

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64 : 536.6

© 1990 г. С. Х. Факиров

**О РЕОРГАНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ В МИКРОКАЛОРИМЕТРЕ  
(насколько надежен метод ДСК?)**

При помощи селективного химического сплавления (только в аморфных областях), а также с применением синхронного излучения для рассеяния под большими и малыми углами показано, что многократное плавление в ДСК связано с реорганизационными процессами (плавлением и кристаллизацией) в микрокалориметре. Термограммы низкокристаллических или полностью аморфизованных полимеров следует интерпретировать весьма осторожно.

Метод ДСК стал незаменим в научных исследованиях и производственном контроле [1]. Его применение к полимерам позволяет наилучшим образом определять температурные переходы (стеклование, плавление, кристаллизация, полиморфные превращения) [2], непосредственно измеряя при этом количество выделяемого или поглощаемого тепла при использовании очень маленьких навесок (1–10 мг).

Одним из самых частых случаев применения ДСК является определение степени кристалличности полимеров  $w_c$  на основе измеряемой теплоты плавления  $\Delta H_{\text{эксп}}$  и вычисляемой теплоты плавления полностью кристаллического полимера  $\Delta H^0$  [ $w_c(\text{ДСК}) = \Delta H_{\text{эксп}}/\Delta H^0$ ].

По тому же лицу, площадь которого служит для вычисления  $\Delta H_{\text{эксп}}$  определяют температуру плавления  $T_{\text{пл}}$  кристаллитов. Обычно считают, что определяемые таким образом величины  $T_{\text{пл}}$ ,  $\Delta H_{\text{эксп}}$  и соответственно  $w_c$  относятся к кристаллической фазе полимера, существующей в образце до его помещения в калориметр.

Однако это утверждение очень часто оказывается ошибочным. Иллюстрация ошибочности такого подхода – цель настоящей работы.

Специфичен для полимеров тот факт, что  $T_{\text{пл}}$  кристаллитов и их совершенство в очень сильной степени зависят от температуры кристаллизации. Эта зависимость показана на рис. 1, где представлены термограммы изотропного отожженного ПЭТФ [3]. Наблюдаются два ярко выраженные пика плавления  $T_{\text{пл}'}$  и  $T_{\text{пл}''}$ . Низкотемпературный пик  $T_{\text{пл}'}$  в отличие от  $T_{\text{пл}''}$  зависит от температуры отжига (кристаллизации)  $T_{\text{от}}$  и смещается в сторону более высоких температур с повышением  $T_{\text{от}}$ . Подобная множественность пиков плавления была многократно описана для ПА [4] и ПЭТФ [5, 6]. В работе [5] первый пик плавления  $T_{\text{пл}'}$  относят к кристаллитам, образованным выпрямленными цепями, а второй  $T_{\text{пл}''}$  – к кристаллитам из складчатых цепей. В работе [7] высказано то же предположение, только  $T_{\text{пл}'}$  относят к складчатым, а  $T_{\text{пл}''}$  – к кристаллитам с выпрямленными цепями.

В работах [4, 6] было указано, что множественность пиков как явление не связано с исходной структурой полимера, а объясняется процессами реорганизации, происходящими в калориметре. Во время нагревания в ДСК протекают два конкурирующих процесса – рекристаллизация и плавление. Иногда они взаимно компенсируются и никаких отклонений от базисной линии не наблюдается. В других случаях (как, например, показано на рис. 1), наблюдается небольшой пик плавления, обусловленный в основном структурой, существующей до помещения образца в калориметр. Во время нагревания в приборе эти кристаллиты плавятся и снова происходит кристаллизация, в результате чего наблюдается высокотемпературный пик плавления  $T_{\text{пл}''}$ , площадь и положение которого не зависят от температуры предварительного отжига  $T_{\text{от}}$ . Все это свидетельствует о том, что высокотемпературный пик плавления, а в равной степени и кристалличность, вычисляемая на его основе, не имеют ничего общего с исходной (существовавшей в образце до внесения в ДСК) структурой полимера (это было показано раньше [3, 4, 6]).

