

УДК 541.64.532.78

ТЕРМОГРАДИЕНТНЫЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

© 1996 г. А. В. Савицкий, И. А. Горшкова, Г. Н. Андреева

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 12.04.95 г.

Разработан прибор ДТА, в котором изменение температуры образца достигается за счет перемещения камеры с образцом и эталоном в трубке с заранее установленным по ее длине градиентом температуры. Прибор позволяет регистрировать тепловые эффекты при охлаждении вплоть до -170°C и осуществлять быстрое охлаждение образца со скоростью понижения температуры до 200 град/с, независимо от предшествующих операций – нагревания, изотермической экспозиции или охлаждения. Показана возможность разделения перекрывающихся пиков кристаллизации и плавления на примере систем поликапроамид- ϵ -капролактам и полиэтилен-декалин. Выявлено изменение пиков плавления и кристаллизации для жидкокристаллического термотропного полизэфира в зависимости от термической предыстории образца и для полиэтилентерефталата в зависимости от предварительного образования зародышей кристаллизации.

Методы термического анализа широко применяются при изучении полимеров [1–8]. Помимо серийных приборов ДТА и ДСК описаны многочисленные конструкции, разработанные для решения конкретных задач [9, 10]. Высокая тепловая инерционность, обусловленная массивными деталями нагревателей и во многих случаях держателей образцов, создает трудности для работы при низких температурах и регистрации тепловых эффектов при охлаждении. Нами разработан прибор ДТА, отличающийся от известных аналогов способом нагревания рабочей зоны – перемещением образцов в заранее установленном градиентном поле температур [11]. В соответствии с используемым способом изменения температуры ячейки метод назван термоградиентным ДТА (ТДТА).

Схема основной части прибора приведена на рис. 1. Заданный линейный градиент температуры устанавливается в трубе 1. Верхняя часть ее нагревается электропечью 2, нижняя – опускается в сосуд Дьюара 3 с жидким азотом. Линейность градиента устанавливается подбором теплоизоляторов и градиента печи.

Рабочая и контрольная термопары 4 с держателями для образцов смонтированы на тонкой трубке-держателе 5. Изменение температуры рабочей зоны задается перемещением трубы 5 в трубе 1. Для уменьшения неконтролируемых изменений температуры около термопар рабочая зона заключена в тонкостенную камеру 6, открытую с нижней стороны.

Размеры кювет и способы их крепления варьируются в зависимости от массы исследуемого ве-

щества. Для навесок 1–3 мг используются кюветы массой 3 мг, для образцов больших масс (десятки мг) – кюветы массой около 30 мг.

Размеры установки: диаметр градиентной трубы 30 мм, длина 300 мм, общая высота прибора 1 м. Расход жидкого азота 1–2 л на 8 ч работы.

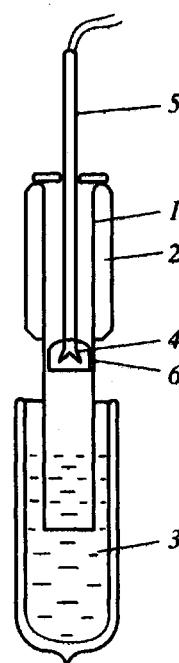


Рис. 1. Схема установки термоградиентного ДТА: 1 – термоградиентная трубка, 2 – электронагреватель, 3 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 4 – термопары, 5 – держатель, 6 – камера.

Скорость нагревания и охлаждения задается скоростью перемещения камеры с образцами внутри трубы. Благодаря малой теплоемкости рабочей зоны возможно реализовать различные скорости нагревания и охлаждения – от 1 до 50 град/мин. При этом отличие температуры образца от температуры стенок трубы и при нагревании, и при охлаждении сравнительно невелико (при больших скоростях не более 20°C) и не влияет на линейность скорости изменения температуры.

Установка позволяет регистрировать кривые ДТА в интервале -180 ... +600°C при нагревании. При охлаждении со скоростью более 15 град/мин из-за температурного запаздывания минимальная температура, при которой возможны измерения тепловых эффектов, составляет -170°C.

