференциальной сканирующей калориметрии и величины ΔH для ряда стеклообразных полимеров. Полимеры были выбраны так, что позволяли оценить в них с помощью ИК-спектроскопии раздельно изменения меж- и внутримолекулярной энергий; проверено также, что указанные воздействия не приводили к заметным химическим изменениям в полимерах. В результате сопоставления данных дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии удалось расшифровать природу наблюдаемых изменений энергетического состояния (ΔH).

Опыты выполняли, как и в работе [6], на атактическом блочном ПС с $M=3 \cdot 10^5$ и сополимерах стирола, полученных радикальной полимеризацией и содержащих 2,5, 16, 26 и 33 мол.% метакриловой кислоты (МАК). Молекулярная масса сополимеров по данным светорассеяния $\sim 10^4 - 10^5$. Условия подготовки образцов приведены в работе [6].

Использовали калориметр DSC-2 фирмы «Perkin — Elmer». Калибровку температурной шкалы производили по точкам плавления индия (430°K) и воды (273°K), а шкалы тепловой мощности dH/dt — по теплоемкости сапфира. Исследуемые образцы с различной предысторией нагревали со скоростью 10 град/мин в диапазоне температур $250 - 450^\circ\text{K}$, охватывающем области α (T_c)- и β -переходов этих полимеров [6]. Образцы имели форму дисков диаметром 5 и толщиной 0,5 мм и массу 15 мг .

* Энталпия уменьшается в ряду: закаленный — отожженный — закристаллизованный полимер [4, 5].

Эталонным образцом служил полидиметакрилэтиленгликоль того же размера и веса. Теплоемкости образцов и эталона близки; у последнего, однако, в свежезакаленном состоянии отсутствуют нерегулярности на кривой $\frac{dH}{dt}(T)$ в исследуемом интервале

температур. Измерения на деформированных образцах проводили через 0,5–1 час после деформирования.

Значения ΔH оценивали по площади между соответствующими кривыми дифференциальной сканирующей калориметрии (при их пересечении – как алгебраическую сумму площадей) по отношению к отожженному, квазиравновесному состоянию, для которого принималось $\Delta H=0$. Методически, однако, отсчет площадей было удобнее вести от кривой дифференциальной сканирующей калориметрии для стандартно закаленного в калориметре образца (нагревание до 450° К с последующим охлаждением до 250° К со скоростью 320 град/мин). Эту кривую получали в каждом опыте путем повторного сканирования; после такой закалки ее ход был неизменным для полимера данного состава, не зависел от предыстории образца. Эталон перед каждым опытом подвергали аналогичной закалке. Ошибка определения ΔH не превышала 4%; в случае деформированных образцов разброс значений достигал 10% из-за некоторой невоспроизводимости степени деформирования по площади образца.

По ИК-спектрам, так же, как и в работах [6, 7], определяли изменения следующих характеристик: а) параметра, чувствительного к изменению универсального межмолекулярного взаимодействия (взаимодействие между бензольными кольцами) – коэффициента экстинкции полосы 1602 см⁻¹ ε_{1602} (л/моль·см); б) доли звеньев МАК (%), свободных от водородных связей β_0 , связанных одинарными β_1 и двойными β_2 водородными связями, по полосам валентных колебаний $\nu_{C=C}$ с частотами ≈1740, 1725, 1709 и 1699 см⁻¹ соответственно; в) средней энергии специфического межмолекулярного взаимодействия – суммарной энергии водородных связей между двумя молекулами сополимера $E_H=9\omega\beta_2+4,5\omega\beta_1$, где ω – мольная доля всех звеньев МАК в сополимере *; г) параметра внутримолекулярной энергии – отношения оптических плотностей D полос поглощения 560±5 см⁻¹ (гош-изомеры) и 542±2 см⁻¹ (транс-изомеры); разность энергий конформеров в ПС в расчете на мономерное звено составляет $\Delta E=E_g-E_t\approx 1 \text{ ккал/моль}$ [10, 11].