Хорошо иллюстрируют протекающие в калориметре реорганизационные процессы эксперименты со спицами (химическим способом [8, 9]) линейными ПА

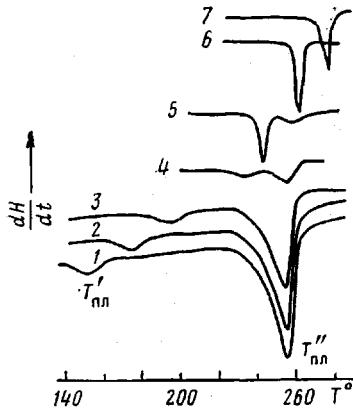


Рис. 1

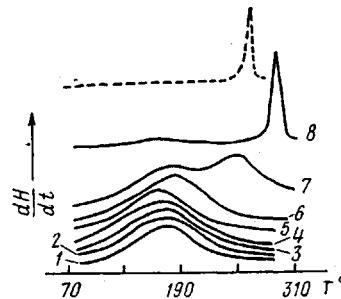


Рис. 2

Рис. 1. ДСК-термограммы изотропных образцов из ПЭТФ, отожженного в вакууме при температурах 140 (1), 160 (2), 180 (3), 200 (4), 220 (5), 240 (6) и 260° (7) [3]

Рис. 2. ДСК-термограммы изотропного ПА-66, подвергнутого химическому сшиванию после отжига (в течение 6 ч) при 25 (1), и 60 (2), 80 (3), 100 (4), 120 (5), 140 (6), 160 (7) и 225° (8). Штриховая линия – термограмма изотропного неспицкого ПА-66, отожженного в течение 6 ч при 100° [11]

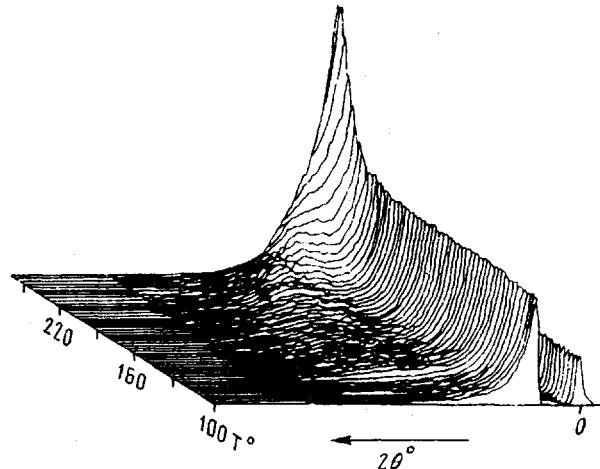


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния (синхротронное излучение) аморфного ПЭТФ ( $M=2.1 \cdot 10^4$ ) при разных температурах (скорость нагревания 9 К/мин) [14]

[10–12]. Использованием селективного сшивания (лишь цепей в аморфных областях) путем образования СН<sub>2</sub>-связей метоксиметилированием [8, 9] можно существенно подавить или исключить реорганизационные процессы во время сканирования в калориметре.

На рис. 2 показаны термограммы изотропного ПА-66, который до химического сшивания был подвергнут отжигу. Видно, что пик плавления для образцов, отожженных при температуре  $\leq 120^\circ$ , не изменяется по форме, величине и расположению ( $T_{пл} \approx 170\text{--}180^\circ$ ). Совершенно иная форма пика плавления наблюдается для образца, отожженного при тех же температурах ( $100^\circ$ ), но не подвергнутого сшиванию: появляется очень острый пик, и его максимум соответствует  $T_{пл} \sim 260\text{--}270^\circ$ , т. е. на  $100^\circ$  выше, чем для образцов с той же термической предысторией (с той же кристалличностью и характером кристаллитов), но подвергнутых химическому сшиванию (рис. 2). Сравнение кривых ДСК на рис. 2 показывает, что во время нагревания в калориметре действительно происходят изменения, приводящие к формированию структуры, которая имеет мало общего с исходной структурой полимера. Иными словами, информация, получаемая в конечном счете (температура плавления, теплота плавления, форма пика и др.), зачастую не соответствует структуре, которую имел образец до его внесения в калориметр. Лишь подавляя реорганизационные процессы в калориметре (например, селективным сшиванием [8, 9]), можно получить истинную информацию об исходной структуре материала.

