

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ
ИНЖЕНЕРИИ

На правах рукописи

МЕЛЬНИКОВ АЛЕКСЕЙ ПЕТРОВИЧ

**Исследование процессов структурообразования полимеров методами
нанокалориметрии и синхротронной нанофокусной рентгеновской
дифракции**

01.04.07 - Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Заведующий лабораторией инженерного
материаловедения ФФФХИ МГУ,
к.ф.-м.н. Иванов Дмитрий Анатольевич

Москва – 2017

Оглавление

Список использованных сокращений.....	3
Введение	4
Актуальность темы и степень ее разработанности	4
Теоретическая и практическая значимость	6
Научная новизна	7
Цели и задачи	7
Методы	8
Выносимые на защиту положения.....	9
Достоверность результатов	10
Апробация работы	10
Структура диссертации.....	10
Глава 1 Литературный обзор.	13
1.1 Термодинамика кристаллизации и плавления полимеров.....	13
1.2 Кристаллизация полимеров: реальная микроструктура и модели.....	16
1.3 Модели кристаллизации полимеров из расплавленного состояния	21
1.4 Термодинамика формирования складчатой ламеллярной структуры	24
1.5 Анализ Аврами для описания кинетики кристаллизации в объеме	36
1.6 Сферолитические структуры (сферолиты)	41
Глава 2 Экспериментальная часть. Методы и материалы.....	48
2.1 Основы методов калориметрии.....	48
2.2 Модуляционная калориметрия	54
2.3 Сверхбыстрая калориметрия на чипе (нанокалориметрия)	56
2.4 Совмещение нанокалориметрии с оптической микроскопией	61
2.5 Совмещение нанокалориметрии с нано- и микрофокусной рентгеновской дифракцией.....	65
2.6 Описание исследованных экспериментальных образцов и методики пробоподготовки для проведения измерений.....	72
Глава 3 Исследование фазовых превращений поли(триметилен терефталата) при помощи традиционных методов физико-химического анализа	80
Глава 4 Исследование фазовых превращений поли(триметилен терефталата) при помощи совмещения нанокалориметрии и оптической микроскопии	86
4.1 Калибровка нанокалориметрических сенсоров	85
4.2 Проведение экспериментов по модуляционной калориметрии	92
4.3 Оценка массы исследуемого образца.....	93
4.4 Использование быстрых нагревов для исследования плавления закристаллизованных образцов поли(триметилен терефталата)	94
Глава 5 Исследование фазовых превращений поли(триметилен терефталата) при помощи ex-situ совмещения нанокалориметрии и микрофокусной рентгеновской дифракции	99
Глава 6 Исследование фазовых превращений поли(триметилен терефталата) при помощи in-situ совмещения нанокалориметрии и микрофокусной рентгеновской дифракции	116
Заключение.....	127
Список литературы	129
Приложение А	135
Благодарности.....	136

Список использованных сокращений

АСМ – атомная силовая микроскопия

АЦП – аналогово–цифровой преобразователь

ВАК – высшая аттестационная комиссия

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТА – дифференциальный термический анализ

ЖК – жидкокристаллический

ИПП - изотактический изопропилен

КУ – коэффициент усиления

МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние

НФРД – нанофокусная рентгеновская дифракция

ММ – молекулярная масса

ПК – персональный компьютер

ПО – программное обеспечение

ПТМТФ – поли(триметилен терефталат)

ПТФЭ – политетрафторэтилен

ПЭ – полиэтилен

РСА – рентгеноструктурный анализ

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия

ССМ – сканирующая силовая микроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

УСД – устройство сбора данных

ЧУФ – частично упорядоченные фазы

ШУРР – широкоугловое рентгеновское рассеяние

ESRF – European Synchrotron Radiation Facility (Гренобль, Франция)

SAXS – Small-Angle X-Ray Scattering

WAXS – Wide-Angle X-Ray Scattering

DAQ - Data Acquisition

Введение

Исследование структуры и свойств органических полимерных материалов на сегодняшний день является задачей, актуальной как с прикладной, так и с фундаментальной точек зрения. Полимерные материалы благодаря своим уникальным свойствам применяются повсеместно: в машиностроении, производстве текстильной продукции, медицине, домашнем и сельском хозяйстве, судостроении, авиастроении и т.д. На их основе изготавливают огромное количество материалов, таких как волокна, пленки, покрытия, композитные материалы и др. Так, тонкие полимерные пленки, характеризующиеся высокой стойкостью к действию различных агрессивных сред, хорошей термической устойчивостью, влагонепроницаемостью, простотой нанесения и дешевизной, интенсивно используются в качестве различных защитных покрытий. Композитные полимерные материалы, наполненные неорганическими частицами, широко применяются при производстве катализаторов, газовых и химических сенсоров, разделительных мембран и т.д. Кроме того, за последние десятилетия чрезвычайно актуальным стало развитие частично-кристаллических и жидкокристаллических (ЖК) полимеров для оптики и органической электроники. С точки зрения фундаментальной науки, изучение процессов структурообразования в системах с геометрическими ограничениями, такими, как волокна, тонкие пленки, микроразмерные гранулы и т.д., необходимо для понимания специфических свойств наноструктурированных материалов.

Актуальность темы и степень ее разработанности

В настоящее время благодаря научно-техническому прогрессу мировому ученому сообществу доступен широкий спектр всевозможных методик для проведения научных исследований. Так, на вооружении ученых стоят новейшие приборные комплексы, позволяющие решить большинство современных задач, стоящих перед мировой наукой и исследовать все многообразие материалов и структур. К примеру, для изучения фазовых превращений в полимерных материалах, их термического поведения и, в частности, термостойкости полимеров или при исследовании их поведения при термодеструкции широко используются

такие методы физико-химического анализа, как термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциальный термический анализ (ДТА) и др.

За последние 50 лет применение ДСК стало одним из ключевых при изучении теплофизических параметров новых синтезированных полимеров. Кроме того, термическое поведение полимерных материалов чрезвычайно важно для разработки и оптимизации технологии их производства, поскольку необходимо понимать влияние использованных добавок, включая стабилизаторы, антиоксиданты, пластификаторы и проч., а также зависимости свойств конечного продукта от режимов экструзии или прессования полимера и т.д. Тем не менее, имеется ряд проблем и задач, решение которых невозможно в случае использования таких стандартных экспериментальных методик, как ДСК. Прежде всего это связано с невозможностью применять данную методику при работе с образцами малой массы (менее 0,1 мг), когда количество исследуемого материала жестко ограничено. В качестве примера можно привести разрабатываемые фармацевтические препараты или современные энергоемкие взрывчатые вещества, где увеличение массы материала, участвующего в эксперименте, может приводить к появлению неоправданных экономических рисков или же нежелательно с точки зрения безопасности эксперимента. Кроме того, использование методов ДСК не позволяет реализовывать быстрые скорости нагрева/охлаждения образцов, что также лимитирует область применения данной методики при изучении, к примеру, процессов закалки и изотермической кристаллизации полимеров. Следует уточнить, что современные приборы ДСК обеспечивают возможность работы с образцами массой от 0.1 до примерно 100 мг при максимальной скорости нагрева/охлаждения до 750 °С/мин.

Также следует отметить, что при создании и внедрении новых экспериментальных методик и научного оборудования огромный интерес вызывает возможность обеспечения некоторых дополнительных преимуществ, таких как возможность совмещения с другими методами физико-химического анализа для проведения *in situ* измерений нескольких параметров исследуемых

систем. Стоит отметить, что зачастую именно комбинирование нескольких методик и проведение *in situ* измерений дает не только выигрыш во времени эксперимента, но и предоставляет принципиально новые аналитические возможности, что позволяет понять механизмы сложных происходящих в системе процессов. В особенности возможность проведения таких экспериментов является ключевой при работе с системами со сложной многофазной структурой, характерной для полимерных материалов.

В данной работе описано развитие метода нанокалориметрии и его совмещение с синхротронной нанофокусной рентгеновской дифракцией для исследования сложного фазового поведения наноструктурированных образцов частично-кристаллических полимеров. Сама по себе нанокалориметрия, или сверхбыстрая калориметрия на чипе, впервые была предложена в конце 20 века и получила серьезный толчок в развитии благодаря изобретению сенсоров MEMS-типа. Основные принципы данного метода и краткий обзор истории его развития, а также возможности его применения будут рассмотрены в главе 2. Развитие нанокалориметрии значительно расширило область применения термического анализа, однако еще более актуальным вопросом на сегодняшний день является ее совмещение с другими методами физико-химического анализа для лучшего понимания и объяснения сложных переходов, имеющих место в ходе нагревов и охлаждений образцов полимерных материалов. В связи с этим в настоящей работе предлагается совмещение нанокалориметрии с оптической микроскопией и микро- и нанофокусной синхротронной рентгеновской дифракцией для проведения *in situ* экспериментов по исследованию структуры и теплофизических свойств. В частности, в диссертации будут описаны процессы эволюции микроструктуры в ходе быстрых нагревов некоторых полужесткоцепных полимеров, обладающих феноменом множественного плавления.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость данной работы состоит в объяснении феномена множественного плавления и процессов плавления-рекристаллизации полужесткоцепных полимеров. Данный вопрос обсуждается мировым научным

сообществом уже на протяжении 50 лет и не находит однозначного ответа при использовании стандартных методик физико-химического анализа. В свою очередь, именно на примере данных полимеров показана практическая значимость предлагаемого метода по совмещению нанокалориметрии и синхротронной нанофокусной рентгеновской дифракции для исследования фазового поведения наноструктурированных образцов частично-упорядоченных полимеров и других сложных систем. В работе показано, что предложенный метод дает возможность проведения экспериментов, недоступных ученому сообществу ранее, при этом его использование оправдано с точки зрения уникальности и учета экономической выгоды при функционировании в лабораторных условиях. В ходе проведенной работы были проведены совместные эксперименты с учеными ведущих институтов Российской академии наук и университетов РФ, подтверждающие интерес научного сообщества к развитию данного направления.

Научная новизна

Сам по себе метод нанокалориметрии относительно недавно начал применяться для исследования полимерных материалов и единственным на сегодняшний день коммерчески доступным прибором является Flash DSC Mettler Toledo. Однако, данный прибор обладает рядом недостатков и делает затруднительным совмещение с другими методами физико-химического анализа. Ранее в научной литературе описывалось *ex situ* совмещение нанокалориметрии с методами рентгеновской дифракции для изучения образцов наноструктурированных образцов полимерных материалов, однако в данной работе впервые описано их *in situ* совмещение с высоким температурным и временным разрешением эксперимента. Кроме того, важно отметить выносимое на защиту положение, касающееся рассмотрения и объяснения механизмов плавления-реорганизации, имеющих место в ходе термической обработки большинства частично-кристаллических полужесткоцепных полимеров.

Цели и задачи

В связи со всем вышеперечисленным, целью данной работы является использование методов сверхбыстрой калориметрии на чипе и их совмещение с

другими методами физико-химического анализа для исследования процессов фазовых превращений и объяснения феномена множественного плавления полужесткоцепных полимеров. Для достижения этой цели в работе были поставлены и успешно решены следующие задачи:

- 1) Проведение *in situ* исследования структуры и теплофизических свойств наноструктурированных полимерных материалов при помощи синхронного совмещения методов сверхбыстрой калориметрии на чипе и оптической микроскопии.
- 2) Проведение *in situ* исследования структуры и теплофизических свойств наноструктурированных полимерных материалов при помощи совмещения методов сверхбыстрой калориметрии на чипе и микро- и нанофокусной синхротронной рентгеновской дифракции.
- 3) Объяснение процессов, протекающих при изменении микроструктуры в ходе быстрых нагревов образцов полужесткоцепных полимеров, обладающих феноменом множественного плавления.

Методы

Характерная особенность предлагаемых методов – это возможность проведения экспериментов с использованием образцов, масса которых составляет единицы нанограмм или даже сотни пикограмм, что позволяет исследовать структуру и теплофизические свойства наноструктурированных образцов, недоступных для традиционных методик сканирующей калориметрии. Высокая чувствительность, необходимая для работы с образцами малой массы, достигается благодаря использованию высоких скоростей нагревания/охлаждения (до 10^5K/s) в режиме экспериментов с постоянными скоростями нагрева и охлаждения (DC калориметрия) и в режиме модуляционной калориметрии (AC калориметрия). Кроме того, в использованной экспериментальной установке реализована возможность проведения измерения со скоростями нагрева, характерными как для классической ДСК, так и для AC и для DC калориметрии, а также возможность совмещения предлагаемого метода с синхротронной нанофокусной рентгеновской дифракцией и оптической микроскопией. Последнее стало возможным благодаря

реализации открытого интерфейса используемого Нанокалориметра и его интеграции в нанофокусную линию ID13 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция), а также в оптические микроскопы Carl Zeiss линейки Axioscope. Для сравнения и предварительной характеристики теплофизических параметров исследуемых материалов была использована стандартная методика дифференциальной сканирующей калориметрии.

Выносимые на защиту положения

- Разработан комплексный экспериментальный метод исследования, совмещающий метод нанокалориметрии с нано- и микрофокусной синхротронной рентгеновской дифракцией.

- Доказана актуальность предлагаемого комплексного метода при помощи проведения новых, ранее недоступных ученому сообществу, экспериментов на образцах частично-кристаллических полужесткоцепных полимеров.

- Исследованы процессы структурообразования и плавления полужесткоцепных полимеров на примере типичного ароматического полиэфира, поли(триметилен терефталата).

- Показано, что на термодинамическую стабильность кристаллов полужесткоцепных полимеров в значительной степени может влиять не только их толщина, но также и другие факторы; среди последних, предположительно, одним из важнейших является отрицательное давление на кристалл со стороны соседних аморфных областей, что объясняет феномен множественного плавления полужесткоцепных полимеров.

