

УДК 541.64:536.7:532.78

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА
ПЛАВЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Соботтка И., Сочава И.В.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведено исследование кривых плавления трех гребнеобразных полимеров с различной термической предысторией: поливинилстеарата, полигексадецилакрилата и полиоктадецилметакрилата. Обнаружено, что все они обладают одной общей особенностью — способностью кристаллизоваться в двух различных формах. Низкотемпературная форма возникает при закалке полимеров из расплава, высокотемпературная — при изотермической кристаллизации вблизи интервала плавления. Расстояние между соответствующими эндотермами плавления зависит от температуры и времени изотермической кристаллизации и не превышает 5°.

Рентгеноструктурными исследованиями показано, что гребнеобразные полимеры, в которых число CH_2 -групп в боковых радикалах достаточно велико ($n \geq 10-12$), способны кристаллизоваться. В зависимости от химического строения и условий кристаллизации в этих полимерах могут кристаллизоваться либо только боковые радикалы, либо боковые радикалы совместно с основной цепью полимера. Подавляющее большинство изученных полимеров в условиях закалки расплава кристаллизуется только за счет боковых радикалов [1, 2]. При увеличении времени кристаллизации при медленном охлаждении расплава в простых и регулярных по строению изотактических поли- α -олефинах в состав кристаллической решетки кроме боковых радикалов входит также и основная цепь полимера [1], тогда как в стереорегулярных полиэфирах — поли- n -алкилакрилатах и поли- n -алкилметакрилатах — по-прежнему кристаллизуются только боковые радикалы [1, 3].

В настоящем сообщении приведены некоторые результаты калориметрических исследований гребнеобразных полимеров, в которых отражаются структурные изменения, происходящие в образцах в процессе изотермической кристаллизации.

В работе были исследованы атактические полимеры: поливиниловый эфир стеариновой кислоты — поливинилстеарат (ПВЭ-17), полигексадецилакрилат (ПА-16) и полиоктадецилметакрилат (ПМА-18) *. Работа выполнена на дифференциальном сканирующем калориметре «Thermoflex» фирмы Rigaku. Исследовано влияние условий кристаллизации, отжига и скорости сканирования на поведение этих образцов при плавлении. Поскольку качественно для всех трех полимеров получены одинаковые результаты, то дальнейшее обсуждение будет проведено на примере ПВЭ-17.

* Образцы были синтезированы на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ. Авторы признательны Б. П. Шибаеву, предоставившему им эти полимеры для исследований. Цифра в сокращенном названии полимера соответствует числу атомов углерода в алифатическом радикале нормального строения.

При изменении условий кристаллизации ПВЭ-17 от быстрой кристаллизации при закалке расплава до медленной — в изотермических условиях вблизи температуры плавления закаленных образцов было обнаружено различие в термограммах плавления. Оказалось, что температура плавления закаленных образцов всегда ниже температуры плавления образцов с высокой температурой кристаллизации (рис. 1, а, б). Это различие не превышает 5° и зависит от температуры кристаллизации T_{kp} в изотермическом режиме. Если высокотемпературную кристаллизацию провести неполностью и, прервав, закалить образец, то существование двух раздельных эндотерм плавления будет отражено на термограмме одного образца. Термограмма таких образцов оказывается дублетной, а соотно-

