

УДК 536.63: 678.742

ДОЛГОШЕЙ В.Б.¹, ПОНОМАРЕНКО С.М.¹, СІЧКАР Т.Г.²,
СІКОРА А.³, ШМОРГУН А.В.⁴

¹Київський національний університет будівництва і архітектури

²Київський національний педагогічний університет ім. М.П. Драгоманова

³Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН Чеської республіки

⁴Чернігівський державний педагогічний університет ім. Т.Г.Шевченка

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДИКИ ТЕРМОМОДУЛЬОВАНОЇ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОЇ СКАНУЮЧОЇ КАЛОРИМЕТРІЇ ДО ВИВЧЕННЯ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ У ПОЛІМЕРАХ

На прикладі зразку поліетиленокси-
ду показано застосування методики
температурно модульованої дифере-
нціальної скануючої калориметрії до
вивчення фазових переходів у поліме-
рах. Отримані дані підтвердили існу-
вання в зразку трьох типів кристалів та
підтвердили вплив кінетики плавлення
на характер температурної залежності
комплексної питомої теплоємності та її
складових.

На примере образца полиэтилен-
оксида показано применение методики
температурно модулированной диффе-
ренциальной сканированной калори-
метрии к изучению фазовых переходов
в полимерах. Полученные данные под-
твердили существование в образце
трех типов кристаллов и подтвердили
влияние кинетики плавления на харак-
тер температурной зависимости ком-
плексной удельной теплоемкости и ее
составных.

The differential scanning calorimetry
technique in relation to study phase transi-
tions in polyethylene oxide was applied.
The data obtained it such way confirmed
both an existence of three type of crystals
and influence kinetics on pattern of tem-
perature-dependent complex specific heat
capacity and its components.

c – питома комплексна теплоємність;
 c' – дійсна частина питомої комплексної
теплоємності;
 c'' – уявна частина питомої комплексної
теплоємності;
 i – комплексна одиниця;
 R – тепловий опір між пічкою та зразком;
 T – період модуляції;
 t – час;
 Φ – тепловий потік;
 φ – фазовий кут;
 ω – частота періодичної змінної температури;
НСЛ – ламелярні кристали з нецілими
складками ланцюгів;

ОСЛ – ламелярні кристали з
односкладеними ланцюгами;
ПВЛ – ламелярні кристали з повністю
втягнутими ланцюгами;
ПЕО – поліетиленоксид;
ТМДСК – термомодуляційна диференційна
скануюча калориметрія.

Індекси нижні:

b – базовий;
 p – періодичний;
дин – динамічний;
ст – статичний.

Вступ

Метод температурно модульованої диференці-
альної скануючої калориметрії (ТМДСК- метод)
доцільно використовувати при вивченні кінетики
процесів в полімерах, що протікають в області ре-
лаксаційних та фазових переходів. Оскільки зразок,
що поглинає теплоту, яка втрачається тільки на ко-

ливальні ступені свободи, буде реагувати на зміни
температури миттєво, фази теплового потоку й
швидкості нагрівання збігатимуться, тому теплоєм-
ність буде лише дійсною. Для молекулярних рухів з
великою амплітудою (трансляції, обертання, кон-
формації) час відгуку, тим не менш, досягає або пе-
ревершує період модуляції. При цьому виникає
зсув фаз між тепловим потоком та швидкістю на-

грівання (з'являється уявна частина в комплексній теплоємності. ТМДСК-методом можуть бути проведене вимірювання кінетики цих процесів. Такі вимірювання особливо важливі, коли температура зразка наближається до області фазового переходу, де рухи з великою амплітудою, які є кооперативними, уповільнені. У такий спосіб ТМДСК-метод дає змогу описувати нерівноважні стани і переходи, використовуючи кількісні функції необоротної термодинаміки та кінетики.

Ситуація ускладнюється у випадку дослідження процесів плавлення полімерних кристалів, які характеризуються полікристалічною структурою. В даній роботі представлено результати вивчення плавлення олігомерного поліетиленоксиду (ПЕО-3000), який широко використовується в якості конструкційного матеріалу в медицині для виробництва протезів.