- Эволюция микроструктуры образцов поли(триметилен терефталата), закристаллизованных при различных условиях, была исследована в ходе in-situ экспериментов при нагревах с различными скоростями (от 1 °C/мин до 180 000 °C/мин). Показано, что не только температура кристаллизации, но и скорость нагрева определяет механизмы плавления образца. Так, для образца, полученного при одних и тех же условиях на разных скоростях нагрева можно наблюдать как процессы рекристаллизации-плавления, так и множественное плавление изотермически сформированных кристаллов.

Достоверность результатов

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается многократно воспроизведенными исходами проведенных экспериментов, а также согласованием измерений и наблюдений, произведенных различными исследовательскими методами.

Апробация работы

По теме диссертации было опубликовано 5 статей в высокорейтинговых рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и 1 монография в виде главы в книге под издательством Springer. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 8 международных и всероссийских научных конференциях, среди которых: X International Conference on X-Ray Investigations of polymer structure (2016, Устрон, Польша), 2-ая Международная научная конференция «Наука будущего» (2016, Казань, Россия), 4th International Soft Matter Conference, (2016, Grenoble, France), XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2016" (2016, Москва, Россия), XXII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2015" (2015, Москва, Россия), Химия элементоорганических соединений и полимеров (2014, Москва, Россия) и др. Полученные результаты неоднократно были отмечены дипломами и другими наградами, а также способствовали подаче 4 патентов РФ.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3-6), заключения, благодарностей и выводов, а также списка цитируемой литературы и приложения.

Литературный обзор (глава 1) включает в себя шесть разделов. В них затрагиваются вопросы по термодинамике кристаллизации и плавления полимеров, описываются основные общепринятые модели кристаллизации и плавления полимеров и более подробно рассматриваются процессы формирования

складчатой ламеллярной микроструктуры и роста сферолитических структур в ходе кристаллизации полимеров.

Экспериментальная часть (глава 2) состоит из шести разделов, содержащих: 1) основы методов калориметрии; 2) описание метода модуляционной калориметрии; 3) описание сверхбыстрой калориметрии на чипе (нанокалориметрии) 4) совмещение нанокалориметрии с различными методами физико-химического анализа; 5) описание экспериментальных образцов. Так как настоящая работа посвящена разработке и применению нового экспериментального метода, данный раздел отражает значительную часть проведенной работы, направленной на решение технической стороны поставленной в работе задачи. Кроме того, для предлагаемого метода были разработаны методики пробоподготовки экспериментальных образцов, что также отражено в главе 2.

Изложение и обсуждение экспериментальных результатов состоит из трех глав. В главе 3 описаны проведенные исследования фазовых превращений поли(триметилен терефталата) при помощи традиционных методов физико-химического анализа, таких как оптическая микроскопия и дифференциально-сканирующая калориметрия. Показано, что для ответа на некоторые вопросы, затрагивающие процессы плавления полужесткоцепных полимеров, необходимо использовать принципиально новые экспериментальные методики. В свою очередь, глава 4 посвящена исследованию фазовых превращений экспериментальных образцов при помощи совмещения нанокалориметрии и оптической микроскопии и включает в себя такие аспекты, как: калибровка нанокалориметрических сенсоров, эксперименты по модуляционной калориметрии, оценка массы образцов, использование сверхбыстрых нагревов образцов и др. Главы 5 и 6 посвящены исследованию фазовых превращений поли(триметилен терефталата) при помощи *ex-situ* и *in-situ* совмещения нанокалориметрии и нано- и микрофокусной рентгеновской дифракции, соответственно. Данные главы посвящены описанию феномена множественного

плавления полужесткоцепных полимеров а также рассмотрению процессов рекристаллизации-плавления при различных экспериментальных условиях.

В конце работы излагается заключение, включая выводы, далее следуют благодарности, список цитируемой литературы и приложение.

Глава 1 Литературный обзор.

В рамках данной работы, разумеется, невозможно полностью охватить всю литературу по кристаллизации полимеров, однако мы попытаемся сконцентрироваться на работах, освещающих самые важные аспекты этой области. В данном разделе будут рассмотрены основы термодинамики кристаллизации полимеров и описаны возможные способы получения частично-кристаллических полимерных структур. Кроме того, будут детально описаны модели структурообразования в процессе кристаллизации полимеров из расплава, так как именно таким методом были получены экспериментальные образцы в данной работе. В конце главы приведены некоторые положения классической модели Авраами, часто используемой для количественного описания кинетики кристаллизации полимеров, а также более подробно рассмотрены сферолитические структуры, образующиеся при кристаллизации большинства длинноцепочечных полимеров.

1.1 Термодинамика кристаллизации и плавления полимеров.

Только из соображений термодинамики можно заключить, что кристалл имеет более низкую величину свободной энергии по сравнению с жидким состоянием (при температуре ниже термодинамической точки плавления T_e^∞) в случае бесконечно длинного кристалла с большой молекулярной массой полимера. На рисунке 1.1 схематически изображено изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) для жидкой и кристаллической фазы в зависимости от температуры. Необходимым (но не достаточным) условием любого самопроизвольного фазового превращения (для изотермических и изобарных процессов) является отрицательная величина ΔG . Образование кристаллической фазы ведет к упорядочению полимерных цепей и понижению свободной энергии системы при температурах ниже T_e^∞ .

Таким образом, процесс формирования кристаллической фазы при температуре ниже равновесной температуры плавления ($T_{\text{пл}}^{\infty}$)¹ будет самопроизвольным, тогда как обратный процесс – плавление – т.е. формирование жидкой фазы, будет самопроизвольным при температуре выше $T_{\text{пл}}^{\infty}$. В свою очередь, в точке плавления находится точка равновесия между жидкой и кристаллической фазами, при которой $\Delta G = 0$ в обоих состояниях полимера.

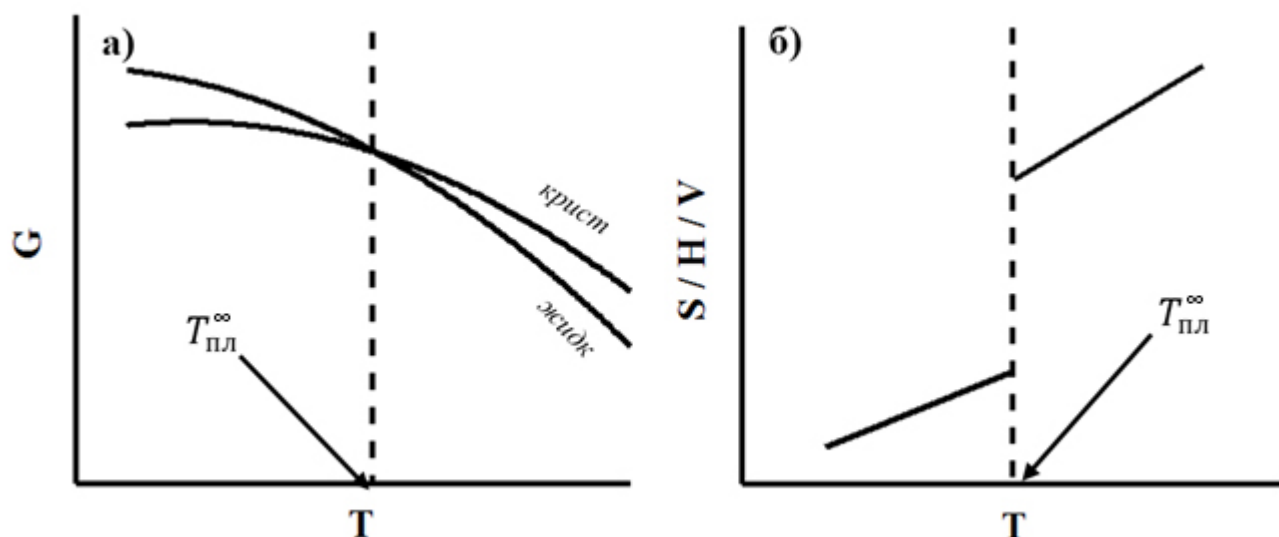


Рисунок 1.1 – Поведение термодинамических функций в окрестности равновесной температуры плавления: а) свободная энергия Гиббса; б) энтропия, энтальпия и объем.

В случае плавления при постоянной температуре $T_{\text{пл}}^{\infty}$:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \text{ и } T = T_{\text{пл}}^{\infty} \quad (1.1)$$

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f} = \frac{H_{\text{ж}} - H_{\text{кр}}}{S_{\text{ж}} - S_{\text{кр}}} \quad (1.2)$$

Таким образом, изменения энтальпии и энтропии будут определять равновесную температуру плавления кристаллов полимера. Видно, что увеличение значения ΔH_f влечет к увеличению $T_{\text{пл}}^{\infty}$, однако стоит отметить, что зачастую доминирующим в определении значения $T_{\text{пл}}^{\infty}$ являются энтропийные эффекты. В

¹ В то время как T_e^{∞} является температурой плавления бесконечно длинных кристаллов полимера с бесконечной молекулярной массой, $T_{\text{пл}}^{\infty}$ представляет собой температуру плавления бесконечно длинных кристаллов полимера с конечной молекулярной массой. В случае $M \rightarrow \infty$, $T_{\text{пл}}^{\infty} \rightarrow T_e^{\infty}$.

таблице 1.1 приведены значения $T_{\text{пл}}^{\infty}$, ΔH_f и ΔS_f для некоторых полимеров для демонстрации зависимостей между ними [1].

Таблица 1.1 – Значения $T_{\text{пл}}$, ΔH_f и ΔS_f для некоторых полимеров [1].

Полимер	$T_{\text{пл}}^{\infty} (\text{°C})$	$\Delta H_f (\text{Дж/моль})$	$\Delta S_f (\text{Дж/К} \cdot \text{моль})$
Полиэтилен	137,5	4,020	9,8
Поли(1,4-цис-изопрен)	28	4,390	14,5
Поли(декаметилен себакат)	80	50,200	142,3
Поли(декаметилен ацетат)	69	41,840	121,3
Поли(декаметилен себакамид)	216	34,700	71,1
Поли(декаметилен ацетамид)	214	36,800	75,3

Как показано в таблице 1.1, у полиамидов при меньшей величине ΔH_f температура $T_{\text{пл}}^{\infty}$ выше в следствие более низкой величины ΔS_f . Данное низкое значение ΔS_f обусловлено низким значением $S_{\text{ж}}$ для амидов в жидком состоянии, что в свою очередь обусловлено наличием водородных связей, а также повышенной жесткостью полимерных цепей.

Запишем изменение энергии Гиббса как

$$dG = VdP - SdT, \quad (1.3)$$

где V и S – объем и энтропия фазы соответственно; после чего возьмем частные производные по P и T , получим:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (1.4)$$

На рисунке 1.1 показано изменение данных величин с ростом температуры в идеализированном случае при равновесной температуре плавления $T_{\text{пл}}^{\infty}$. Первые производные энергии Гиббса показывают образование ступеньки в точке фазового перехода, что свидетельствует о фазовом переходе первого рода. Данные соображения основываются на сильно упрощенной модели (при формировании макроскопических кристаллов) и рассматриваются только с точки зрения

термодинамических ограничений, не беря во внимание кинетические эффекты, форму и размер образовавшихся кристаллов, их истинную природу и морфологию. Однако, как будет показано далее, именно данные факторы могут стать ключевыми при изучении фазовых переходов в полимерах, а вопросы, касающиеся процессов формирования и плавления частично-упорядоченной полимерной структуры, до сих пор активно обсуждаются ученым сообществом.

1.2 Кристаллизация полимеров: реальная микроструктура и модели

Процессы кристаллизации полимеров можно грубо разделить на 3 группы:

- 1) кристаллизация в процессе полимеризации;
- 2) ориентационная кристаллизация;
- 3) кристаллизация из расплава или раствора.

Кристаллизация в процессе полимеризации

В данном случае полимеризация часто сопровождается формированием макроскопических отдельных полимерных монокристаллов [2], что в других условиях является чрезвычайно редким явлением. При таком процессе мономеры, образующие кристалл, могут быть соединены в цепи путем твердофазной полимеризации с сохранением структуры исходных «мономерных» кристаллов. «Обычный» полимерный кристалл, т.е. кристалл конечных размеров, получается в ходе химических реакций на границе фаз жидкость/твердое тело или газ/твердое тело, а не вследствие изменения физического состояния вещества, как в случае типичного процесса кристаллизации [3]. Конечные свойства сформировавшихся кристаллов могут быть очень интересными, к примеру, кристаллы политиазила (рисунок 1.2), полученные данным методом, проводят электрический ток подобно металлам вдоль оси, сонаправленной с направлением ориентации полимерных цепей, а также переходят в сверхпроводящее состояние при значительно низких температурах [4].

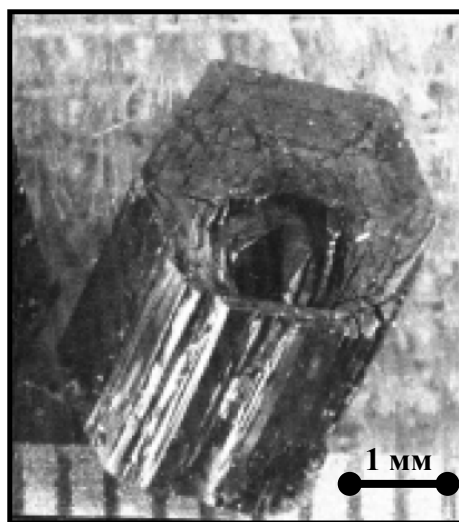


Рисунок 1.2 – Пример макроскопического монокристалла, полученного при кристаллизации в ходе полимеризации политиазила [2].

Механизм данного процесса может представлять собой последовательно протекающие процессы полимеризации и кристаллизации, как показано на рисунке 1.3 (а), а также одновременные процессы полимеризации и кристаллизации (рисунок 1.3 (б)) [4].