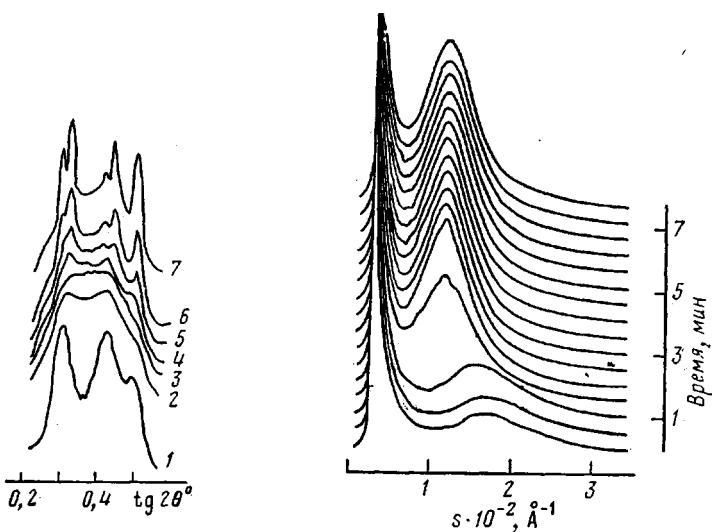


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Кривые широкогоуглового рассеяния (синхротронное излучение) предварительно отожженного при  $120^\circ$  изотропного ПЭТФ, полученные при постоянной температуре ( $250^\circ$ ) в течение 0 (1), 20 (2), 80 (3), 180 (4), 220 (5), 400 (6) и 1800 с (7) [14]

Рис. 5. Кривые малоуглового рассеяния (синхротронное излучение), предварительно отожженного при  $120^\circ$  ориентированного термоэластического полиэфирэфира на основе ПБТФ и ПЭГ, полученные при постоянной температуре ( $160^\circ$ ) в течение времени, указанного на рисунке [15]

Этот подход был использован для определения равновесных температур плавления ряда ПА при помощи уравнения Гиббса – Томсона [10–12]. Кроме того, таким образом была определена и температура полиморфного превращения  $\gamma \rightarrow \alpha$  в ПА-6, а также впервые и равновесная температура плавления низкотемпературной  $\gamma$ -модификации [10].

Самое надежное и наглядное доказательство протекания реорганизационных процессов во время сканирования в ДСК получается методом рентгеновского рассеяния при повышенных температурах с применением синхротронного излучения. Пользуясь тем, что синхротронное излучение в тысячу раз мощнее излучения обычной рентгеновской трубы, так что продолжительность получения спектра составляет ~20 с, оказывается возможным следить за структурными изменениями образца в реальном времени [13].

На рис. 3 показаны кривые малоуглового рентгеновского рассеивания аморфного ПЭТФ при разных температурах (в условиях непрерывного повышения температуры со скоростью 9 К/мин). Видно, что до температур  $\sim 100$ – $120^\circ$  образец остается аморфным, после чего начинается кристаллизация, которая по мере повышения температуры становится все более интенсивной. Об этом свидетельствует появление малоуглового рефлекса и нарастание общей интенсивности рассеяния. Учитывая весьма важное в данном случае обстоятельство, а именно, что нагревание происходит с той же скоростью, которую чаще всего применяют в микрокалориметрии (10 К/мин), можно представить, что то же самое происходит в калориметре. Следовательно, последними плавятся (рис. 1) кристаллиты, возникшие во время нагревания (рис. 3) и вообще не существовавшие в образце до его внесения в прибор.