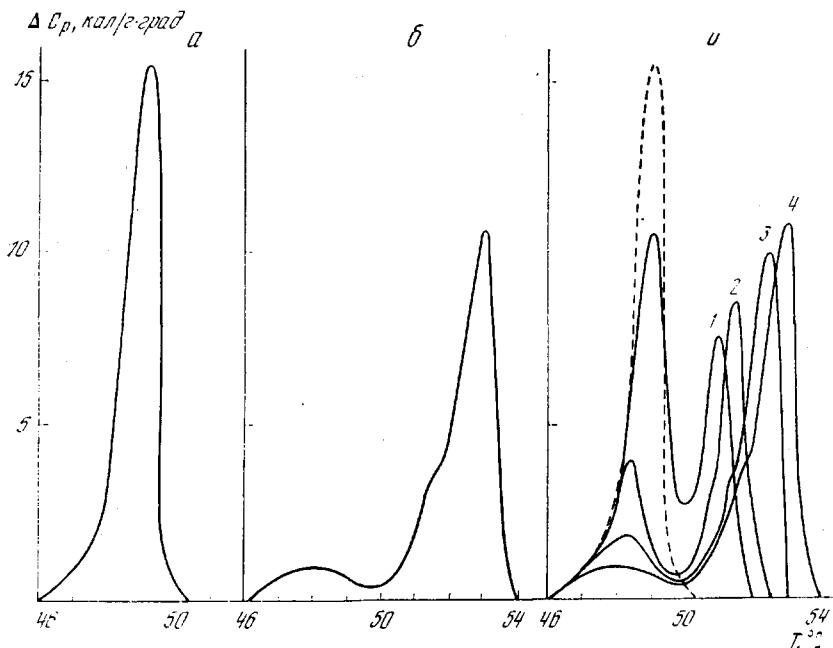


Рис. 1. Кривые плавления образцов ПВЭ-17, подвергнутых различной термической обработке:

а — закаленный образец; б — изотермически закристаллизованный образец из расплава при $T_{kp}=46.3^{\circ}\text{C}$; в — образцы, кристаллизовавшиеся при $T=46.3^{\circ}\text{C}$ в течение 5 (1), 60 (2), 240 (3) и 1140 мин. (4) с последующей закалкой при $T=20^{\circ}\text{C}$; пунктир соответствует закаленному образцу

шение между площадями максимумов зависит от времени изотермической кристаллизации (рис. 1, в). Результаты, приведенные на рис. 1, получены при сканировании со скоростью 1 град/мин. Повышение скорости до 20 град/мин не меняет вида термограмм, что должно указывать на структурное, а не кинетическое происхождение наблюдаемой картины плавления. Естественно предположить, что в различных условиях кристаллизации, описанных выше, в образце возникают два различных типа кристаллов: высокотемпературный (I) и низкотемпературный (II). В пользу такого предположения свидетельствует также термограмма, полученная при медленном охлаждении расплава ПВЭ-17 со скоростью 0,3 град/мин, на которой отчетливо видно существование двух различных экзотермических процессов (рис. 2). Следует заметить, что ПВЭ-17 — единственный из исследованных полимеров, у которого экспериментально удалось зарегистрировать при охлаждении расплава две экзотермы кристаллизации. Только для этого полимера минимальные скорости охлаждения образцов в приборе оказались соизмеримыми со скоростью кристаллизации высокотемпературных кристаллов. Для двух других полимеров скорость

криSTALLизации много меньше скорости охлаждения, и поэтому термограмма кристаллизации содержит только одну низкотемпературную экзотерму.

Остановимся подробнее на характерных особенностях эндотерм плавления высокотемпературных и низкотемпературных кристаллов.

Высокотемпературный тип I. Высокотемпературная эндотерма присутствует на термограмме при кристаллизации образцов ПВЭ-17 в интервале температур от 42 до 49,8°. Сколько бы длительно не проводилась кристаллизация при высоких температурах, последующее охлаждение образца до комнатной температуры всегда приводит к появлению ярковыраженной низкотемпературной эндотермы, составляющей 5–10% от общего теплового эффекта плавления (рис. 1, б). Общий тепловой эффект плавления при высокотемпературной кристаллизации равен $\Delta Q_{\text{пл}} = 19 \pm 1 \text{ кал/г}$. Скорость кристаллизации при высоких температурах очень сильно зависит от температуры, меняясь от 30 мин. для $T_{\text{кр}} = 43^\circ$ до 100 час. при $T_{\text{кр}} = 49^\circ$.