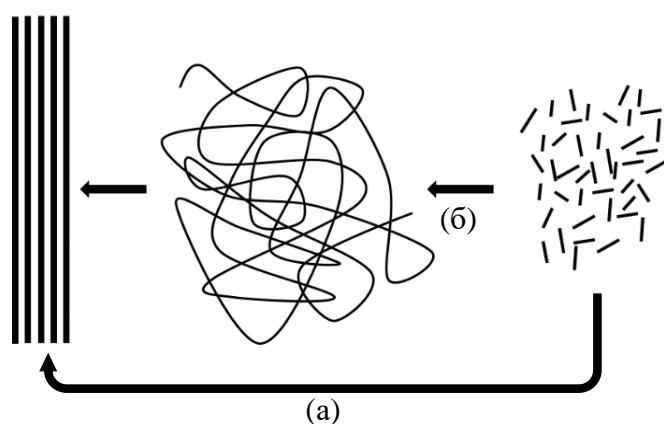


Рисунок 1.3 – Механизмы кристаллизации полимеров: (б) полимеризация с последующей кристаллизацией и (а) кристаллизация в процессе полимеризации.

В первом случае первичные и вторичные связи устанавливаются одновременно, в то время как в другом случае процессы полимеризации и кристаллизации могут быть разделены и поэтому участки незакристаллизованных полимерных сегментов определяют многие важные свойства сформированной структуры [4]. В то время как макромолекулярная кристаллизация имеет место лишь при кристаллизации из расплава или из раствора, кристаллизация в процессе

полимеризации может протекать из фазы мономера, находящегося в газообразном или конденсированном состоянии. Также именно таким образом можно получить кристаллы со складчатой структурой при температуре ниже температуры стеклования (к примеру, для поли-пара-ксилилена на $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже T_g).

Ориентационная кристаллизация

Одной из особенностей полимеров являются их уникальные механические свойства, в частности способность выдерживать большие напряжения или деформации. Как правило, в ходе растяжения полимеров происходит распрямление полимерных цепей из их состояния с наиболее вероятной конформацией и, как следствие, имеет место уменьшение конфигурационной энтропии. Таким образом, при постоянно действующем напряжении переход в кристаллическое состояние будет сопровождаться меньшей затратой энтропии. В свою очередь данное уменьшение энтропии плавления повышает температуру плавления (формула 1.2). Такой эффект хорошо демонстрируют образцы натурального каучука и полиизобутилена: они чрезвычайно долго кристаллизуются при нормальных условиях, однако при растяжении скорость кристаллизации значительно вырастает. Стоит отметить, что процесс ориентационной кристаллизации в полимерах ведет к снижению сокращающей силы, которая возникает в системе в ответ на растяжение. Данный факт может быть объяснен теорией каучукоподобной эластичностью, в соответствии с которой сила, действующая на фиксированные концы цепи, обратно пропорциональна числу статистических элементов цепи и расстоянию между концами цепи. На результирующую сокращающую силу влияют лишь аморфные участки, оставшиеся после включения цепей в кристаллит, размер которых лишь уменьшается в данном случае [5]. Данный процесс может быть описан как растяжение длинных полимерных цепей и формирование фибриллярных кристаллов. Иногда формирование такой волокнистой морфологии сопровождается последующим формированием эпитаксиальных кристаллических слоев на исходных волокнах, что приводит к появлению структуры типа «шиш-кебаб», как показано на рисунке 1.4 [6, 7].

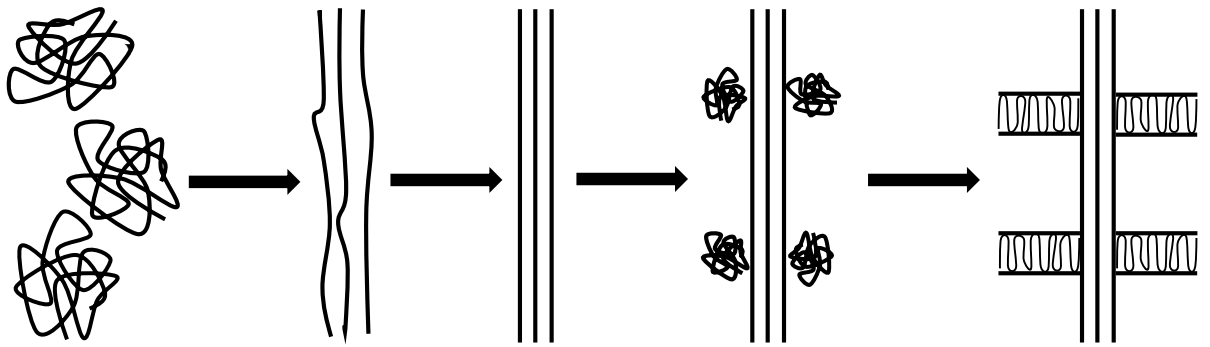


Рисунок 1.4 – Схематическое представление образование морфологии типа «шиш-кебаб» при ориентационной кристаллизации.

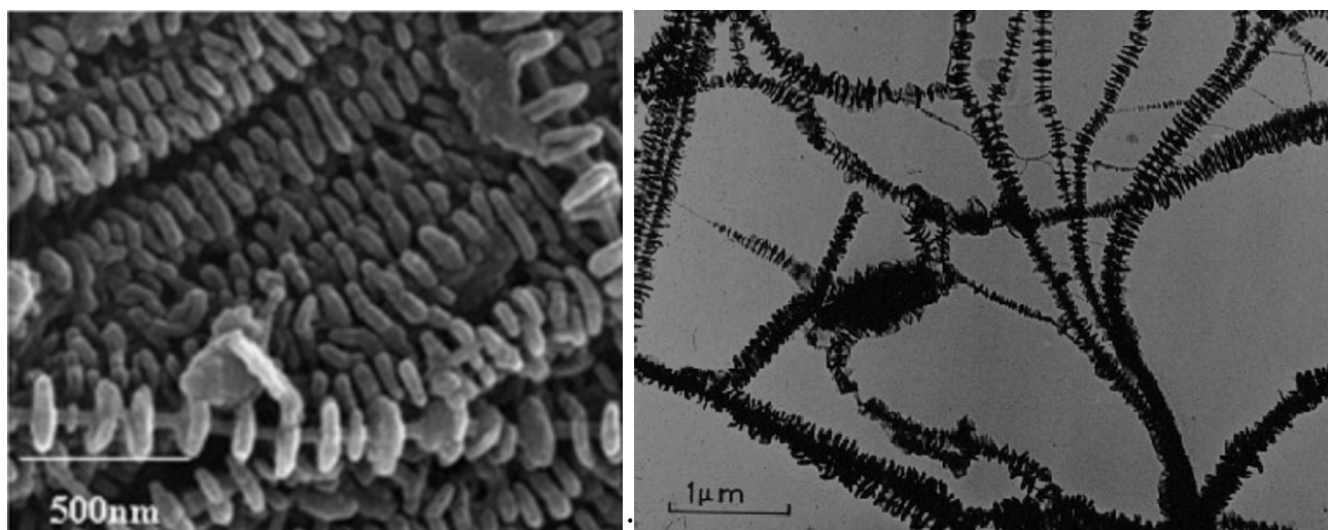


Рисунок 1.5 – Микрофотографии морфологии типа «шиш-кебаб», полученной при кристаллизации полиэтилена [7, 8].

Во многих работах внешние кристаллиты типа «кебаб» описаны как области со складчатой морфологией, незакристаллизованные в ходе ориентации, а начальные волокнистые структуры, «шиши», играют роль центров зародышеобразования (нуклеации) [9, 10, 11]. Интересен тот факт, что в роли центра нуклеации выступает (частично) вытянутые полимерные цепи, и с точки зрения термодинамики существует более предпочтительная форма для кристаллизации в виде вытягивания цепей. Однако, несмотря на это, имеет место именно процесс складывания цепей и формирования складчатой кристаллической структуры. Данный факт является одним из аргументов в пользу кинетических теорий, описывающих модели кристаллизации полимеров с формированием складчатых структур [12]. Ламелярные «кебабы» обычно расположены вдоль

вытянутых цепей на расстоянии от 200 до 1000 Å друг от друга. Некоторые работы свидетельствуют о том, что скорость роста кристаллов в направлении, перпендикулярном оси растяжения, не зависит от степени и скорости растяжения материала [11, 13, 14]. Кроме того, в научной литературе описывалось, что «шиши» состоят из полимерных цепей с большей молекулярной массой, а также, что существует минимальная длина цепи, необходимая для формирования структуры подобного типа [15].

Кристаллизация из расплава или раствора.

Кристаллизация гибких макромолекул с высокой степенью регулярности может протекать при обычных условиях из расплава или раствора, как в случае синтезированных, так и в случае натуральных полимеров. Данный факт, что в полимерах, также, как и в низкомолекулярных веществах, может наблюдаться наличие большого периода и упорядочение в кристаллических областях обсуждается научным сообществом уже около века. Если говорить про традиционные методы анализа частично-кристаллизованных полимеров, кристаллизация из растворов дает больше возможностей для фундаментальных структурных исследований, так как в таком случае можно легко изолировать отдельные кристаллиты. В свою очередь, при изучении образцов полимеров, закристаллизованных из расплава, требуется обращаться к более специфическим методам анализа, о которых будет говориться далее.

Процессы нуклеации, роста, а также кинетика кристаллизации полимеров из расплава представляет интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. За последние несколько десятков лет были предложены несколько моделей кристаллизации, некоторые из которых будут описаны далее. Стоит отметить, что все они до сих пор интенсивно обсуждаются научным сообществом. Можно выделить два типа морфологий, образующихся в ходе такой кристаллизации: мицеллярная модель и ламеллярный тип морфологии [12]. В свою очередь, разные ламеллярные морфологии отличаются между собой характером складчатой структуры, конфигурацией полимерных цепей в ламеллярных пачках, наличием переходных областей между кристаллической и аморфной фазой, и т.д.

1.3 Модели кристаллизации полимеров из расплавленного состояния

Бахромчатая мицеллярная модель

Герман, Генгросс и Абиц впервые описывали данную модель в 1930 г. [16] для объяснения структурообразования желатина, которая далее была расширена Флори [17, 18, 19]. Модель базируется на предположении, что полимерные сегменты выпрямляются и выстраиваются с образованием локальных кристаллических областей, как показано на рисунке 1.6.

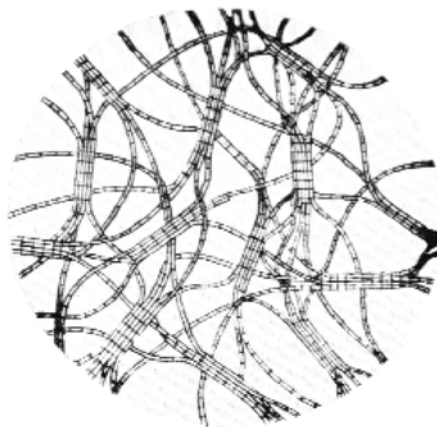


Рисунок 1.6 – Бахромчатая мицеллярная модель Германа и Генгросса кристаллизации полимеров [16].

Данные области могут далее разрастаться в направлениях полимерных цепей путем притягивания к себе прилегающих сегментов полимерных цепей, уже являющихся частью кристаллита. Боковое разрастание данных кристаллических областей также может быть спровоцировано присоединением сегментов соседних полимерных цепей, однако их рост лимитирован наличием зацеплений полимерных цепей в окружающей кристалл аморфной фазе. Данная модель успешно объясняла тот факт, что плотность закристаллизованных полимеров меньше, чем ожидается из соображений плотности их элементарной ячейки, а также, наличие диффузного пика рассеяния в экспериментах по рентгеновскому рассеянию.

Критика общности данной модели началась с появления доказательств образования в процессе кристаллизации структур под названием «сферолиты». Факт возникновения данных сферически симметричных структур не мог быть объяснен при помощи мицеллярной модели кристаллизации [20]. Кроме того, исследования с помощью поляризационной оптической микроскопии показали, что

в большинстве случаев полимерные цепи в сферолитах преимущественно выстраиваются в тангенциальных направлениях. Несмотря на то, что были предприняты попытки объяснения возникновения сферолитов при помощи мицеллярной модели кристаллизации, все они были отвергнуты в пользу модели сложенных цепей в ламеллярной структуре [21].

Ламеллярная модель

На сегодняшний день общепринятым считается, что большинство полимеров кристаллизуются из расплава или из раствора с образованием ламеллярной структуры. Первое доказательство существования данной структуры было приведено в работах Сторкса в 1938 г. [22], в которых описываются результаты электронной дифракции, показывающие, что длина полимерных цепей гораздо больше толщины исследованных пленок, что наталкивает на мысль о сложении полимерных цепей с дальнейшим образованием складчатой упорядоченной структуры. Аналогичные эксперименты были поставлены Шлесингером и Липером в 1953 г., но с использованием рефрактометрии и оптической микроскопии [23]. Однако стоит отметить, что ламеллярная модель кристаллизации начала набирать популярность лишь с 1955 г. после публикации работ по кристаллизации полиэтилена [24, 25, 26]. Схематическое представление ламеллярной кристаллической структуры со сложенными цепями представлено на рисунке 1.7.

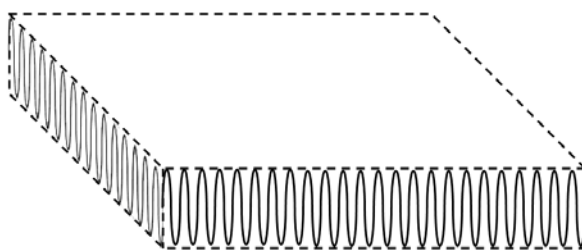


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение ламеллярной структуры с регулярно сложенными цепями.