На рис. 2 представлены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные для образцов ПС с разной термической или механической предысторией. При повторном сканировании после закалки с температурой 450° К все образцы дают кривую 2. Видно, что закалка и неупругое деформирование приводят к увеличению энталпии ($\Delta H>0$).

Не обсуждая пока своеобразного хода кривых дифференциальной сканирующей калориметрии, сопоставим экспериментальные значения ΔH со значениями спектроскопических параметров меж- и внутримолекулярного взаимодействий, полученными на образцах ПС с такой же предысторией. Как видно из рис. 3, все экспериментальные данные удовлетворительно ложатся на единую зависимость $\varepsilon_{1602}(\Delta H)$. В соответствии с работой [6] это означает, что с ростом энталпии в ПС закономерно снижается межмолекулярное взаимодействие.

Контроль параметра D_{560}/D_{542} показал, что закалка или деформация (2–20%) ПС не изменяют его величину, равную ≈0,31. Незначительное возрастание числа транс-изомеров отмечалось только после остаточной деформации 45% ($D_{560}/D_{542}=0,28$). Поскольку $(E_g-E_t)\approx 1 \text{ ккал/моль}$, переход 2–3% звеньев из гош- в транс-конформацию может изменить внутримолекулярную энергию всего на 0,2–0,3 ккал/г. Поэтому вклад этого фактора в ΔH лежит фактически в пределах погрешности измерений. Практическое постоянство соотношения гош- и транс-изомеров позволяет полагать, что ΔH действительно связано с изменениями межмолекулярного взаимодействия $\Delta E_{\text{ммв}}$. Исходя из парности взаимодействий бензольных колец [4, 6, 12] и рассматривая $E_{\text{ммв}}$ как суммарную энергию взаимодействия двух молей полимера, получаем: $-\Delta E_{\text{ммв}}\approx 2\Delta H$. Зависимость, пред-

* На основании работы [8] принималось, что энергия двойной водородной связи 9 ккал/моль, а одинарной – 4,5 ккал/моль. Свободными считали звенья метакриловой кислоты, не связанные с другими звеньями МАК; слабую водородную связь между МАК и бензольным кольцом, обнаруженную в работе [9], в расчетах не учитывали ввиду ее малой энергии (1,8 ккал/моль) и небольшой концентрации свободных звеньев МАК.

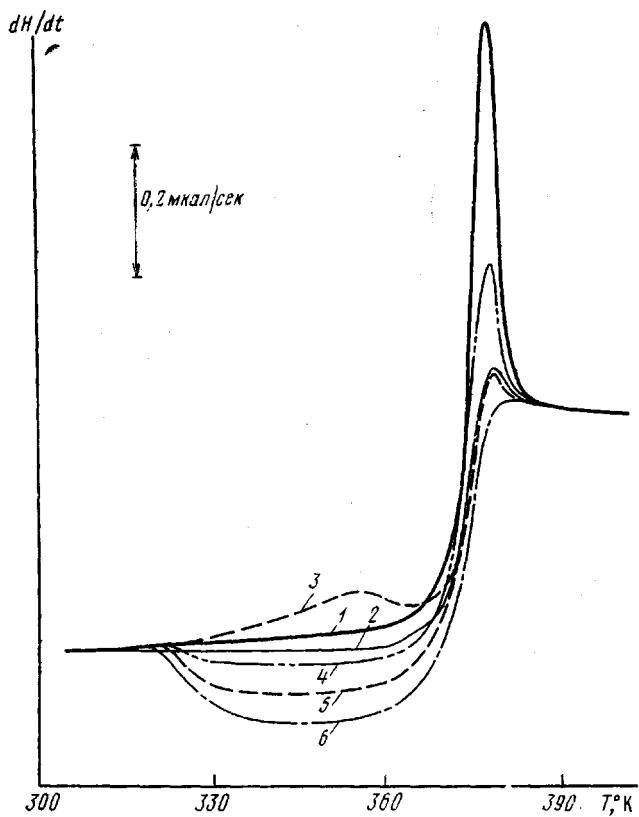


Рис. 2

Рис. 2. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии ПС в разных состояниях: 1 – отожженный; 2 – закаленный; 3 – закаленный и выдержаный при 20° С 58 суток; 4–6 – отожженный, а затем деформированный (по методике [7]) сжатием при 20° С; остаточная деформация 2,20 и 45% соответственно