Наиболее существенным преимуществом прибора ТДТА является возможность быстрого охлаждения (закалки) образцов при опускании камеры в жидкий азот с любой температурой независимо от предшествующих операций – нагревания, охлаждения или изотермической экспозиции. Такая процедура позволяет зафиксировать состояние образца, а последующая регистрация термограммы при нагревании – проанализировать зафиксированную структуру. Подобный прием особенно полезен при интерпретации сложных термограмм с плохо разрешенными близко расположенными пиками.

Для записи термограмм исследуемое вещество (твердое или жидкое) помещается в кювету, в другую кювету (контрольную) помещается окись алюминия в таком количестве, чтобы теплоемкость кювет было одинакова. Обе кюветы закрепляются в камере, трубка-держатель опускается в градиентную трубу до погружения кювет в жидкий азот, затем включается двигатель подъемника держателя и производится регистрация разности температур рабочей и контрольной термопар как функции температуры рабочей термопары. Для количественного определения тепловых эффектов снимаются кривые ДТА эталонных веществ в выбранных кюветах.

Установка позволяет записывать кривую изменения температуры образца при закалке (кривая закалки). Если скорость охлаждения недостаточна для фиксации структуры (например, при охлаждении воды, металлов), то на кривой закалки записывается ступенька, типичная для кристаллизации вещества с выделением тепла. По наклону кривой определяется скорость охлаждения образца.

Скорость охлаждения образцов при закалке зависит от массы ячейки и ее геометрии. В нашем случае термопары (0.2 мм) без кювет при опускании в жидкий азот охлаждаются со скоростью 400 град/с, образец в кювете общей массой 4 мг охлаждается

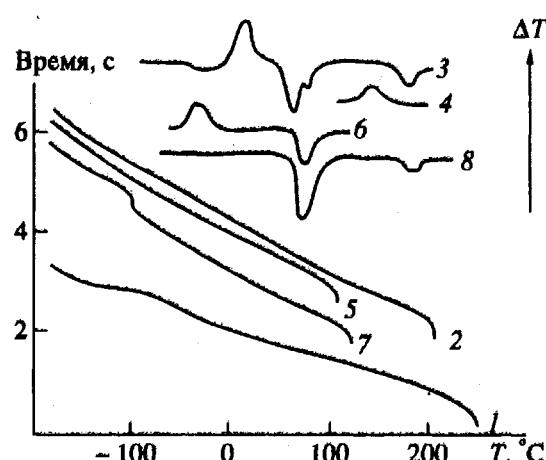


Рис. 2. Кривые закалки ПЭНП (1) и 30%-ного раствора ПКА в КЛ (2, 5, 7), а также термограммы нагревания (3, 6, 8) и охлаждения (4) раствора ПКА.

со скоростью до 200 град/с, при общей массе 80 мг скорость охлаждения 70 град/с.

На рис. 2 приведены кривые закалки ПЭНП и 30%-ного раствора поликапроамида (ПКА) в ε-капролактаме (КЛ). На кривой для ПЭНП, нагретого до 250°C и охлаждаемого со скоростью 180 град/с (кривая 1), виден перегиб при -70°C, свидетельствующий о кристаллизации ПЭ. На кривой 2 для раствора ПКА в КЛ, нагретого до 203°C, перегибов нет, система закаляется без кристаллизации компонентов. При последующем нагревании (кривая 3) проявляются ступенька стеклования при -43°C, широкий экзо-пик с максимумом при 7°C, по-видимому, обусловленный кристаллизацией КЛ, связанного с ПКА, эндо-пик, который, как будет показано далее, можно приписать плавлению КЛ, сопровождающемуся кристаллизацией отделяющегося ПКА (это ведет к появлению ступеньки на высокотемпературном плече пика) и эндо-пик при 177°C, связанный с плавлением ПКА. При последующем охлаждении (кривая 4) происходит кристаллизация ПКА, в результате которой наблюдается экзо-пик с максимумом при 134°C.