В общем случае кристаллизация с формированием отдельных монокристаллов наблюдается при кристаллизации полимеров из разбавленных растворов. Однако, в случае кристаллизации из концентрированных растворов или

из расплавленного состояния обнаруживаются более сложные надмолекулярные структуры, такие как дендриты, аксиалиты и сферолиты, которые формируются растущими в радиальных направлениях ламеллярными стеками. Многочисленные экспериментальные наблюдения данных структур привели к тому, что вопрос о механизме упаковки полимерных цепей в кристаллическую ламель стал одним из центральных в полимерной науке. В связи с этим, было предложено несколько моделей складывания полимерных цепей с образованием частично-кристаллической структуры.

Схема модели нерегулярного складывания цепей (так называемая модель коммутатора), впервые предложенной Флори, представлена на рисунке 1.8 [18, 27, 28, 29]. Верхняя и нижняя границы ламели состоят из складок разных размеров, которые и формируют аморфную фазу между кристаллическими ламелями. Кроме того, данные складки могут и вовсе не формироваться, при этом вытянутые участки полимерной цепи будут плотно упакованы в нескольких соседних ламелях, а оставшиеся зацепленные участки будут входить в аморфные области. При этом верхняя и нижняя поверхности ламелей представляют собой диффузную границу – значение их плотности находится между таковым у кристаллической и аморфной фазами.

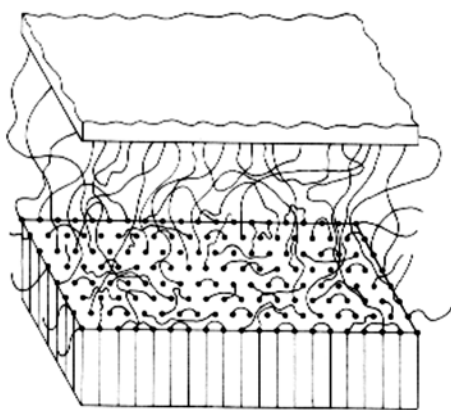


Рисунок 1.8 – Схема нерегулярной модели складывания цепей, показывающая поверхности ламелей и межламеллярный аморфный слой, сформированный складками и нераспрявленными сегментами полимерной цепи.

В свою очередь модель формирования ламелей с регулярным складыванием цепей имеет несколько разновидностей. К примеру, идеализированная модель с

гладкой поверхностью ламелей, представленная на рисунке 1.9, характеризуется четкой границей между кристаллической и аморфной фазами [30].

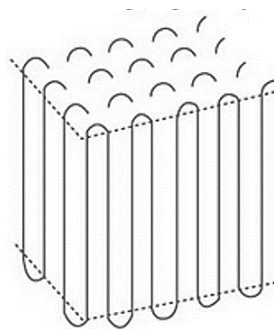


Рисунок 1.9 – Идеализированная модель складывания цепей с образованием гладкой поверхности ламелей.

Модель неровной поверхности ламелей предполагает, что цепи точно также, как и в предыдущем случае, складываются в плоскости роста ламели, но могут происходить незначительные вариации длины сложенного сегмента полимерной цепи (рисунок 1.10). Кроме того, процессы множественной нуклеации и дефекты, образующиеся благодаря концам полимерных цепей, также вносят дополнительную шероховатость границы раздела кристаллической и аморфной фаз [31].

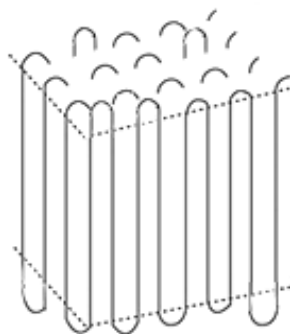


Рисунок 1.10 – Модель складывания цепей с образованием шероховатой поверхности ламелей.

1.4 Термодинамика формирования складчатой ламеллярной структуры

Различные термодинамические теории были предложены для объяснения формирования складчатой структуры с точки зрения минимизации свободной энергии при определенной толщине кристалла. К примеру, Петерлин, Фишер и Рейнхольд разработали аналитические выражения для длины и периода складчатой

структуры полимера, закристаллизованного при определенной температуре [32]. Однако, научным сообществом была широко принята другая теория, разработанная Лауритценом и Хоффманом, делающая акцент на кинетических аспектах процессов кристаллизации полимеров [30].

Как уже было сказано ранее, из общих термодинамических соображений ясно, что полимерные цепи при кристаллизации переходят в состояние с минимальной свободной энергией Гиббса (G). В свою очередь, на рисунке 1.11 представлены температурные зависимости свободной энергии Гиббса для различных фазовых состояний полимера.

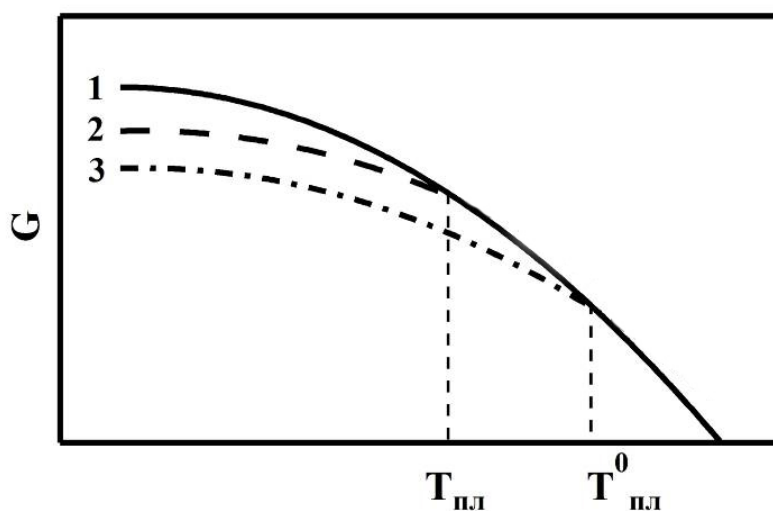


Рисунок 1.11 – Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры для жидкого состояния полимера (1), кристаллического состояния полимера со складчатой структурой (2) и с выпрямленными цепями (3).

Из приведенного выше графика можно заключить, что для полимерных цепей будет более выгодным выпрямиться (3) при охлаждении ниже температуры $T_{пл}^0$, когда свободная энергия такого состояния становится ниже свободной энергии жидкого состояния. Однако, данный общий график не принимает во внимание тот факт, что процессу выпрямления полимерных цепей очень сильно препятствуют зацепления макромолекул. В связи с этим, цепи переходят в состояние, термодинамически более невыгодное (2), однако более вероятное с точки зрения кинетических эффектов. Этот факт можно объяснить графиком, приведенным на

рисунке 1.12, на котором показаны энергетические барьеры при переходе полимера из жидкого состояния в частично-кристаллическое состояние.

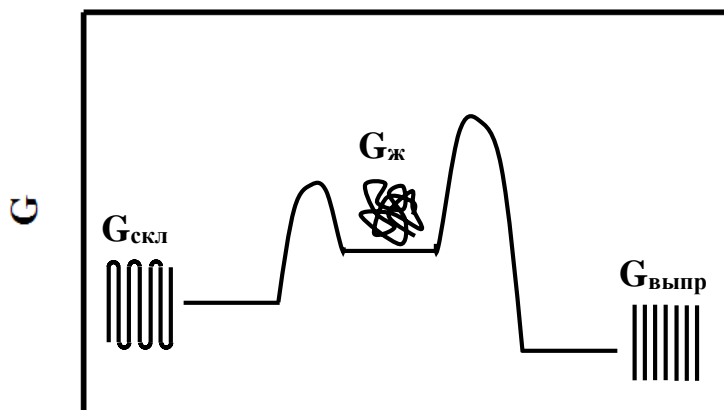


Рисунок 1.12 – Свободная энергия, соответствующая жидкому состоянию полимера ($G_{ж}$), кристаллическому состоянию полимера со складчатой структурой ($G_{скл}$) и с выпрямленными цепями ($G_{выпр}$), а также энергетические барьеры при переходе из одного состояния в другое.

Как видно по рисунку 1.12, энергетический барьер при переходе в состояние с выпрямленными цепями выше, чем при переходе к складчатой структуре. Также, свободная энергия Гиббса в случае складчатой структуры выше, чем в случае состояния с выпрямленными цепями, поэтому данные состояния будут иметь разные температуры плавления, как показано на рисунке 1.11. Данные соображения приводят к тому, что наблюдаемая температура плавления частично-кристаллической структуры полимера будет зависеть от длины складок, упакованных в ламеллярной структуре. Из этого можно заключить, что толщина кристаллических ламелей, полученных при определенной температуре кристаллизации, будут определяться наиболее быстро растущими кристаллами при данной температуре, а не теми, которые являются наиболее термодинамически стабильными.

Исходя из формул (1.1) и (1.2), приведенных выше, можно записать свободную энергию Гиббса как следующую функцию температуры:

$$\Delta G = \frac{\Delta H(T_{пл}^0 - T)}{T_{пл}^0} \quad (1.5)$$

В свою очередь данный фазовый переход будет возможен при переохлаждении, определенном, как

$$\Delta T = (T_{\text{пл}}^0 - T) \quad (1.6)$$

Теория Лауритцена-Хоффмана

Утверждение, что скорость роста кристаллов пропорциональна экспоненте величины обратного переохлаждения ($e^{-1/\Delta T}$) свидетельствует о том, что кристаллизация является процессом, контролируемым нуклеацией (зародышеобразованием). Существует две главных теории, принимающие во внимание кинетику кристаллизации полимеров: «вторичная теория нуклеации», предложенная Лауритценом и Хоффманом, и «энтропийная теория» Сэдлера («теория шероховатой поверхности») [30, 31, 33]. Хотя обе кинетические модели основываются на вычислении величины энергетического барьера, физическая природа данных барьеров предполагается разной. Преимущество модели Лауритцена-Хоффмана заключается в том, что в ней берутся во внимание оба процесса, то есть как нуклеация, так и рост кристаллов. Стоит также отметить, что в данной теории поверхность ламеллярного кристалла считается гладкой.

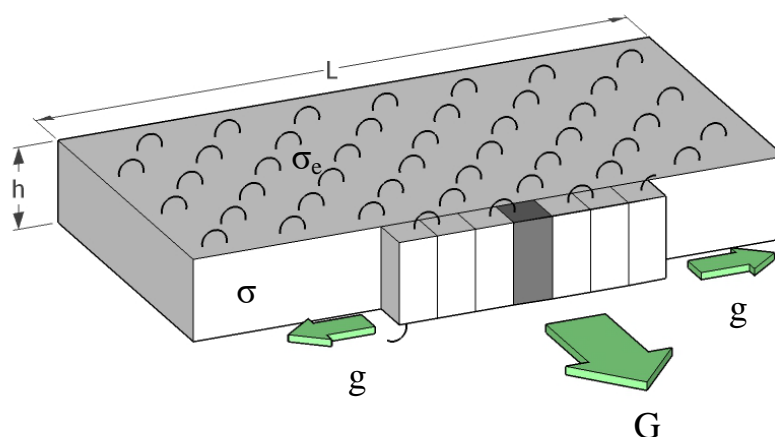


Рисунок 1.13 – Модель формирования ламели по теории Лауритцена-Хоффмана, демонстрирующая процессы нуклеации и роста складчатого ламеллярного кристалла. G показывает направление основного роста кристалла, которое наблюдается, например, в экспериментах с использованием оптической микроскопии, а g – скорость роста в боковых направлениях. L соответствует

ширине ламеллярного кристалла, h – толщина ламели, равная длине одной складки полимерной цепи. σ_e и σ – поверхностные энергии верхней и боковой граней.

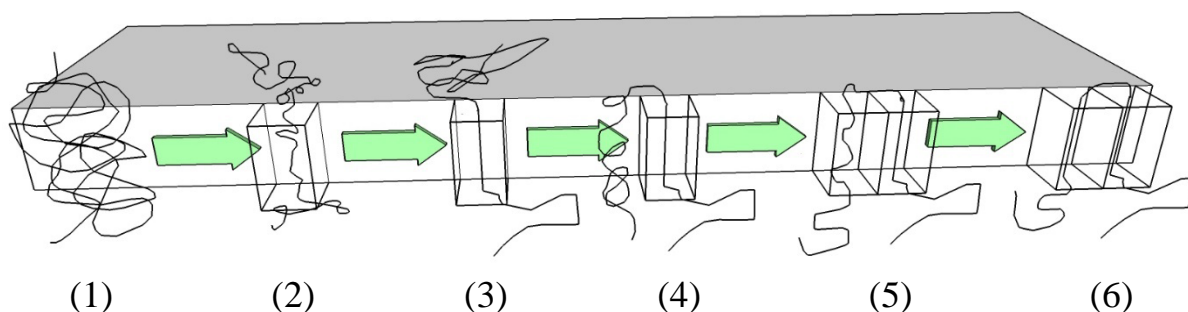


Рисунок 1.14 – Схема присоединения полимерной цепи к ламели в ходе кристаллизации по теории Лауритцена-Хоффмана. (1) – полимерная цепь с зацеплениями; (2) – частичное распутывание сегмента полимерной цепи, активированное состояние (3) – полное распрямление и формирование участка полимерной цепи с конформацией кристалла; (4-5) – поворот и частичное распределение другого сегмента той же полимерной цепи, активированное состояние; (6) – полное распрямление и формирование следующего участка полимерной цепи с конформацией кристалла.