Рис. 3. Зависимость параметра универсального межмолекулярного взаимодействия ε_{1602} в закаленном (1) и деформированном (2) ПС от величины разностной энталпии. Отожженное состояние: $\Delta H = 0$

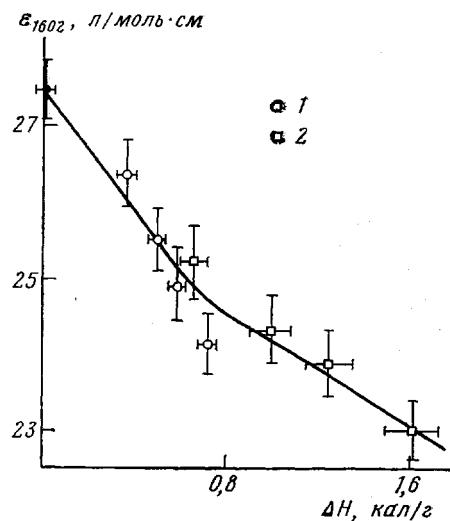


Рис. 3

ставленная на рис. 3, дает, следовательно, приближенную энергетическую «калибровку» спектроскопического параметра ε_{1602} при 20° С.

Дальнейшие опыты выполнялись на сополимерах и позволили количественно связать ΔH с изменением энергии межмолекулярного взаимодействия, в данном случае специфического. На рис. 4 приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии для пяти сополимеров в раз-

ном состоянии. Эти кривые, как и кривые для ПС (рис. 2) показывают, что изменение энталпии наблюдается в интервале температур, начало которого примерно совпадает с областью β -перехода в релаксационном спектре [6], а конец расположен сразу за интервалом стеклования. По отношению к кривым для свежезакаленных образцов, для образцов после отжига наблюдаются эндотермические эффекты, а для сильнодеформированных — экзотермические*. Ниже показано, что эти эффекты определяются разным поведением межмолекулярных связей.

Исследование температурной зависимости межмолекулярного взаимодействия в отожженных ПС и сополимере-16 по ИК-спектрам [13] показало, что заметное разрушение водородных связей и ослабление универсального межмолекулярного взаимодействия начинаются с области β -перехода; второй этап этого процесса относится к интервалу стеклования. Ориентировочная оценка по ИК-спектрам показала снижение энергии межмолекулярного взаимодействия в сополимере-16 в этом диапазоне температур:

**Изменения суммарной энергии
водородных связей — ΔE_H
и энталпии ΔH в сополимерах
после деформирования**

Сополимер, №	$\epsilon, \%$	$-\Delta E_H, \text{ ккал/моль}$	$\Delta H, \text{ ккал/г}$	$2\Delta H, \text{ ккал/моль}$
16	40	0,20	1,53	0,31
26	40	0,30	1,46	0,29
33	33	0,22	0,9	0,18

$-\Delta E_{MM} \approx 0,3-0,5 \text{ ккал/моль}$. Поглощаемое в калориметре тепло в том же температурном интервале соответствует площади, равной $S + \Delta H$ (рис. 4, *в*), где S — тепло, затраченное на перестройку ближнего порядка в интервале стеклования для закаленного полимера, а ΔH — добавочное тепло, потребовавшееся для отожженного полимера. Оказалось, что велична $-\Delta E_{MM} \approx 2(S + \Delta H)$ и, следовательно, эндотермический эффект (по отношению к базовой линии АВ на рис. 1, *а*) обусловлен затратой тепла на разрыв и ослабление межмолекулярных связей.