Аналогичная картина наблюдается и при исследовании полимера с низкой степенью кристалличности (например, предварительно отожженного при невысоких температурах). Поведение такого полимера выше температуры отжига можно видеть на рис. 4, где показаны кривые широкогоуглового рентгеновского рассеивания при различных температурах (во время нагревания). Хорошо видно, что структура, созданная во время отжига (при  $120^\circ$ ), исчезает (кристаллиты плавятся), и возникает новая структура, соответствующая более высоким температурам кристаллизации и не имеющая ничего общего с исходной структурой. Тот же вывод можно сделать и на основании кривых малоуглового рассеяния, полученных в аналогичных условиях для другого полимера – полиэфирэфира на основе полибутилентерефталата (ПБТФ) и полиэтиленоксидгликоля (ПЭГ) (рис. 5). Отчетливо наблюдается реорганизация исходной структуры (которая сохраняется лишь в течение 1 мин с момента внесения образца в измерительную ячейку прибора при  $160^\circ$ ) и создание новой структуры во время нагревания.

Возникает справедливый вопрос: что мы определяем, измеряя степень кристалличности низкокристаллического (тем более аморфизованного) образца? Сопостав-

ляя кривые рентгеновского рассеяния (полученные с помощью синхротронного излучения) (рис. 4) с ДСК-термограммами (рис. 1), можно заключить, что только низкотемпературный пик  $T_{пл}'$  отвечает структуре, существовавшей в полимере до его внесения в прибор.

Следующий важный вывод из этого сравнения состоит в том, что второй пик плавления  $T_{пл}''$  (рис. 1) связан со структурами, возникающими во время нагревания в приборе. Поэтому информация, извлекаемая из анализа этого пика, не связана с исходной структурой полимера. Наконец, нужно отметить, что указанные артефакты оказываются тем сильнее, чем ниже температура предварительной кристаллизации (отжига) полимера, т. е. чем ниже степень кристалличности и совершенства кристаллитов.

Исходя из изложенного выше можно заключить, что метод ДСК, несмотря на его привлекательность, нужно применять с должной осторожностью. Как видно, в ряде случаев он вообще неприменим для определения степени кристалличности [3], хотя это часто делается.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fakirov C.* // Методы термического анализа. София, 1989.
2. *Уендландт У.* // Термические методы анализа. М., 1978.
3. *Faktrov S., Fischer E. W., Hoffmann R., Schmidt C. F.* // Polymer. 1977. V. 18. № 11. P. 1121.
4. *Illers K. H., Heberkorn H.* // Makromolek. Chem. 1972. B. 142. S. 327.
5. *Bell J. P., Dumbleton J. H.* // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 6. P. 1033.
6. *Holdsworth P. J., Turner-Jones A.* // Polymer. 1971. V. 12. № 3. P. 195.
7. *Roberts R. C.* // Polymer. 1969. V. 10. № 2. P. 117.
8. *Arakawa T., Nagatoshi F., Arai N.* // J. Polymer Sci. B. 1968. V. 6. № 7. P. 513.
9. *Arakawa T., Nagatoshi F., Arai N.* // J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. № 9. P. 1461.
10. *Fakirov S., Avramova N.* // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1982. V. 20. P. 635.
11. *Avramova N., Fakirov S.* // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 1. P. 19.
12. *Fakirov S., Avramova N., Tidick P., Zachmann H. G.* // Polymer Commun. 1985. V. 26. № 1. P. 26.
13. Синхротронное излучение/Под ред. Кунц К. М., 1981.
14. *Gehrke R.* // Dissertation. Universität Hamburg. 1985.
15. *Апостолов А. А., Факиров С.* // Сборник материалов III Национального симпозиума по рентгенодифракционным методам. Варна, 1987.

Софийский университет  
им. Клиmenta Охридского,  
София, Болгария

Поступила в редакцию  
28.02.89

S. Kh. Fakirov

#### ON REORGANIZATIONAL PROCESSES IN A MICROCALORIMETER (HOW VALID IS THE DSC METHOD?)

##### Summary

It has been shown by selective chemical crosslinking (only in amorphous regions) and synchronous irradiation for wide- and small-angle scattering that multiple melting in DSC is related with reorganizational processes (melting and crystallization) in a microcalorimeter. Thermograms of low-crystalline or completely amorphicized polymers are concluded to be interpreted with care.