Этапы процесса кристаллизации схематично изображены на рисунке 1.14. Первым шагом в теории Лауритцена-Хоффмана является присоединение сегмента полимерной цепи к гладкой боковой поверхности ламели, что приводит к образованию ее активированного состояния. Таким образом, формируется две новых латеральных поверхности толщиной b и длиной h , и возрастает значение общей свободной энергии системы на следующую величину:

$$\Delta\varphi_1 = 2bh\sigma, \quad (1.7)$$

где σ – поверхностная энергия боковой грани ламели. В модели Лауритцена-Хоффмана данный шаг задает скорость роста ламели и соответствует максимальному энергетическому барьеру (рисунок 1.14). Величина этого энергетического барьера возрастает с увеличением толщины ламели h . Далее «захваченный» полимерный сегмент выравнивается и принимает конформацию кристалла в соответствии с порядком (обозначен на рисунке 1.13 темно-серым цветом), сформированным в складчатой структуре и таким образом высвобождает количество энергии, соответствующее удельной энергии кристаллизации:

$$\Delta\varphi_2 = -ab/\Delta G_f \quad (1.8)$$

где a – ширина участка полимерной цепи, принимающего конформацию кристалла. Далее происходит процесс складывания адсорбированной на поверхность кристалла цепи вдоль боковой поверхности ламели. Данный процесс снижает общую свободную энергию системы на следующую величину:

$$\Delta\varphi_2 = (n - 1)ab(2\sigma_e - h\Delta G_f)$$

Эволюция свободной энергии представлена на рисунке 1.15. Позициям (1-6) на графике соответствуют аналогичные стадии роста ламели, представленные на рисунке 1.14. Очевидно, что снижение свободной энергии на стадии упаковки нового сегмента цепи в ламель всегда превышает величину повышения свободной энергии при переходе в активированное состояние.



Рисунок 1.15 – Эволюция свободной энергии ламели в ходе процессов нуклеации и роста в соответствии с теорией Лауритцена-Хоффмана. (1) – полимерная цепь с зацеплениями; (2) – частичное распутывание сегмента полимерной цепи, активированное состояние (3) – полное распрямление и формирование участка полимерной цепи с конформацией кристалла; (4-5) – поворот и частичное распределение другого сегмента той же полимерной цепи, активированное

состояние; (6) – полное распрямление и формирование следующего участка полимерной цепи с конформацией кристалла.

Обозначим константы скорости в случае перехода (1) → (2) символом A_0 , (2) → (3) – B_1 (4-5) → (6) – B , (3) → (4-5) или (6) → (4-5) – A . Используя уравнение Аррениуса для константы скорости, можно написать:

$$A_0 = \beta e^{\left(-\frac{2bh\sigma}{kT}\right)} \quad (1.9)$$

$$A = \beta e^{\left(-\frac{2bh\sigma_e}{kT}\right)} \quad (1.10)$$

$$B = B_1 = \beta e^{\left(-\frac{abh(\Delta G)}{kT}\right)} \quad (1.11)$$

В данных выражениях β учитывает замедление процесса из-за транспорта полимерных сегментов по направлению к фронту роста ламели или наоборот, в противоположном направлении, а ΔG соответствует изменению свободной энергии при плавлении кристаллической структуры.

В тоже время эффективность преодоления энергетического барьера нуклеации при присоединении новых участков полимерной цепи с конформацией кристалла может быть записана в виде выражения для скорости образования кристаллов, имеющих толщину h [34]:

$$S(h) = \frac{N_0 A_0 (A - B)}{A - B + B_1} = N_0 A_0 (1 - B/A), \quad (1.12)$$

где N_0 соответствует числу полимерных сегментов, участвующих в процессе и определяется следующей формулой:

$$N_0 = C_0 n, \quad (1.13)$$

где n – число участков полимерной цепи одинаковой толщины, принимающие конформацию кристалла. Согласно модели Лауритцена-Хоффмана, интегральная эффективность преодоления энергетического барьера нуклеации при присоединении новых участков полимерной цепи с конформацией кристалла записывается следующим образом:

$$S_T = \frac{1}{h_u} \int_{2\sigma_e/\Delta G}^{\infty} S(h) dh, \quad (1.14)$$

где h_u – длина мономера. Таким образом, скорость присоединения новых участков полимерных цепей к растущей ламели (или скорость нуклеации) можно записать, как:

$$i \equiv \frac{S_T}{L} = \frac{S_T}{n_l a}, \quad (1.15)$$

где n_l – количество присоединенных новых участков полимерных цепей толщиной a .

Скорость роста в боковом направлении g , приведенная на рисунке 1.13, с учетом формул (1.10) и (1.11) можно записать следующим образом:

$$g = a(A - B)$$

$$g = a\beta \left(e^{\left(-\frac{2bh\sigma_e}{kT}\right)} - e^{\left(-\frac{abh(\Delta G)}{kT}\right)} \right) \quad (1.16)$$

Скорость нуклеации i и скорость роста кристалла в латеральных направлениях g определяют величину скорости роста ламели G .

В заключение рассмотрения аспектов теории Лауритцена-Хоффмана запишем выражение для средней толщины ламелей:

$$\langle h \rangle = h_g = \frac{\frac{1}{h_u} \int_{2\sigma_e/\Delta G}^{\infty} hS(h)dh}{S_T} \quad (1.17)$$

$$h_g = \frac{2\sigma_e}{\Delta G} + \delta, \text{ где} \quad (1.18)$$

$$\delta = \frac{KT}{2b\sigma} \left(\frac{\Delta G + 4\sigma/a}{\Delta G + 2\sigma/a} \right) \quad (1.19)$$

Для средних, типичных в экспериментах, степеней переохлаждения можно упрощенно записать:

$$\delta = \frac{KT}{b\sigma} \quad (1.20)$$

В соответствии с формулами (1.18) и (1.20) можно заключить, что теория Лауритцена-Хоффмана утверждает, что начальная ламеллярная толщина (т.е. толщина сформированной ламели еще до процесса утолщения) обратно пропорциональна величине переохлаждения ΔT .

Стоит отметить, что в данной работе освещена лишь малая часть теории Лауритцена-Хоффмана, которая включает помимо этого широкий спектр утверждений, касающиеся механизмов кристаллизации полимеров [35]. Так, в частности:

- Приводятся зависимости толщины ламели от величины переохлаждения ΔT .
- Находятся параметры, которые определяют зависимость скорости роста ламели от ΔT .
- Объясняется природа поверхностных энергий граней ламели σ_e и σ .
- Рассматриваются эффекты, способствующие и мешающие росту кристаллической ламели.
- Объясняется влияние молекулярного веса на складывание цепей и т.д.

В то же время данная теория была существенно доработана за последние несколько десятилетий. К примеру, были сделаны поправки, связанные с первичной нуклеацией, и введена кинетика объемной кристаллизации, фактор, учитывающий разветвление ламелей и формирование сложных дендритных и сферолитных структур, образование кольцевых сферолитов в следствие закручивания ламелей и др. [36, 37, 38, 39, 40, 21].

Режимы роста ламеллярных кристаллов

Можно выделить три режима роста ламеллярных кристаллов, наблюдаемых в зависимости от величины переохлаждения ΔT . Их схематические представления приведены на рисунке 1.16. При низких величинах ΔT скорость нуклеации оказывается слишком маленькой, что лимитирует скорость роста ламели G . Данный режим роста (**I** на рисунке 1.16) можно назвать моонуклеационным режимом, в котором скорость роста ламели будет записываться следующим образом:

$$G_I = biL \quad (1.21)$$

Во втором случае (**II** на рисунке 1.16) скорость нуклеации i сопоставима с g и достигает значения, когда на фронте растущей ламели возникает одновременно несколько центров нуклеации, которые в последствии растут в боковых

направлениях и формируют новый слой ламели. В данном случае скорость роста ламели записывается, как:

$$G_{II} = b\sqrt{2ig} \quad (1.22)$$

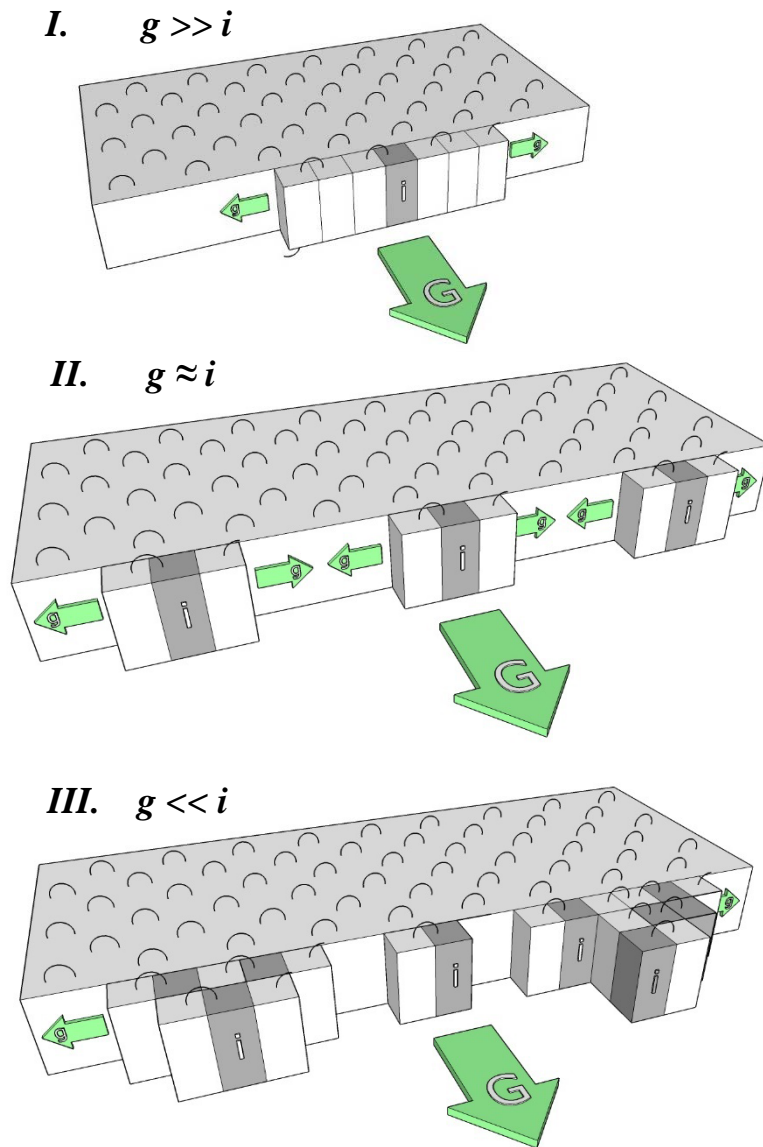


Рисунок 1.16 – Схематическое изображение режимов образования фронтального слоя кристаллической ламели при различных соотношениях между скоростью нуклеации (i) и скоростью роста ламели в боковых направлениях (g).

Данным двум режимам присуще свойство, что перед формированием нового слоя ламели, предыдущий слой в целом должен быть заполнен сегментами цепей с конформацией кристалла. Это отличает их от режима роста ламели **III**, который возможен при очень высоких значениях переохлаждения. Он характеризуется высоким значением скорости нуклеации i по сравнению с g и формированием неровного фронта роста ламели в силу появления множественных центров

нуклеации. В данном случае, как и в случае режима **I**, скорость роста ламели будет записываться следующим образом:

$$G_{III} = biL \quad (1.23)$$

В данном случае ориентация складывания цепи не строго латеральна и может быть ориентирована в направлении роста ламели.

Далее перепишем выражения для i и g с использованием формул (1.9-1.16):

$$i = \frac{N_0\beta}{n_l ah_u} \left(\frac{kT}{2b\sigma} - \frac{kT}{2b\sigma + \Delta G_f} \right) e^{(-4b\sigma\sigma_e/\Delta G_f kT)} \quad (1.24)$$

$$g = a\beta \left(1 - e^{(ab\delta h\Delta G_f/kT)} \right) e^{(-2ab\sigma_e/kT)} \quad (1.25)$$

В данных выражениях β можно записать при помощи уравнения Аррениуса [39]:

$$\beta = J e^{(-U^*/R(T-T_\infty))}, \quad (1.26)$$

где U^* – энергия активации диффузии, T_∞ – температура, при которой прекращается любое движение полимерных цепей, а J – некоторый температурный фактор, записывающийся в виде:

$$J = \frac{\kappa}{n} \left(\frac{kT}{h} \right), \quad (1.27)$$

где выражение в скобках – частотный фактор, n – число полимерных сегментов, приходящихся на толщину кристалла, а κ – численная константа [35]. Используя выражения (1.24) и (1.25) для i и g , запишем общую скорость роста ламеллярного кристалла через выражение (1.26):

$$G_I = G_{0I} e^{(-U^*/R(T-T_\infty))} e^{(-K_{gI}/T\Delta T_c)}, \quad (1.28)$$

$$G_{II} = G_{0II} e^{(-U^*/R(T-T_\infty))} e^{(-K_{gII}/T\Delta T_c)}, \quad (1.29)$$

$$G_{III} = G_{0III} e^{(-U^*/R(T-T_\infty))} e^{(-K_{gIII}/T\Delta T_c)}, \quad (1.30)$$

где

$$G_{0i} = \frac{N_0 b J}{h_u} \left(\frac{kT}{b\sigma} - \frac{kT}{2b\sigma + ab\Delta G_f} \right) \quad (1.31)$$

$$K_{gI} = K_{gII} = 2K_{gIII} = \frac{4\sigma\sigma_e T_m}{k\Delta H_f} \quad (1.32)$$

В данном случае в формулах (1.28-1.30) первый экспоненциальный член отвечает за транспорт полимерных цепей к поверхности растущей ламели, а второй – за процессы вторичной нуклеации. Для большинства полимеров значения U^* и T_∞ составляют около 1500 кал/моль и $T_g - 30$ К соответственно [35, 41].

Значения констант нуклеации K_{gI} , K_{gII} , K_{gIII} и G_{0i} могут быть определены при помощи построения графиков зависимостей скорости роста сферолита от температуры в координатах Лауритцена-Хоффмана: $\ln G + U^*/R(T - T_\infty)$ по вертикали и $1/T\Delta T_c$ по горизонтали. На рисунке 1.17 представлены типичные зависимости для большинства полимеров в координатах Лауритцена-Хоффмана.