Наблюдаемый экзотермический эффект на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии деформированных стеклообразных полимеров (ранее наблюдался для деформированных металлов и квалифицировался как латентная энергия [2]) вызван процессом восстановления нарушенных деформаций [7] межмолекулярных связей. Это подтверждается результатами следующих спектроскопических опытов. Деформированные образцы сополимера-16 нагревали ступенчато от 20 до 130° С (высота «ступеньки» 10°, выдержка 1 мин.). После каждой «ступеньки» образец охлаждали до 20° и снимали ИК-спектр. Соблюдалась, следовательно, примерно та же средняя скорость нагревания, что и при получении кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (10 град/мин). Из спектров вычисляли значения параметров водородных связей β_0 , β_1 и β_2 . Данные приведены на рис. 5.

Сопоставим кривые на рис. 4, *в* с кривыми на рис. 5. В обоих случаях до начала β -перехода ($\approx 40^\circ$) изменений на кривых нет. В области β -перехода происходит восстановление одинарных Н-связей до двойных (рост β_2 за счет β_1). В интервале стеклования в основном завершается такое восстановление и начинается восстановление полностью разрушенных водородных связей (уменьшение β_0). На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии этим процессам отвечает экзотермическая «яма» в той же температурной области (рис. 4, *в*).

В таблице сопоставляется снижение энергии E_H под действием деформации и соответствующее изменение энталпии в деформированных сополимерах с большим содержанием МАК (водородных связей). Совпадение значений $-\Delta E_H \approx 2\Delta H$ показывает, что повышение энталпии в основном

затруднено разрушением водородных связей и ослаблением универсального межмолекулярного взаимодействия; второй этап этого процесса относится к интервалу стеклования. Ориентировочная оценка по ИК-спектрам показала снижение энергии межмолекулярного взаимодействия в сополимере-16 в этом диапазоне температур:

* Это подразделение условно: иногда сравниваемые кривые пересекаются и можно говорить лишь о разности энталпий (рис. 4, *в*).

* Это подразделение условно: иногда сравниваемые кривые пересекаются и можно говорить лишь о разности энталпий (рис. 4, *в*).

определяется энергией «разорванных» водородных связей и, следовательно, является здесь мерой изменения специфического межмолекулярного взаимодействия. Вклад в ΔH изменений универсального межмолекулярного взаимодействия*, внутримолекулярной энергии и других, неучтенных факторов оказывается пренебрежимо малым.

При сопоставлении абсолютных энергетических изменений в полимере, оцененных методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирую-