На кривой закалки для системы, в которой произошло выделение ПКА (кривая 5), нет никаких особенностей, и это позволяет считать, что система закаляется без кристаллизации. Действительно, на термограмме нагревания (кривая 6) образца, охлажденного таким образом сначала медленно, чтобы произошла кристаллизация ПКА, а затем быстро, чтобы КЛ закалился, проявляется экзо-пик при -43°C, который можно приписать кристаллизации "свободного" КЛ, и эндо-пик при 70°C, обусловленный его плавлением. При закалке этого образца (кривая 7) наблюдается ступенька при -96°C, свидетельствующая о кристаллиза-

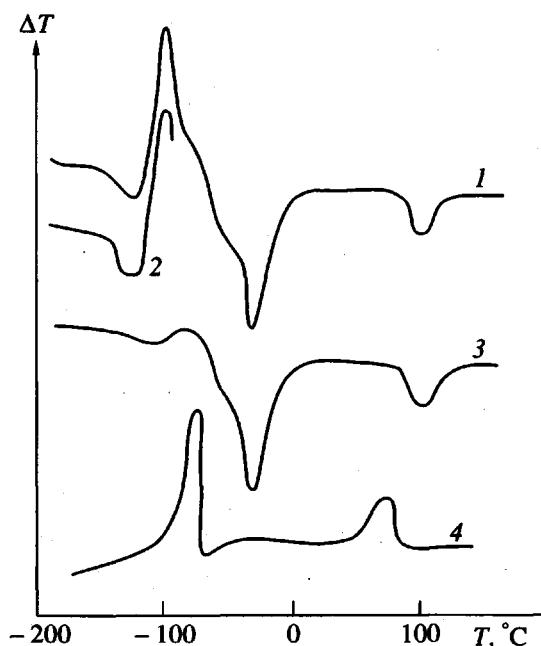


Рис. 3. Кривые термоградиентного ДТА для 2.5%-ного раствора ПЭ в декалине при нагревании (1–3) и охлаждении (4).

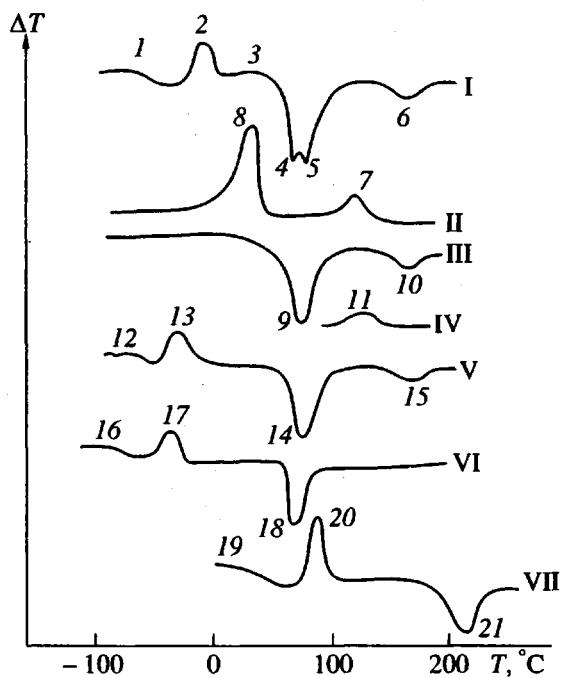


Рис. 4. Кривые термоградиентного ДТА для 10%-ного раствора ПКА в КЛ (I–V), КЛ (VI) и ПКА (VII) при нагревании закаленных образцов (I, III, V–VII) и при охлаждении (II и IV). Пояснения в тексте.