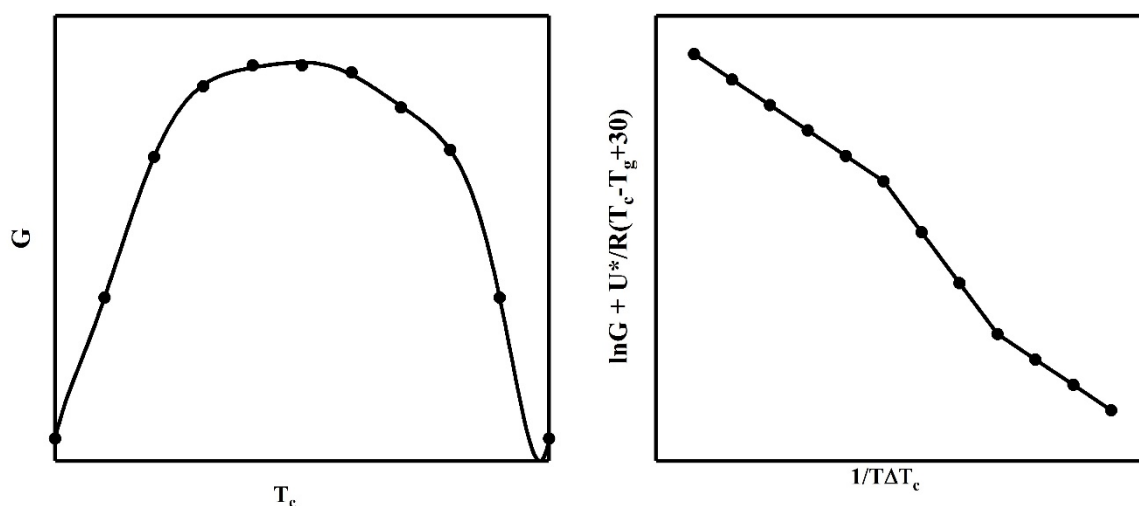


Рисунок 1.17 – Примерный вид зависимости скорости роста ламели от температуры в обычных координатах (слева) и в координатах Лауритцена-Хоффмана (справа). Константы K_{gI} , K_{gII} , K_{gIII} определяются из наклонов линейных участков (нижний, средний и верхний соответственно) на графике справа.

Процесс первичного зародышеобразования

Для того, чтобы начался процесс кристаллизации и роста кристаллов, описанный выше, для начала должен пройти процесс первичного зародышеобразования (первичной нуклеации). Вообще, первичная нуклеация может быть определена как формирование малого количества закристаллизованного материала вследствие флуктуации плотности в

переохлажденном расплаве [42]. Нуклеация делится на два вида: гетерогенная и гомогенная. Процесс гетерогенной нуклеации протекает в случае, если процесс нуклеации и роста начинается на поверхности другой фазы, к примеру, на частицах другого материала, попавших в полимер, или на границе раздела кристаллической и аморфной фаз. В свою очередь, гомогенная нуклеация не предусматривает наличие другой фазы в веществе и процесс первичного зародышеобразования сам по себе спонтанный и может начаться в любой области материала. Таким образом, процесс первичного зародышеобразования может быть как гетерогенным, так и гомогенным, а процесс вторичного зародышеобразования, описанный ранее, по своей природе может быть лишь гетерогенным. Кроме того, процессы первичной нуклеации можно разделить на термические и атермические. Если все первичные нуклеационные центры начинают формироваться приблизительно в одно и то же время, данный процесс является атермическим. Данный процесс может приводить к формированию сферолитных структур примерно одинакового размера в процессе изотермической кристаллизации. В свою очередь, если формируются сферолитные структуры разных размеров и центры нуклеации появляются в ходе процесса кристаллизации, такой процесс первичного зародышеобразования является термическим. Чаще всего гомогенная нуклеация – это термический процесс, тогда как гетерогенная – атермический.

Для формирования термодинамически стабильного центра нуклеации должен быть преодолен энергетический барьер, при этом его минимальные необходимые размеры зависят от величины данного барьера, для формирования больших центров нуклеации необходимо больше времени. Безусловно, скорость первичного зародышеобразования зависит от величины переохлаждения и стремится к 0 при температуре, близкой к температуре плавления. Наоборот, при увеличении переохлаждения скорость первичной нуклеации возрастает, однако опять стремится к 0 при температурах ниже температуры стеклования.

1.5 Анализ Аврами для описания кинетики кристаллизации в объеме

Наиболее эффективным и популярным методом анализа процессов кристаллизации полимеров в объеме является теория Аврами [1, 4, 43]. Стоит

отметить, что данный метод имеет ряд ограничений при применении, и несоблюдение некоторых обязательных условий может привести к неверным результатам, что долгое время препятствовало широкому распространению теории Аврами. Математическую интерпретацию данная теория получила с использованием решения математической задачи Пуассона в 1837 г, которая позволяла найти вероятность прохождения определенного количества фронтов F распространяющихся волн через определенную точку пространства:

$$P(F) = \frac{e^{-\bar{F}} \bar{F}^F}{F!}, \quad (1.33)$$

где \bar{F} – среднее число фронтов волны, проходящее через данную точку. Если принимать рост закристаллизованных структур в объеме материала как распространение волновых фронтов, вероятность того, что точка материала останется незакристаллизованной будет равняться:

$$P(0) = e^{-\bar{F}}, \quad (1.34)$$

$P(0)$ также представляет собой вероятность того, что определенная точка остается аморфной, и если считать количество закристаллизованного материала θ , то количество аморфного материала будет $1 - \theta$. Тогда

$$1 - \theta = P(0) = e^{-\bar{F}} \quad (1.35)$$

$$\ln \frac{1}{1 - \theta} = \bar{F} \quad (1.36)$$

$$\theta = 1 - e^{-\bar{F}} \quad (1.37)$$

Теперь задача сводится к получению функции \bar{F} для различных типов возможных геометрий возникающих кристаллических структур. В данной работе приведены лишь конечные результаты вычислений данной функции на основе литературных данных [4, 44]:

- 1) Двумерный случай растущих дисков в одинаковый момент времени:

$$\bar{F} = \pi G^2 N t^2 \quad (1.38)$$

- 2) Двумерный случай дисков, растущих с одинаковой скоростью \dot{N} :

$$\bar{F} = \frac{\pi}{3} G^2 \dot{N} t^3 \quad (1.39)$$

3) Трехмерный случай растущих сфер в одинаковый момент времени:

$$\bar{F} = \frac{4}{3}\pi G^3 N t^3 \quad (1.40)$$

4) Трехмерный случай сфер, растущих с одинаковой скоростью \dot{N} :

$$\bar{F} = \frac{\pi}{3} G^3 \dot{N} t^4 \quad (1.41)$$

Общую формулу можно записать следующим образом:

$$\theta = 1 - e^{-Kt^n} \quad (1.42)$$

Выражение (1.42) является уравнением Аврами, а K и n – два параметра Аврами, являющиеся константой кристаллизации (K) и показателем Аврами (n). Первый параметр отвечает за форму растущего кристалла, а также за тип механизма нуклеации и количество образованных центров нуклеации. В свою очередь второй параметр отвечает за геометрию роста и тип механизма нуклеации, но не за количество образованных центров нуклеации.

Ранее при описании механизмов роста кристаллов во внимание не принимались явления переноса, такие как перенос теплоты при кристаллизации, транспорт макромолекул к поверхности фронта растущего кристалла и т.д. Однако зачастую именно явления переноса являются лимитирующими в определении скорости роста полимерного кристалла. В целом, решение данной проблемы можно учесть, принимая во внимание следующее уравнение [4, 44, 45]:

$$G = \sqrt{\frac{2k}{t}}, \quad (1.43)$$

где k – константа диффузии. Таким образом, экспонента времени в (1.42) снижается на фактор $0.5r$ для G^r в случае, если процессы роста в значительной степени контролируются процессами диффузии. Различные значения показателя Аврами для разных типов нуклеации и геометрии кристаллов приведены в таблице 1.2 [43].

Таблица 1.2 – показатели Аврами для различных типов нуклеации и геометрии кристаллов.

Показатель Аврами	Геометрия кристалла	Тип нуклеации	Скорость роста определяется:
0.5	стержень	атермический	диффузией
1	стержень	атермический	нуклеацией
1.5	стержень	термический	диффузией
2	стержень	термический	нуклеацией
1	диск	атермический	диффузией
2	диск	атермический	нуклеацией
2	диск	термический	диффузией
3	диск	термический	нуклеацией
1.5	сфера	атермический	диффузией
2.5	сфера	термический	диффузией
3	сфера	атермический	нуклеацией
4	сфера	термический	нуклеацией

Чаще всего для определения соотношения кристаллической и аморфной фаз применяют методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), которые будут описаны в следующей главе данной работы.

$$\theta = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H(\infty)}, \quad (1.44)$$

где $\Delta H(t)$ – энтальпия плавления образца, закристаллизованного в течение времени t , а $\Delta H(\infty)$ – энтальпия плавления, соответствующая формированию полностью закристаллизованного образца. В свою очередь на рисунке 1.18 представлены типичные зависимости Аврами, полученные при изотермической кристаллизации полиамида [46], представленные в координатах $\log(-\ln(1 - \theta)) = \log K + n \log t$ по вертикали и $\log t$ по горизонтали. Наклон линейных участков представленных зависимостей соответствуют параметру Аврами n .

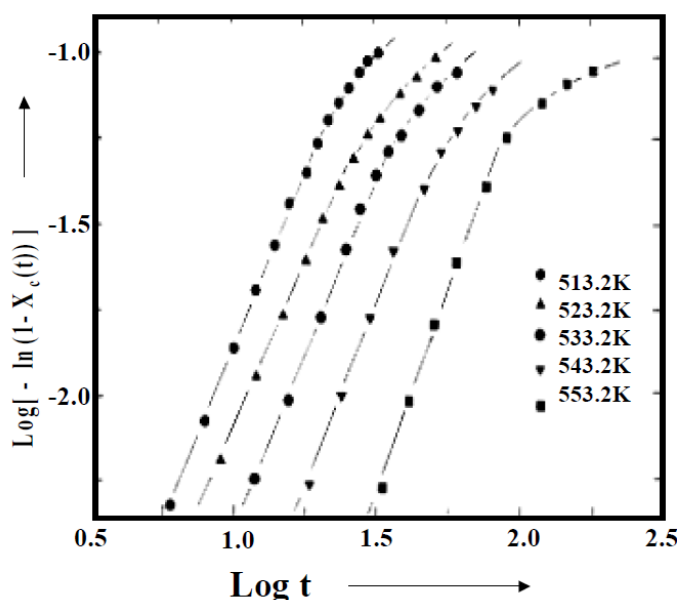


Рисунок 1.18 – Типичные зависимости Аврами, полученные при изотермической кристаллизации из расплава образцов полиамида. Наклон линейных участков соответствует параметру Аврами n , отвечающему за форму кристаллов и тип нуклеации.

Однако стоит отметить, что применение анализа Аврами неидеально и не принимает во внимание ряд проблем:

- 1) Уравнение Аврами строго применимо для задач, когда объем постоянен, что не является случаем процесса кристаллизации полимеров.
- 2) Данная модель полагает постоянство формы диска/стержня/сферы.
- 3) Полагается, что рост во всех радиальных направлениях одинаков.
- 4) Такой анализ не принимает во внимание наличие времени индукции.
- 5) Режим нуклеации может быть либо термическим, либо атермическим, не допускается смешенного режима.
- 6) Подразумевается процесс полной кристаллизации образца.
- 7) Учитывается случайное распределение центров нуклеации.
- 8) Хорошо применимо для первичной нуклеации.

Таким образом, при работе с экспериментальными данными могут возникать различные значения n , которые не соответствуют ни одному из случаев, перечисленных выше, и чтобы не возникало данных проблем, необходимо согласовывать полученные данные с данными оптической микроскопии,

рентгеноструктурного анализа и т.д. для того, чтобы точно установить параметр Авраами и скоррелировать его с наблюдаемыми кристаллическими структурами.

1.6 Сферолитические структуры (сферолиты)

Образование данных больших (микронных размеров) симметричных трехмерных структур уже давно наблюдалось не только в ходе кристаллизации полимеров, но и при кристаллизации различных неорганических материалов, в т.ч. металлов [47, 48]. На самом деле, они были найдены даже в образцах горных пород с Луны, что подтверждает факт об их росте в течение формирования слоев горных пород [49]. В случае полимеров, сферолитические структуры наблюдаются при помощи методов оптической микроскопии в поляризованном свете и состоят из кристаллитов, растущих из центра, т.е. центра первичной нуклеации, в радиальном направлении. На сегодняшний день уже изучено много разновидностей сферолитов, их примеры приведены на рисунке 1.19 [50, 51, 52, 53, 39]. Как было упомянуто ранее, процесс образования данных кристаллических структур начинается со спонтанного появления центров зародышеобразования в любых точках образца (в отсутствие других поверхностей, которые могут способствовать появлению центра нуклеации). Приведенные ранее выкладки показали, что количество центров нуклеации зависит от термической истории образца. Далее следует процесс роста в радиальном направлении с одинаковой скоростью (опять же, зависящей от термической истории полимерного образца) до момента соприкосновения двух сферолитов. В итоге при максимальной степени кристалличности полимера при заданных условиях весь объем образца будет заполнен такими сферолитическими структурами. Размер сферолитов может составлять от нескольких микрон до нескольких сантиметров.