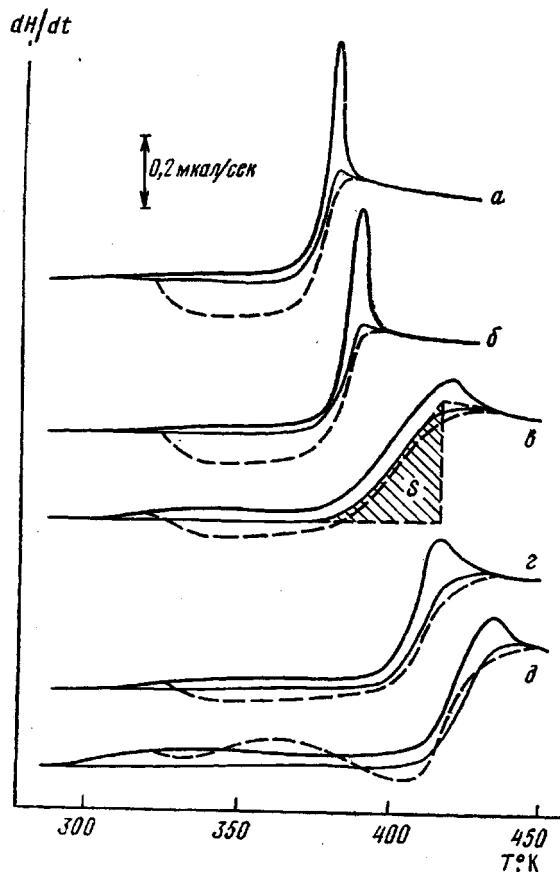


Рис. 4. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии для сополимеров - 2 (a), 5 (b), 16 (c), 26 (e) и 33 (d). Жирные линии — отожженные, тонкие — закаленные, штриховые — деформированные образцы. Остаточная деформация 30–40%

щей калориметрии, результаты за счет систематических погрешностей расчета по ИК-спектрам могут расходиться на 20–30%. Более точно связь между ΔE_H и ΔH можно проверить сравнением изменений (для ΔE_H относительных) этих параметров с температурой; ошибка измерений снижается до 5%. На рис. 6 сопоставлено относительное изменение разностной энергии специфического межмолекулярного взаимодействия (полное значение ΔE_H принято за единицу) и изменение ΔH при нагревании деформированного сополимера-16. Уменьшение ΔE_H с температурой вычислено, по данным рис. 5, а ΔH — по данным рис. 4, e. Из рис. 6 видно,

* Параметр ε_{1602} действительно не изменялся при деформации сополимеров. Однако расхождение в значениях — ΔE_H и $2\Delta H$ для сополимера-16 превышает погрешность измерений и, по-видимому, объясняется незначительным изменением универсального межмолекулярного взаимодействия.

что при нагревании зависимости, характеризующие восстановление межмолекулярных связей и изменение разностной энталпии, совпадают.

Результаты проведенных опытов дают основание считать дифференциальную сканирующую калориметрию количественным методом оценки изменений межмолекулярного взаимодействия в стеклообразных полимерах. Влияние других факторов на ΔH пренебрежимо мало. Оно может оказаться соизмеримым с вкладом от межмолекулярного взаимодействия лишь в особых случаях, например при большом (на десятки процентов) изменении конформационного состава полимера или в условиях интенсивно идущих химических процессов. В таких случаях целесообразен спектроскопический контроль вклада этих факторов. Форма кривых дифференциальной сканирующей калориметрии* (рис. 2 и 4) позволяет оценить тем-

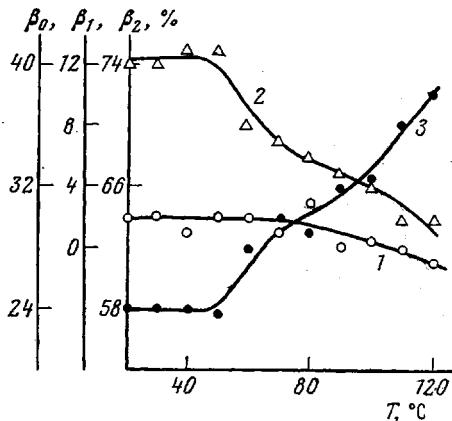


Рис. 5

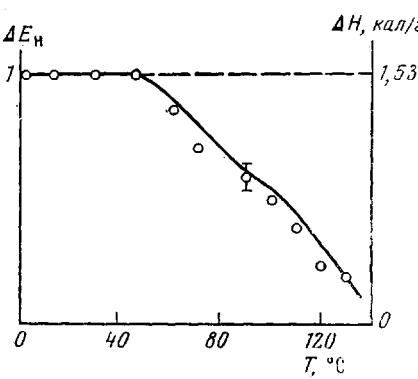


Рис. 6

Рис. 5. Изменение параметров β_0 (1), β_1 (2) и β_2 (3), характеризующих систему водородных связей в сополимере-16, по мере его нагревания после деформации сжатием на 40%

Рис. 6. Относительное изменение разностной энергии специфического межмолекулярного взаимодействия (кружки) и изменение разностной энталпии (кривая) при нагревании деформированного сополимера-16. Остаточная деформация 40%

тературный диапазон проявления и интенсивность процессов разрушения (ослабления) или восстановления межмолекулярных связей, т. е. своего рода «дисперсию» изменений межмолекулярного взаимодействия при нагревании. Так, очевидно повышение последней в сополимерах по отношению к полистиролу.