ции КЛ, которая стала возможной, по-видимому, из-за того, что КЛ оказался в "свободном" состоянии. После кристаллизации ПКА при охлаждении КЛ все еще был связан с ПКА – на кривой 5

нет особенностей, характерных для кристаллизации, а после кристаллизации и плавления КЛ за-кристаллизовался при закалке. Чистый КЛ при закалке частично кристаллизуется – при нагревании закаленного образца проявляется ступенька стеклования и пик кристаллизации, заметно меньший по величине пика последующего плавления. При нагревании образца после закалки (кривая 7) наблюдаются только два эндо-пика при 70 и 177°C, обусловленные соответственно плавлением КЛ и ПКА (кривая 8). Таким образом, метод термоградиентного ДТА позволяет выявить особенности состояния компонентов в системе в зависимости от термической предыстории образца.

На рис. 3 приведен пример разделения двойного пика низкотемпературной кристаллизации декалина в закаленном растворе 2.5% ПЭ в декалине. Масса образца 50 мг, скорость охлаждения от 120°C до жидкого азота 70 град/с. Скорость нагревания и охлаждения при записи термограмм составляет 16 град/с. На кривой ДТА при нагревании закаленного раствора (кривая 1) проявляется стеклование системы – характерная ступенька при -140°C, при -120°C начинается кристаллизация декалина – экзотермический пик при -100°C. Затем кристаллы декалина плавятся – эндотермический пик при -35°C. При дальнейшем нагревании проявляется эндотермический пик плавления–растворения ПЭ. На кривой ДТА при нагревании не обнаруживается пик кристаллизации ПЭ, что свидетельствует о его кристаллизации при закалке системы. Вероятно, скорость кристаллизации ПЭ настолько велика, что скорость охлаждения системы недостаточна для закалки ПЭ.

На пиках кристаллизации и плавления декалина заметны перегибы, что позволяет предположить наложение близко расположенных пиков *цис*- и *транс*-изомеров. Для разделения пиков кристаллизации проведен опыт с промежуточной закалкой: закаленный образец нагревается до температуры кристаллизации *цис*-формы при -100°C (кривая 2), после чего закаляется в жидкий азот и вновь нагревается (кривая 3). На кривой ДТА для такого образца проявляется только небольшой пик кристаллизации при -83°C, за который, видимо, отвечает кристаллизация *транс*-формы декалина. При охлаждении раствора от 120°C (кривая 4) регистрируются пики кристаллизации ПЭ при 75°C и декалина при -78°C.

На рис. 4 приведены термограммы 10%-ного раствора ПКА в КЛ. При нагревании образца, закаленного от 175°C погружением в жидкий азот (кривая I, скорость охлаждения 70 град/с), проявляется ступенька стеклования 1, два экзо-пика 2 и 3 и два эндо-пика: двойной 4, 5 и 6. При медленном охлаждении заметны два экзо-пика 7 и 8

(кривая II). При нагревании медленно охлажденного образца (кривая III) проявляются два эндо-пика 9 и 10. Если образец медленно охладить до 100°C (кривая IV), чтобы произошла кристаллизация ПКА (пик 11), а затем закалить, то при последующем нагревании (кривая V) количество пиков уменьшается по сравнению с кривой для образца, закаленного от 175°C (кривая I). Сопоставление с кривыми термоградиентного ДТА для нагревания КЛ и ПКА, закаленных от 250°C (кривые VI и VII), на которых видны экзо-пик 17 кристаллизации КЛ и эндо-пик 18, обусловленный его плавлением, экзо-пик 20 кристаллизации ПКА и эндо-пик 21 его плавления, позволяет приписать особенности кривых I–VIII следующим переходам: 1, 12, 16, 19 – расстекловывание системы; 2, 13, 17 – кристаллизация КЛ; 4, 9, 14, 18 – плавление КЛ; 6, 10, 15 – плавление – растворение ПКА; 7 (то же 11) и 8 – экзо-пики высокотемпературной кристаллизации фаз, обогащенных ПКА и КЛ соответственно; 3 – низкотемпературная кристаллизация фазы, обогащенной ПКА. Таким образом, двойной пик 4, 5 на кривой I представляет собой экзо-пик кристаллизации ПКА на фоне эндо-пика плавления КЛ.