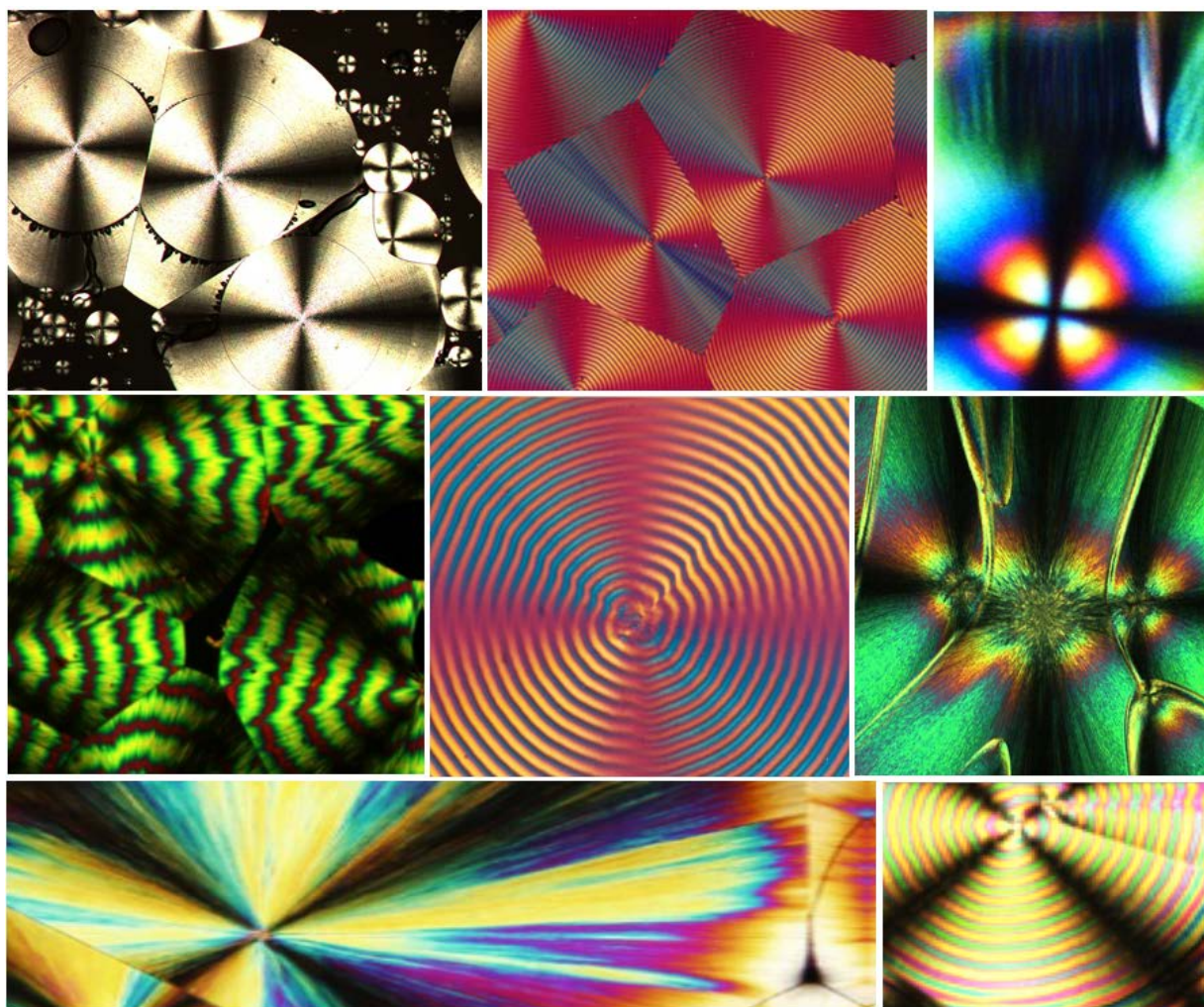


Рисунок 1.19 – Примеры сферолитических структур, образованных в ходе кристаллизации поли(триметилен терефталата). Известно, что частично-кристаллическая структура данного полимера характеризуется сильным двулучепреломлением, при этом фазовый сдвиг может достигать $\lambda/4$. Величина фазового сдвига зависит как от толщины полимерной пленки, так и от ориентации оптической индикатрисы образца, и поэтому наблюдаются различные цвета сферолитных структур.

Сферолиты – оптически анизотропные структуры, как видно по рисунку 1.19. В большинстве случаев при помощи методов поляризационной оптической микроскопии можно наблюдать формирование сферолитов типа «мальтийский крест». Образование «мальтийского креста» является следствием специфического расположения оптических индикатрис. Как видно по схеме, приведенной на рисунке 1.20, одна из осей направлена точно радиально. В данном случае причина явления двойного лучепреломления очевидна: она лежит в анизотропии ориентации полимерных цепей в кристаллических ламелях, ведь изложенные ранее

модели свидетельствуют о том, что полимерные сегменты ориентированы перпендикулярно радиусам сферолитов.

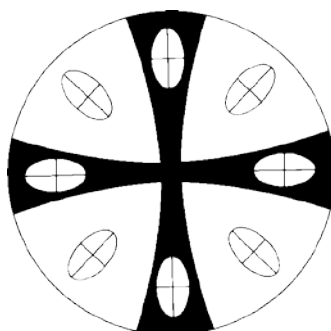


Рисунок 1.20 – Схематическое изображение положения оптических индикатрис в сферолитах. Данный феномен является причиной возникновения «мальтийского креста» при наблюдении сферолитических структур методами оптической микроскопии в поляризованном свете.

Следует обратить внимание на сложную сферолитическую структуру. Применяемые методы ее исследования довольно широки, и некоторые из них более подробно будут рассмотрены во второй части данной работы. На основе изображений, полученных методами электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии (рисунки 1.21 и 1.22), можно заключить, что сферолиты состоят из ламелей, в данном случае толщиной около 10 нм, слегка закрученных и организованных в ламеллярные пачки.

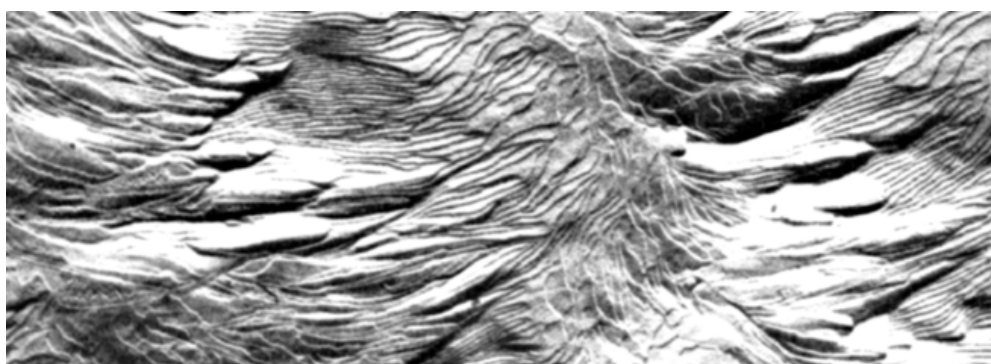


Рисунок 1.21 – Микрофотография поверхности образца полиэтилена, полученная методами электронной микроскопии [54].

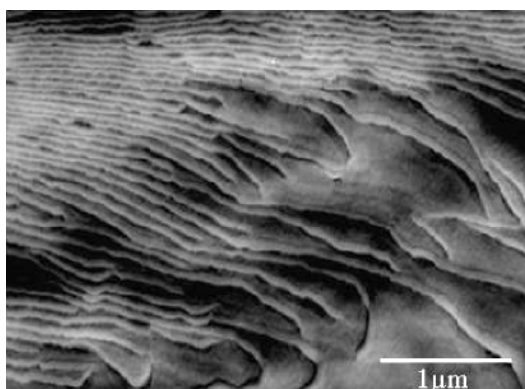


Рисунок 1.22 – Изображение поверхности частично кристаллического образца полилактида [55].

Приведенные микрофотографии высокого разрешения типичны для большинства полимеров и свидетельствуют об основных особенностях морфологии частично кристаллических полимеров: их микроструктура представляет собой сложную систему, состоящую из кристаллических ламелей, которые накладываются друг на друга слоями и разделяются аморфными областями полимерного материала. Рисунок 1.23 представляет собой микрофотографию центральной части сферолита изотактического полистирола (иПС) (слева) и схематическое изображение, показывающее разветвленную сферолитическую структуру (справа).

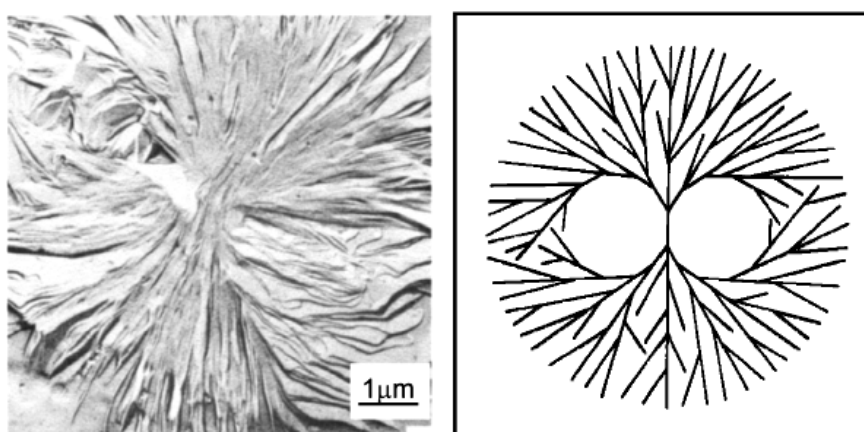


Рисунок 1.23 – (слева) микрофотография центральной части сферолитической структуры иПС, полученная методом электронной микроскопии высокого разрешения; (справа) схематическое представление разветвленной сферолитической структуры [56].

Как видно по представленному рисунку, центральная часть сферолита представляет собой структуру, сохраняющую сходство с формой исходной

ламеллярной пачки, образовавшей сферолит. В ходе ее роста по мере увеличения поверхности сферолита, устанавливается стабильный симметричный рост, формируются новые ответвления. Таким образом, рост и ветвление – два необходимых условия появления сферолитической структуры. Вдали от центра сферолита кристаллические слои всегда параллельны радиус-вектору сферолита, что согласуется с предположениями, полученными из свойств двойного лучепреломления.

На самом деле, механизмы разрастания и ветвления ламеллярных кристаллов до сих пор являются предметами обсуждения среди научного сообщества. Стоит отметить, что частота ветвления определяет латеральную ширину ламеллярных кристаллов. Кроме того, ветвление – один из важных факторов, необходимых для непрерывного закручивания ламелей в момент времени, когда возможность поворота ограничена величиной латеральной ширины ламели [57]. Существует несколько моделей механизмов образования такой разветвленной структуры. По одной из них предполагается, что причиной процесса ветвления являются морфологические неустойчивости, вызванные градиентным полем диффузии, т.е. незакристаллизованные локальные участки, расположенные на фронте роста ламели [58]. Другая модель основывается на предположении о возникновении напряжений на поверхности фронта роста ламели: в процессе роста стабильность ламели лимитирована латеральной шириной L , и при достижении максимума ширины фронта ламели λ_c кристалл начинает процесс деления на две дочерние ламели, как показано на рисунке 1.24. Стоит отметить, что направление закручивания исходной ламели останется таким же у дочерних ламелей. Далее дочерние ламели будут продолжать рост как в латеральном, так и в радиальном направлениях и при достижении критических размеров опять будут претерпевать процесс разделения на новые дочерние ламели [59].

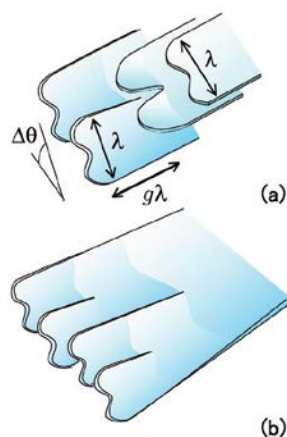


Рисунок 1.24 – Схематическое изображение процесса ветвления ламеллярных кристаллов. (a) – процесс роста исходной ламели, достижение критических размеров и разделение на две дочерние ламели; (b) – процесс повторного ветвление ламеллярных кристаллов.

Как уже упоминалось, в процессе роста и заполнения пространства ламели могут закручиваться: именно данный факт объясняет формирование кольцевых сферолитов (рисунок 1.19). В данном случае, помимо образования «мальтийского креста», можно наблюдать ослабление интенсивности вдоль окружностей с определенным постоянным периодом. Этот феномен был детально изучен многими группами ученых и представляет собой результат закручивания кристаллических ламелей в геликоиды вдоль радиус-вектора сферолита (рисунок 1.24). Данный факт подтверждается как микрофотографиями, полученными методами электронной микроскопии высокого разрешения, так и методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [60, 36, 39, 37].

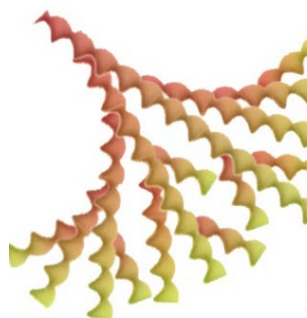


Рисунок 1.25 – Схематическое изображение одновременного ветвления кристаллических ламелей и их закручивание в процессе кристаллизации полимеров [39].

Итак, в данной главе были рассмотрены классические работы по кинетике кристаллизации и морфологии частично кристаллических полимеров. Были описаны основы термодинамики процессов кристаллизации, а также молекулярные механизмы формирования частично-упорядоченной полимерной структуры. Особое внимание уделено кристаллизации полимерных материалов из расплава: подробно описаны процессы первичной нуклеации, роста ламеллярных кристаллов и образования структур со сложной морфологией – сферолитов. Стоит отметить, что все приведенные результаты благодаря бурному развитию новых экспериментальных методов, которые будут рассмотрены в следующей главе данной работы.

Глава 2 Экспериментальная часть. Методы и материалы

В данной главе будут рассмотрены основные экспериментальные методы, использованные при изучении процессов структурообразования экспериментальных полимерных образцов. Кроме того, отдельное внимание будет уделено экспериментальным методикам приготовления образцов частично-кристаллических полимеров.

2.1 Основы методов калориметрии

Уже более двух столетий, со времени изобретения калориметра Лавуазье-Лапласа, калориметрические эксперименты используются для изучения термического поведения материалов как одна из наиболее эффективных методик термического анализа [61]. Международная Конфедерация Термического Анализа и Калориметрии (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry, ICTAC) дает следующее определение калориметрии: «посредством измерения поглощенного или высвобожденного тепла возможно изучение взаимосвязи между свойствами образца и его температурой в течение контролируемого нагрева или охлаждения» [62, 63]. Калориметрия используется повсеместно, в частности изучаются эндотермические и экзотермические процессы, имеющие место при фазовых превращениях в ходе нагрева и охлаждения различных веществ.