Рис. 2. Кривая кристаллизации образца ПВЭ-17 при охлаждении его расплава со скоростью 0,3 град/мин

Temperature T, °C	Heat flow Q, cal/g·град
40	0
42	~1.5
43	~3.5
44	~4.5
45	~3.0
46	~1.0
47	0

Интересно, что верхний предел температуры кристаллизации совпадает с температурой плавления кристаллов II. Для ускорения кристаллизации при самых высоких температурах (48–49,8°) использовали метод искусственно создаваемых собственных зародышей. Для этого вначале образец кристаллизовали путем закалки расплава, после чего плавление кристаллов II проводили не до полного конца, и на оставшихся элементах порядка проводили изотермическую кристаллизацию при высокой температуре.

Температурное положение эндотермы I зависит от температуры и времени кристаллизации. Так, при $T_{\text{кр}} = 43^\circ$ температура максимума эндотермы $T_{\text{макс}} = 49,5^\circ$, что всего на 0,5° превышает $T_{\text{макс}}$ эндотермы II, а при $T_{\text{кр}} = 49,8^\circ$ $T_{\text{макс}} = 53,5^\circ$. Термограммы, приведенные на рисунке 1, б, отображают развитие процесса кристаллизации кристаллов I во времени ($T_{\text{кр}} = 46,3^\circ$). Из рисунка видно, что с ростом времени изотермической кристаллизации растет не только количество кристаллов (площадь эндотермы), но одновременно с этим происходит повышение их термодинамической стабильности. Выбранная в данном примере $T_{\text{кр}} = 46,3^\circ$ ниже температуры плавления обоих типов кристаллов. Если процесс кристаллизации при этой температуре прервать и оставшийся частичный расплав закалить, создав таким образом в образце присутствие обоих типов кристаллов, а потом снова поместить образец в $T = 46,3^\circ$, то дальнейшее выдерживание его при этой температуре (отжиг) уже не приводит к повышению $T_{\text{макс}}$ эндотермы I. Кристаллы II препятствуют повышению термодинамической стабильности кристаллов I со временем.

Эндотерма I имеет ярковыраженную асимметрию формы. Ее низкотемпературный склон всегда сильно растянут. Для некоторых условий кристаллизации на термограмме просматривается тонкая структура этой эндотермы (рис. 1, б). Добиться четкого разрешения структуры не удается, тем не менее можно оценить расстояние между максимумами ее составляющих в 1–2°. Интенсивность низкотемпературной компоненты всегда существенно меньше интенсивности высокотемпературной компоненты.

Низкотемпературный тип II. Низкотемпературная эндотерма возникает при резком охлаждении расплава, причем кристаллизация длится секунды и проходит при температурах ниже 42°. Таким образом, кристаллизация и в этом случае идет при переохлаждении расплава, так как температурный интервал плавления низкотемпературных кристаллов равен 48–50° по

основанию эндотермы, $T_{\max}=48,8^\circ$, теплота плавления закаленных образцов $\Delta Q_{\text{пл}}=17\pm1 \text{ кал/г}$.

Закаленные образцы были подвергнуты отжигу вблизи интервала плавления ($T_{\text{отж}}=44^\circ$). При этом не было обнаружено ни смещения T_{\max} , ни перехода кристаллов формы II в кристаллы формы I. Если в образце осуществлялась частичная высокотемпературная кристаллизация, после чего он закалялся, то T_{\max} низкотемпературной эндотермы смещалась в сторону низких температур с ростом относительного содержания высокотемпературных кристаллов. По-видимому, высокотемпературные кристаллы, связывая собой оставшийся частичный расплав, затрудняют процесс правильной упаковки кристаллов II, в результате чего последние оказываются более дефектными.