Малая тепловая инерционность прибора позволяет осуществлять продолжительную изотермическую экспозицию практически в любой заданной точке фазового перехода в полимере непосредственно в ячейке прибора.

На рис. 5 приведена часть кривой ДТА, полученной при нагреве образца поли-*n*-фенилфенилтерефталата (ФФТ), закаленного от температуры 380°C (мезофаза) до температуры жидкого азота (кривая I). Видны пики кристаллизации при 295°C и плавления при 330°C (скорость нагревания 16 град/мин). При последующих нагреваниях такие же закаленные образцы выдерживались в течение заданного времени при выбранных температурах, после чего производилась закалка и регистрировалась кривая ДТА при нагревании. Экзотермический пик на термограмме нагревания закаленного ФФТ (кривая I) означает, что кристаллизация при нагревании ФФТ начинается при 275°C. Прогревание при этой температуре приводит к появлению при 322°C эндо-пика, интенсивность которого возрастает по мере увеличения длительности прогревания. После 4 ч прогревания остается один пик при 333°C (кривая 3). Увеличившиеся по сравнению с кривой I площадь и крутизна низкотемпературной части пика позволяют предположить, что по мере прогревания возрастает степень кристалличности и совершенствуются кристаллиты. Отжиг при температурах более высоких, но не превышающих температуру начала перехода в мезофазу T_m , позволяет повысить ее до 358°C (кривая 5). Следует подчеркнуть, что образование столь высокоорганизованных кристаллитов возможно только при по-

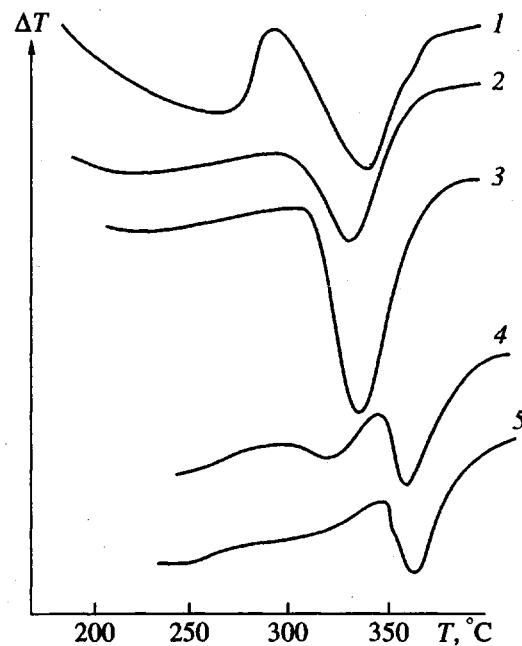


Рис. 5. Кривые термоградиентного ДТА для ФФТ, закаленного в жидком азоте после 380°C (1), прогретого при 275°C в течение 5 мин (2), 4 ч (3), 35 мин и затем 1.5 ч при 325°C (4), 1 ч и затем по 1 ч при 315, 325, 335°C последовательно (5).

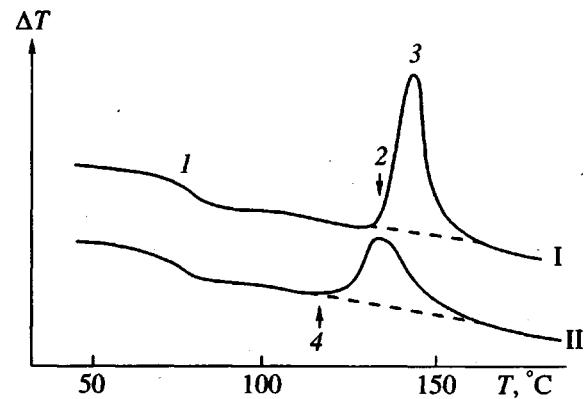


Рис. 6. Кривые термоградиентного ДТА для ПЭТФ, закаленных в жидком азоте после нагревания до 280 (I) и 134°C (II). I – начало расстекловывания; 2, 4 – начало кристаллизации и 3 – максимум экзо-пика.