Теоретична частина

Детальний опис ТМДС-методики наведено в праці Дж. Шаве [1]. Тому в нашій роботі подано лише основні поняття та співвідношення. Так, вихідною величиною є тепловий потік Φ , який має дві складові: базовий потік $\Phi_b(t)$, що відповідає тепловому потоку, зумовленому лінійною зміною температури, та періодичний потік $\Phi_p(t)$, який є відгуком на періодичну зміну температури. Тобто:

$$\Phi(t) = \Phi_b(t) + \Phi_p(t). \quad (1)$$

Аналіз теплового потоку $\Phi(t)$ дає можливість, за умови лінійного відгуку досліджуваної системи на періодичну зміну температури, отримати значення комплексної теплоємності та її складових як функції від модульованої частоти:

$$c(\omega) = c'(\omega) - i \cdot c''(\omega). \quad (2)$$

Про те, чи відбуваються в системі залежні від часу кінетичні процеси, можна дізнатися, проаналізувавши питому теплоємність, яка є сумою двох доданків:

$$c(T,t) = c_{ст}(T) + c_{дин}(T,t) \quad (3)$$

та

$$c'(\omega) = c_{ст} + c'_{дин}(\omega), \quad (4, a)$$

$$c''(\omega) = c_{дин}''(\omega), \quad (4, б)$$

де $c_{ст}$ – доданок, зумовлений внеском швидких теплових рухів в кристалічній решітці та $c_{дин}$ – доданок, що описує внесок кінетичних процесів (плавлення, кристалізація, хімічні реакції тощо).

Кут фазового зсуву φ між тепловим потоком Φ та температурою T визначається як:

$$\varphi = \arctg[c''(\omega)/c'(\omega)] = \arctg(-\omega R c), \quad (5)$$

де ω – частота періодичної змінної температури, R – тепловий опір між пічкою та зразком та c – питома теплоємність зразка. Фізичною причиною фазового зсуву є залежність швидкості кристалізації зразка від температури.

Плавлення кристалу в ідеальному випадку характеризується стрибком питомої теплоємності, що має характер δ -функції. Більш детально це питання висвітлене в роботі Дж. Гоне [2], де показано, що калориметр в ТМДСК-режимі працює як низькочастотний фільтр. Результатом такої його роботи є зростання φ та зменшення величини комплексної питомої теплоємності $c(\omega)$ із зростанням частоти модуляції. З рівняння (5) випливає, що в процесах плавлення, при яких значення комплексної питомої теплоємності наближається до нескінченності, кут фазового запізнення φ прямує до $\pi/2$. Слід сказати, що однозначний фізичний зміст комплексної теплоємності на сьогодні важко встановити, варто зазначити що дана величина не є характеристикою зразка, однак встановлено [3], що аналіз поведінки температурної та частотної залежності комплексної теплоємності та фазового зсуву, дозволяє робити висновки про молекулярну рухливість при фазових чи релаксаційних переходах в зразку.

Плавлення полімерних кристалів відбувається з кінцевою швидкістю. В полімерах це часто пов'язано з наявністю кристалів різного ступеня досконалості, які плавляться при різних температурах. В процесі плавлення протікають різні кінетичні процеси, які впливають на значення комплексної питомої теплоємності та її складових. Як показали Дж. Шаве та Е. Бергманн [3], за умови постійної

швидкості плавлення кристалів, можна записати: $c'(\omega) = c_{ст}$, а величина $c''(\omega)$ пропорційна співвідношенню між швидкістю плавлення та частотою температурної модуляції. Для моделі зразка, в якому швидкість плавлення кристалів змінюється з часом, внесок $c'_{дин}(\omega)$ може бути від'ємним. Графічно це проявляється як екзотерма, а її висота спадає зі зростанням частоти модуляції, так як і висота піку втрат для питомої теплоємності $c''(\omega)$.

Експериментальна частина

Досліджуваним полімерним матеріалом був поліетиленоксид (ПЕО) з молекулярною масою 3000. Напівкристалічний зразок має принаймні три основні типи кристалів – ламелярні з повністю витягнутими ланцюгами (ПВЛ), односкладеними ланцюгами (ОСЛ) та ламелями з нецілими складками ланцюгів (НСЛ). Температури плавлення окремих типів кристалів є різними, а співвідношення тих чи інших кристалів залежить від передісторії зразка [4]. Для вимірювання були взяті добре закристалізовані, відрелаксовані зразки (ПЕО-3000), які характеризувалися високим ступенем кристалічності та відсутністю кристалів ПСЛ-типу. До другого типу належали зразки ПЕО-3000, що одразу перед вимірюванням були розплавлені при температурі 80 °С, та охолоджені зі швидкістю 1 °С/хв до температури 30 °С. Отриманий таким чином ПЕО мав кристали НСЛ-типу.

Вимірювання проводились на калориметрі Pyris-1 фірми Perkin-Elmer з лінійною швидкістю нагрівання 1 °С/хв в режимі пілкоподібно модульованої температури з амплітудою температури модуляції 0,2 °С і періодами 30 та 90 с.