Различие в зависимости температурного положения эндотермы плавления от условий кристаллизации, существование двух эндотерм на термограмме одного образца для $T_{\text{ср}}$ ниже температурного интервала плавления обоих типов кристаллов, дублетная структура термограммы кристаллизации расплава при медленном охлаждении, отсутствие изменений в термограммах плавления при варьировании скорости сканирования — все это убеждает нас в том, что две наблюдаемые эндотермы относятся к плавлению двух различных типов кристаллов. Калориметрические исследования обнаруживают как количественные ($T_{\text{пл}}, \Delta Q_{\text{пл}}$), так и качественные различия между этими кристаллами. В первую очередь, это относится к влиянию температуры и времени кристаллизации и отжига на температуру плавления. Температура плавления кристаллов II не зависит от температуры кристаллизации и времени отжига. Скорости кристаллизации кристаллов II существенно выше скоростей кристаллизации кристаллов I, интервал плавления в 2,5 раза уже интервала плавления кристаллов I. Свойства эндотермы II позволяют именно ее отнести к плавлению кристаллов парафиноподобных участков боковых радикалов, напоминающему по своему характеру плавление низкомолекулярных кристаллов. Кристаллизация при закалке проходит очень быстро, и поэтому в состав возникающих в таких условиях кристаллов может войти лишь часть метиленовых групп, наиболее удаленных от основной цепи полимера. Другая часть боковой цепи, оставшаяся аморфной, характеризует размер сегмента, на подвижность которого распространяется влияние скелета цепи. Вместе с основной цепью полимера эта часть бокового радикала образует аморфную прослойку между кристаллами. Температура плавления закаленных кристаллов ПВЭ-17 существенно выше температуры плавления кристаллов парафина с $n=17$ (49° и 22° соответственно). Поскольку теплота плавления кристаллов ПВЭ-17 может быть только меньше теплоты плавления соответствующих кристаллов парафина, то наблюдаемое различие должно быть связано с энтропией плавления. Действительно, энтропия плавления кристаллов ПВЭ должна быть меньше энтропии плавления кристаллов парафина вследствие высокой упорядоченности боковых радикалов в расплаве полимера.

Температура плавления кристаллов I увеличивается с ростом температуры и времени кристаллизации. Повышение термодинамической стабильности кристаллов с увеличением длительности кристаллизации характерно для кристаллов, построенных из полимерных цепей. Известно, что последние способны к реорганизации в твердом состоянии в процессе изотермической кристаллизации. Эта особенность поведения полимерных кристаллов является следствием, с одной стороны, связаннысти отдельных кристаллизующихся элементов цепи, с другой,— постоянным присутствием в образце аморфных участков. Оба эти компонента имеют место в кристаллах боковых радикалов.

Как уже отмечалось выше, кристаллы I имеют низкие скорости кристаллизации, по порядку величины согласующиеся со скоростями кристаллизации медленно кристаллизующихся полимеров. Форма кривых плавле-

ния этих кристаллов сильно асимметрична и также напоминает форму кривых плавления полимерных кристаллов. Все перечисленные особенности плавления кристаллов I указывают на безусловное влияние основной цепи полимера на кристаллизацию в изотермическом режиме при высоких температурах. Это влияние может быть кинетическим, а именно таким, когда связь бокового радикала с длинной малоподвижной полимерной цепью препятствует быстрому встраиванию тех метиленовых групп, которые расположены достаточно близко к скелету цепи. В этом случае длительное выдерживание образца при высокой температуре может привести к увеличению числа CH_2 -групп, способных войти в кристалл. С другой стороны, влияние основной цепи может быть и структурным в том случае, если при высоких температурах кристаллизации отдельные синдиотактические участки основной цепи полимера также встраиваются в кристалл, и тогда с увеличением времени кристаллизации при высоких температурах происходит совершенствование в этих участках. Без специальных систематических рентгеноструктурных исследований образцов с аналогичной

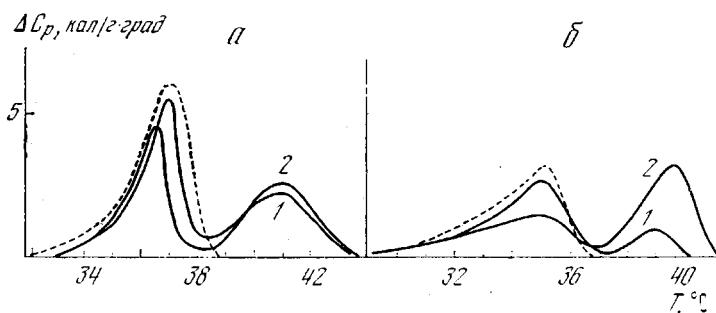


Рис. 3. Кривые плавления:

а — образец ПА-16, кристаллизовавшийся при 37° в течение 270 (1) и 480 мин. с последующей закалкой при $T=20^\circ$ (2); *б* — образец ПМА-18, кристаллизовавшийся при $T=33,5^\circ$ в течение 240 (1) и 400 мин. (2) с последующей закалкой при $T=20^\circ$; пунктирная кривая в обоих случаях соответствует закаленному образцу

термообработкой трудно пока отдать предпочтение какой-либо из этих возможностей.

Результаты исследования процесса плавления ПА-16 и ПМА-18 для разных условий кристаллизации принципиально совпадают с результатами для ПВЭ-17, т. е. и для этих полимеров существует интервал температур, кристаллизация в котором приводит к появлению на термограмме плавления эндотермы с более высокой $T_{\text{пл}}$, чем эндотерма закаленных образцов. Поскольку в этих случаях скорости кристаллизации при высоких температурах еще более низкие, чем у ПВЭ-17, то термограммы этих образцов после высокотемпературной кристаллизации обычно дублетны (рис. 3). Свойства эндотермы I и II для ПА-16 и ПМА-18 аналогичны описанным выше для случая ПВЭ-17. Структурные различия трех рассмотренных полимеров приводят, в первую очередь, к различию в кинетике процессов кристаллизации, а поэтому обнаружить дублетную картину плавления для ПА и особенно для ПМА значительно труднее, чем для ПВЭ. Присутствие метильной группы в ПМА влияет не только на кинетику кристаллизации. Низкая теплота плавления у этого образца обусловлена, по-видимому, большей дефектностью кристаллов, также связанной с присутствием этой группы. Для закаленных образцов ПМА-18 $\Delta Q_{\text{пл}} = -9 \pm 1 \text{ кал/г}$, тогда как для ПА-16 $\Delta Q_{\text{пл}} = 16 \pm 1 \text{ кал/г}$.

В заключение мы хотим отметить, что ранее в калориметрических исследованиях гребнеобразных полиэфиров и полиакрилатов дублетная структура кривых плавления обнаружена не была [3]. Напротив, при таком исследовании изотактических полиолефинов наблюдали две эндотермы плавления с интервалом температур порядка 30° [4, 5]. В соответствии

с данными рентгеноструктурного анализа эти эндотермы были отнесены к плавлению двух типов кристаллов — кристаллов из боковых цепей с включением и без включения в них основной цепи полимера.

Научно-исследовательский институт
физики при Ленинградском государственном
университете им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
5 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Turner-Jones, Makromolek. Chem. 71, 1, 1964.
 2. Н. А. Платов, В. П. Шибаев, J. Polymer Sci., Macromolec. Rev., 8, 117, 1974.
 3. Jr. E. F. Jorden, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1835, 1971.
 4. G. Trafara, R. Koch, K. Blum, D. Hummel, Makromolek. Chem., 177, 1089, 1976.
 5. K. Holland-Moritz, E. Sausen, D. C. Hummel, Colloid. Polymer Sci., 254, 976, 1976.
-

THE EFFECT OF CRYSTALLIZATION CONDITIONS ON THERMODYNAMICAL CHARACTERISTICS OF THE MELTING PROCESS OF CERTAIN COMB-LIKE POLYMERS

Sobottka I., Sochava I.V.

Summary

The curves of the melting of three comb-like polymers with different thermal prehistory: polyvinylstearate, polyhexadecylacrylate and polyoctadecylmethacrylate, are studied using the method of differential scanning calorimetry. It is found that all of these have one general feature — the capability to be crystallized into two different forms. The low temperature form results from the quenching of polymers from a solution, the high temperature one — at isothermal crystallization in the vicinity of melting range. The distance between the corresponding endotherms of melting depends on temperature and time of isothermal crystallization and does not exceed 5°.