степенном повышении температуры отжига таким образом, чтобы она оставалась на всех стадиях прогревания ниже T_m . Если на каком-то этапе температура отжига окажется выше T_m , то образец возвращается к своему исходному состоянию.

Возможность быстрого охлаждения образца позволяет надеяться на разделение процессов зародышобразования и кристаллизации на этих зародышах. На рис. 6 приведены кривые кристаллизации закаленных образцов ПЭТФ. Масса об-

разца 1.8 мг, скорость охлаждения 180 град/с, скорость нагревания 16 град/мин. На термограмме нагревания образца, который был закален с 280°C до температуры жидкого азота, видна ступенька расстекловывания при 75°C (точка 1 на кривой I). При 131°C (точка 2) начинается процесс кристаллизации, которому отвечает пик при 143°C (точка 3). Для такого же образца, нагретого до $T^* = 134^\circ\text{C}$ (когда заметной кристаллизации еще не происходит) и после этого вновь закаленного погружением в жидкий азот, температура стеклования не изменилась (кривая II), а температура начала кристаллизации существенно понизилась – до 114°C (точка 4). Максимум пика кристаллизации также сместился в область более низких температур (135°C). Понижение T^* в подобных опытах приводит к уменьшению эффектов смещения пика кристаллизации и при $T^* = 125^\circ\text{C}$ термограмма нагревания идентична кривой I. На основании этих опытов можно сделать вывод, что в интервале 130–134°C в закаленном образце образуются зародыши, на которых происходит кристаллизация. Если зародыши уже образовались, то кристаллизация происходит при более низких температурах.

Таким образом, метод термоградиентного ДТА позволяет изучать особенности процессов неизотермической кристаллизации и плавления разнообразных полимерных систем. На примере ПЭТФ показано, что предварительное образова-

ние зародышей кристаллизации приводит к изменению формы кривой термоградиентного ДТА, снижению температур начала кристаллизации и максимума эндо-пика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
2. Годовский Ю.К. Термофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
3. Sun T., Pereira J., Porter R. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1984. V. 22. № 7. P. 237.
4. Lam R., Geil P. // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1981. V. 20. № 1. P. 717.
5. Hsu S., Geil P. // *J. Macromol. Sci., Phys.* 1986. V. 25. № 4. P. 433.
6. Bershtein V.A., Egorov V.M., Savitsky A.V., Gorshkova I.A. // *Polym. Bull.* 1984. V. 12. № 2. P. 165.
7. Савицкий А.В., Билибин А.Ю., Горшкова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 8. С. 143.
8. Антипов Е.М., Штамм М., Абетц Ф., Фишер Э. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 11. С. 1817.
9. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
10. Murphy C.B. // *Anal. Chem.* 1972. V. 44. № 5. P. 513R.
11. Савицкий А.В., Метелкин В.И., Потапов А.И. А. с. 1346989 СССР // Б. И. 1987. № 39.

Temperature-Gradient Differential Thermal Analysis: A Method for Investigation of Melting and Crystallization of Polymers

A. V. Savitskii, I. A. Gorshkova, and G. N. Andreeva

*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences
ul. Politekhnicheskaya 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

Abstract—A DTA instrument was designed, in which the variation of temperature is achieved by moving a cell with a sample and a standard in a tube with a specified temperature gradient along its length. The instrument makes it possible to measure heat effects in the course of cooling down to -170°C and to achieve fast cooling at a rate up to 200 K/s regardless of thermal history, whether it was heating, isothermal exposure, or cooling. The instrument makes it possible to resolve the overlapping peaks of crystallization and melting in the systems of polycaproamide- ϵ -caprolactam and polyethylene-decalin. The peaks due to melting and crystallization for a thermotropic mesomorphic polyester were found to vary depending on the thermal history of samples; for poly(ethylene terephthalate), these peaks were controlled by preliminary formation of crystallization nuclei.