Таким образом, показана возможность использования дифференциальной сканирующей калориметрии для оценки величины и характера изменений межмолекулярного взаимодействия в полимерах, их связь с релаксационными переходами. По-видимому, в большинстве случаев это пока единственный и сравнительно быстрый метод, позволяющий экспериментально решить указанную задачу.

В заключение выражаем глубокую благодарность В. М. Гальперину и Т. О. Колесовой, предоставившим образцы сополимеров и результаты их анализа.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
15 XII 1977

* Форма кривых зависит также от скорости нагревания вследствие кинетической природы процесса молекулярных перегруппировок [14, 15] и методических причин. Площадь под кривыми дифференциальной сканирующей калориметрии при этом остается постоянной [16].

Литература

1. *B. Бундерлих, Г. Баур*, Теплоемкость линейных полимеров, «Мир», 1972.
2. *Ю. К. Годовский*, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976.
3. *У. Энделандт*, Термические методы анализа, «Мир», 1978.
4. *И. П. Кобеко*, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
5. *S. Petrie, J. Macromolec. Sci., B12*, 225, 1976.
6. *В. А. Берштейн, Л. Г. Разгуляева, В. М. Егоров, Т. О. Колосова, В. А. Лагунов, А. Б. Синани*, Высокомолек. соед., A20, 1885, 1978.
7. *В. А. Берштейн, Л. Г. Разгуляева, А. Б. Синани, В. А. Степанов*, Физика твердого тела, 18, 3017, 1976.
8. *А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов, И. С. Лишанский, А. Л. Смолянский*, Изв. вузов, Химия и химич. технология, 18, 951, 1975.
9. *А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов, И. С. Лишанский, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский*, Высокомолек. соед., A16, 886, 1974.
10. *Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын*, Конформации макромолекул, «Наука», 1971.
11. *S. Gorin, L. Monnerie, J. chim. phys. et phys-chim. biol.*, 67, 868, 885, 1970.
12. *J. De Boer*, Trans. Faraday Soc., 32, 10, 1936.
13. *В. А. Берштейн, М. З. Петкович, Л. Г. Разгуляева, В. А. Степанов*, Высокомолек. соед., A20, № 12, 1978.
14. *С. Н. Журков, Б. Н. Левин*, Вестник ЛГУ, 13, 45, 1950.
15. *М. В. Волькенштейн, Ю. А. Шаронов*, Высокомолек. соед., 3, 1739, 1961; 4, 917, 1962.
16. *M. Ali, R. Sheldon*, J. Polymer Sci., C38, 97, 1972.

THE USE OF THE DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY METHOD FOR ESTIMATING THE VARIATIONS IN MOLECULAR INTERACTION OF GLASS-LIKE POLYMERS

Bershstein V. A., Egorov V. M., Razgulyaeva L. G., Stepanov V. A.

Summary

The possible ways to use the differential scanning calorimetry for investigating intermolecular interaction in glass-like polymers have been studied experimentally. The effect of chemical structure, thermal and mechanical prehistory on the variation of the curves of differential scanning calorimetry has been shown by polystyrene and copolymers of styrene with methacrylic acid. The corresponding energy measurements in polymers (the difference enthalpy values ΔH) that are shown on the curves in the regions of relaxation transitions have been estimated. The data obtained are compared with the inter- and intramolecular interaction variations found under the identical conditions using IR spectroscopy. It is shown that differential scanning calorimetry may serve as a method of quantitative estimation of the value and character of intermolecular interaction variations in glass-like polymers.