На температурних залежностях дійсної складової комплексної питомої теплоємності відрелаксованого ПЕО-3000 в області плавлення можна спостерігати виразний вплив частоти модуляції (рис. 1). Найвищий від'ємний пік при періоді модуляції $T = 90$ с зумовлений фазовим зсувом спричиненим зміною питомої теплоємності при температурі плавлення. При вищій частоті модуляції даний ефект стає менш виразним. Два локальних мінімуми на кривій при $T = 30$ с ймовірно пов'язані з плавленням кристалів ОСЛ- та ПВЛ-типу.

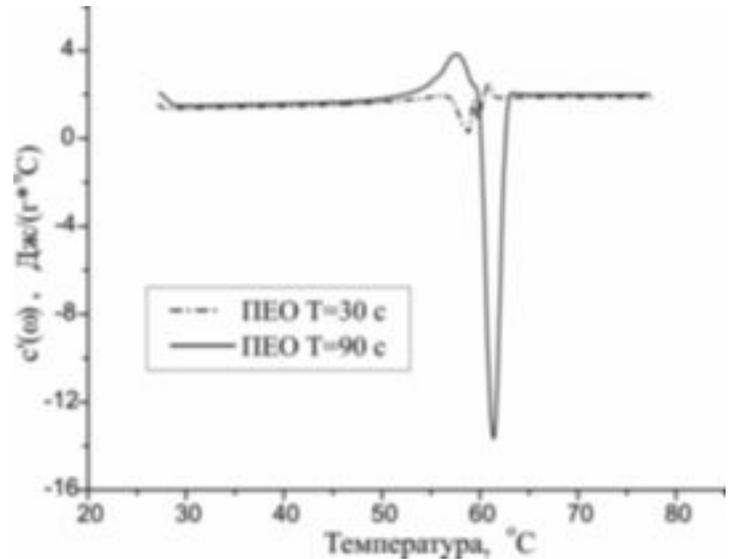


Рис. 1. Температурна залежність $c'(\omega)$ релаксованого ПЕО-3000. Період модуляції $T = 30$ та 90 с.

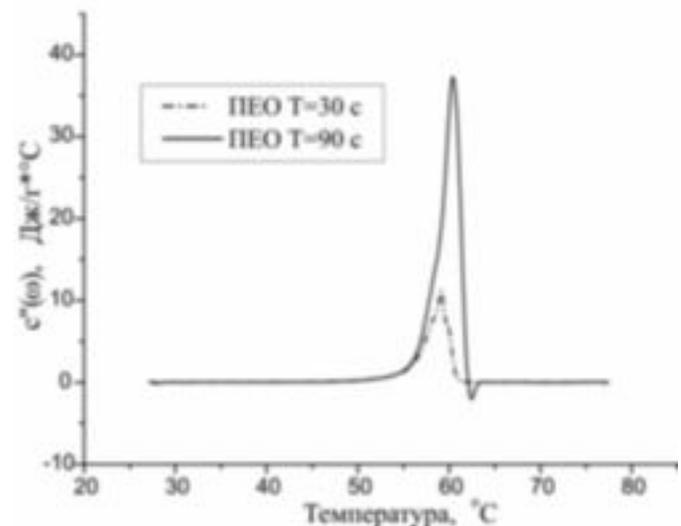


Рис. 2. Температурна залежність $c''(\omega)$ відрелаксованого ПЕО-3000. Період модуляції $T = 30$ та 90 с.

Як видно з рис. 2, відповідальна за втрати комплексна частина питомої теплоємності, також дуже чутлива до частоти модуляції і при її зростанні ($T = 30$ с) висота піку втрат суттєво зменшується.

Фазовий кут ϕ при частоті, що відповідає періоду $T = 30$ с, досягає значення близького до $\pi/2$ (рис. 3), а після плавлення кристалів ПВЛ-типу його величина повертається до нуля. Складна

структура кривої в області піку пояснюється різною швидкістю плавлення кристалів ОСЛ- та ПВЛ-типу та їх різними температурами плавлення. При низькій частоті модуляції ($T = 90$ с) величина кута φ перевищує значення $\pi/2$. В області плавлення графік залежності $\varphi(^{\circ}\text{C})$ втрачає монотонність, починає хаотично осцилювати та після завершення плавлення значення кута φ повертається до нульової величини.

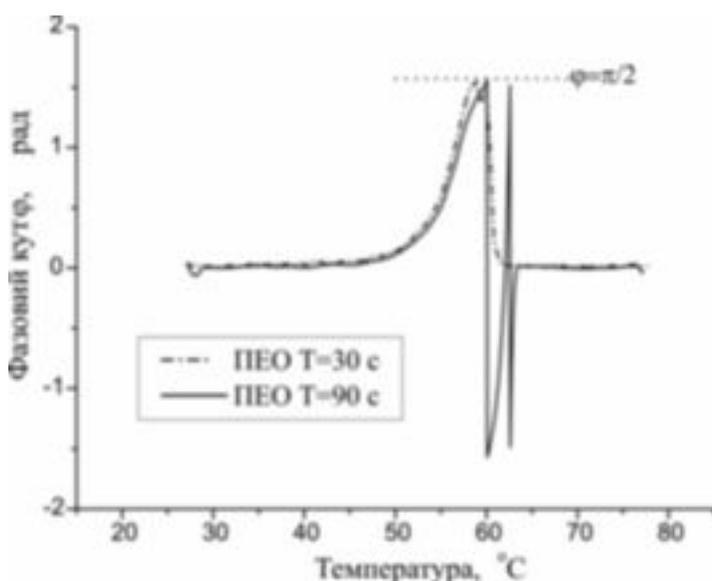


Рис. 3. Температурна залежність фазового кута φ відрелаксованого ПЕО-3000. Період модуляції $T = 30$ та 90 с.

На рис. 4 наведено залежності фазових кутів для релаксованого і переплавленого напівкристалічного ПЕО-3000. Очевидно, що динамічні величини чутливо реагують на різні кінетичні процеси, що протікають в полімері. Переплавлений ПЕО містить в собі велику кількість НСЛ ламелів та має нижчий ступінь кристалічності, в порівнянні з відрелаксованим ПЕО. Завдяки цьому на температурній залежності фазового кута поблизу 50°C з'являється додатковий максимум пов'язаний із плавленням кристалітів з НСЛ ламелями. У відрелаксованому ПЕО таких НСЛ ламелів немає, оскільки в ході релаксації вони трансформувалися на ОСЛ та ПВЛ ламелі.

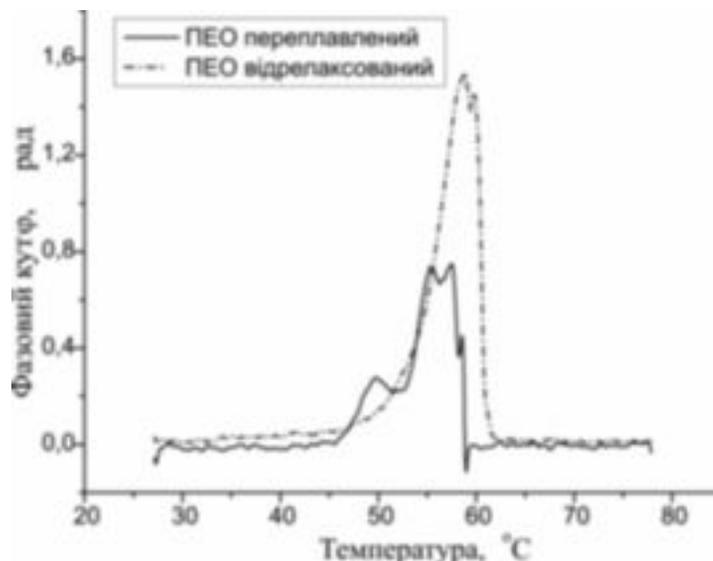


Рис. 4. Температурні залежності фазового кута φ для відрелаксованого та переплавленого ПЕО-3000 при періоді модуляції $T = 30$ с.

Висновок

Дані, отримані з допомогою ТМДСК-методу в області плавлення ПЕО-3000, підтвердили припущення про вплив кінетики плавлення (переходу теплоти між нагрівником та зразком) на характер температурної залежності комплексної питомої теплоємності та її складових. Даний метод здатний відобразити різні кінетичні процеси, що протікають в полімерах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Schawe J.E.K., Hohne G.W.H.. *Thermochimica Acta* 287, 213. – 1996.
2. Hohne G.W.H.. *Thermochimica Acta* 330, 45. – 1999.
3. Schawe J.E.K., Bergmann E.. *Thermochimica Acta* 304/305, 179. – 1997.
4. Baldrian J., Horký M., Sikora A., Amenitsch H., Bernstorff S., Laggner P. *Cocrystalization in PEO/PEO blends // Annual Report 2000, Austrian SAXS Beamline at ELEKTRA.* – 2001. – PP. 74–75.

Отримано 29.07.2009 р.