На сегодняшний день наиболее популярным методом является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), которая основывается на измерении разности тепловых потоков, выражаемых в разности электрических мощностей, необходимых для нагревания (охлаждения) тигля с образцом и пустого (эталонного) тигля до заданной температуры. ДСК позволяет определить величины теплоемкостей, как жидкой, так и твердой фаз, температуры фазовых переходов, соответствующие изменения энтальпии, энтропии и др. Таким образом, ДСК является одной из наиболее эффективных методик при изучении кинетики кристаллизации и термодинамики других фазовых превращений, присущих полимерам. Существует два типа устройств ДСК, основанные на принципе измерения разности тепловых потоков и на принципе компенсации мощности.

Первый тип представляет собой прибор, в котором предусмотрено место для размещения двух тиглей: с образцом и с эталоном (референсом), как показано на рисунке 2.1.

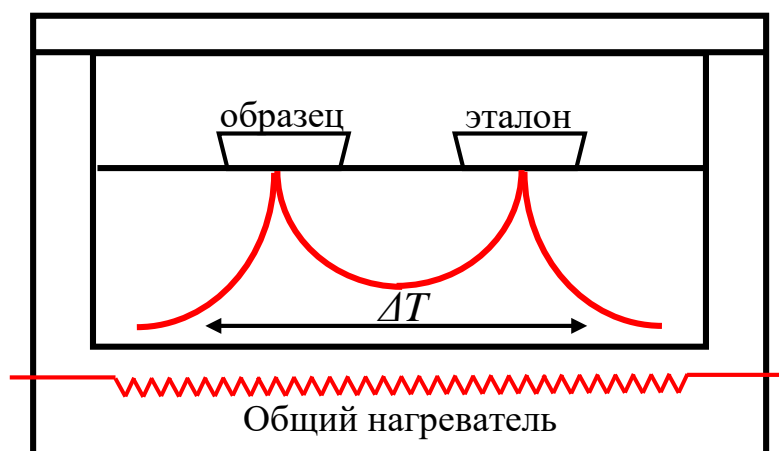


Рисунок 2.1 – Схема устройства ДСК, основанного на принципе измерения разности тепловых потоков.

В данном случае измеряется разница температур между двумя тиглями посредством подведенных к ним терморезисторов с известными величинами теплоемкости или теплопроводности. Разность тепловых потоков (heat-flow difference, HF) рассчитывается следующим образом:

$$HF = \frac{\Delta T}{R_r} + \Delta T_0 \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_r} \right) + (C_r - C_s) \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{d\Delta T}{dt}, \quad (2.1)$$

где

ΔT – разница температур образца и эталона;

ΔT_0 – разница температур образца и эталона вблизи поверхности печи;

T_s – температура образца;

R_s, R_r – термические сопротивления между печкой и образцом и эталоном, соответственно;

C_s, C_r – теплоемкости образца и эталона, соответственно.

В большинстве случаев в ходе эксперимента измеряется величина ΔT , все остальные величины определяются процессе калибровки прибора. Хороший тепловой обмен между тиглями и нагревательной печью достигается благодаря продувке газом (к примеру, азотом или гелием). Величина теплового обмена меняется, когда образец меняет свое состояние или меняется контакт образца с

тиглем в следствие нескольких проведенных экспериментов, что в свою очередь приводит к некоторым проблемам, к примеру, к увеличению погрешности измерения теплоемкости образца до 5% [64, 65].

Что касается ДСК, основанных на принципе компенсации мощности, в данном случае образец и эталон помещаются в две полностью идентичные печи, имеющие одинаковые, но отдельные нагреватели и температурные сенсоры, как показано на рисунке 2.2.

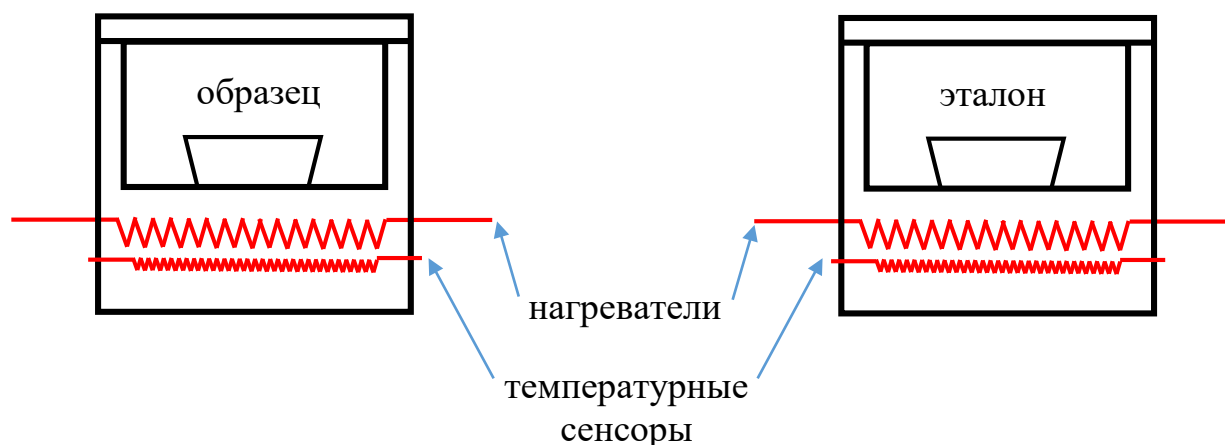


Рисунок 2.2 - Схема устройства ДСК, основанного на принципе компенсации мощности.

Устройство измеряет температуру обеих печей и автоматически, с учетом калибровки, компенсирует недостающую мощность, необходимую для минимизирования разницы температур печей. Таким образом, температуры обеих печей практически одинаковы в ходе всего нагрева/охлаждения, а мощность, необходимая для поддержания этих температур, отличается для образца и эталона. К примеру, если имеет место некоторый фазовый переход, возникает разница температур и теплоемкости (ΔC_p) между образцом и эталоном. Чтобы свести эту разницу к минимуму, необходимо увеличить мощность нагрева одной из печей на величину $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = \Delta C_p \cdot \beta, \quad (2.2)$$

где β – скорость нагрева/охлаждения.

Как правило, типичные эксперименты по ДСК проводятся со скоростями нагрева/охлаждения от 1 до 100 °С/мин, что обусловлено необходимостью

проведения экспериментов с хорошим временным и температурным разрешением. Безусловно, на сегодняшний день производители коммерческих приборов заявляют возможность контролируемых скоростей нагрева/охлаждения до 750 °С/мин (к примеру, Perkin-Elmer DSC-8000/8500), однако, как будет показано далее, в данных приборах с увеличением скорости нагрева возникает ряд неизбежных проблем. В свою очередь, возможность использования высоких скоростей нагрева/охлаждения необходима для увеличения интенсивности сигнала от образцов малой массы или от образцов с низкими энтальпиями фазовых переходов. Кроме того, при помощи быстрых скоростей охлаждения можно производить закалку образцов, предотвращая кристаллизацию в ходе охлаждения, что открывает широкие возможности использования различных термических программ для изучения различных систем. Однако, как показывает практика, увеличение скорости нагрева/охлаждения в приборах ДСК приводит к снижению разрешения по температуре, а также к уширению пика, соответствующего фазовому переходу. Последнее, в свою очередь, вводит необходимость повышения температуры сканирования образца, что зачастую приводит к его разложению. Частично проблемы повышения скорости нагрева/охлаждения в эксперименте ДСК могли бы быть решены путем снижения массы образца, однако на сегодняшний день приборы не обладают достаточной чувствительностью для работы с образцами массой менее 0,5 мг.

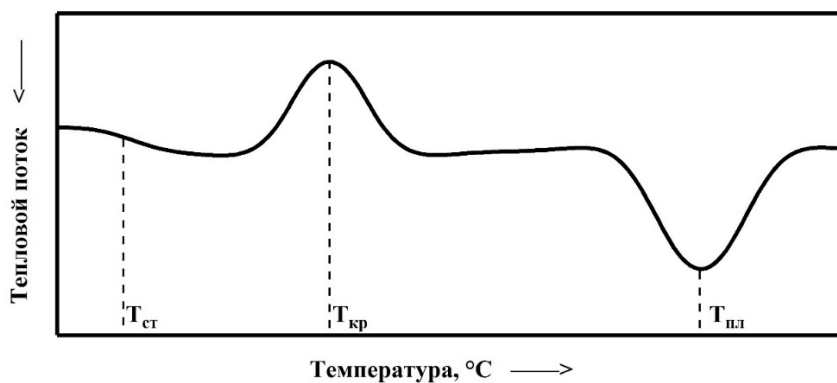


Рисунок 2.3 – Вид кривой ДСК, соответствующей нагреву типичного частично-кристаллического полимера.

В качестве примера на рисунке 2.3 приведен вид кривой ДСК типичного частично-кристаллического полимера. С повышением температуры можно наблюдать следующие фазовые превращения: процесс расстекловывания, процесс «холодной» кристаллизации, детально описанный в Главе 1 настоящей работы, и процесс плавления. Процесс стеклования долго отождествлялся с фазовым переходом второго рода, при котором скачкообразно изменяется теплоемкость полимера. Лишь сравнительно недавно была окончательно доказана кинетическая природа этого перехода. Данный скачок теплоемкости связан с резким увеличением сегментальной подвижности полимерных цепей. Можно заметить, что скачок по теплоемкости занимает некоторый промежуток по температуре, что делает выбор одного конкретного значения T_g несколько затруднительным, но обычно считается, что T_g является точка изгиба кривой теплоемкости, либо из классического соотношения площадей [66]. По величине данного значения можно судить о многих важных свойствах полимера. К примеру, гибкость основной цепи напрямую влияет на подвижность макромолекулы, что, в свою очередь, обуславливает значение температуры стеклования. Также, на подвижность молекул, а, следовательно, и на температуру стеклования, непосредственно влияет количество и размер боковых групп полимерных цепей [56]. В свою очередь кристаллизация – это экзотермический процесс, что подтверждается приведенными в Главе 1 данными, а плавление – обратный эндотермический процесс, сопровождающийся разрушением слабых межмолекулярных

взаимодействий в полимерных кристаллах, приводящий к разупорядочению структуры. Процессы плавления многих веществ в ряде случаев до сих пор до вызывают вопросы и представляют большой интерес. К примеру, некоторые вещества могут характеризоваться двумя, тремя и более эндотермическими пиками при плавлении [67, 68], некоторые показывают необычные изменения температуры плавления при изменении давления [69]. В основном, именно изучению процессов кристаллизации и плавления полимеров посвящена данная работа.

Стоит отметить, что зачастую данный метод используется для оценки степени кристалличности полимеров. Так как тепловой поток – это количество теплоты, передаваемой образцу в единицу времени, а кривая ДСК показывает его изменение от температуры в расчете на единицу массы полимера, можно записать, что площадь пика плавления будет равна:

$$S = \frac{Q \cdot T}{t \cdot m}, \quad (2.3)$$

где Q – количество теплоты, T – температура, t – время, m – масса образца. Откуда мы запишем полное количество теплоты, поглощенное при плавлении:

$$Q = \frac{S \cdot m}{\beta} = H_{\text{пл}} \quad (2.4)$$

Также обозначим, например, полное количество теплоты, высвобожденное при кристаллизации $H_{\text{кр}}$. Таким образом, разность этих двух величин $\Delta H = H_{\text{пл}} - H_{\text{кр}}$, является теплотой плавления лишь исходной кристаллической части полимера, существовавшей еще до процесса кристаллизации, приведенном на рисунке 2.3. Зная удельную теплоту плавления полимера, соответствующую 100% кристалличности ($H_{100\%}$), можно найти массу кристаллической части исходного полимера:

$$m_c = \frac{\Delta H}{H_{100\%}} \quad (2.5)$$

В свою очередь степень кристалличности α будет определяться простой формулой:

$$\alpha = \frac{m_c}{m} = \frac{\Delta H}{m \cdot H_{100\%}} \quad (2.6)$$

Кроме того, по площади пика плавления с использованием табличных данных удельных теплот плавления полимеров при заданной степени кристалличности можно таким же образом определять степень кристалличности полимера после процесса кристаллизации.

В настоящей работе для проведения классических экспериментов ДСК и предварительной характеристики экспериментальных образцов использовался прибор Perkin-Elmer DSC-8000. Данный прибор основывается на принципе компенсации мощности и позволяет проводить эксперименты со скоростями нагрева/охлаждения до 750 °С/мин (12,5 °С/сек). Чувствительность прибора довольно высока, что сделало возможным исследовать образцы полимеров массой от 1 мг. Отдельно стоит отметить, что прибор имеет возможность проводить эксперименты при отрицательных температурах, что чрезвычайно полезно при исследовании образцов с относительно низкой температурой стеклования. Все измерения проводились в азотной атмосфере, что предотвращало деградацию исследованных образцов.

2.2 Модуляционная калориметрия

Запишем основное уравнение калориметрии:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t), \quad (2.7)$$

где $\frac{dH}{dt}$ – общий тепловой поток, измеренный ДСК,

C_p – теплоемкость образца,

$\frac{dT}{dt}$ – скорость нагрева,

$f(T, t)$ – тепловой поток (кинетический член), являющийся функцией времени и температуры.

Для любого образца тепловой поток должен быть прямо пропорционален скорости нагрева с учетом кинетического члена, исходя из определения теплоемкости и теплового потока. Это означает, что нулевая скорость нагрева влечет за собой обращение в 0 тепловой поток. Таким образом, для того, чтобы явно выразить кинетический член, необходимо провести калориметрический

эксперимент по температурному сканированию с нулевой скоростью нагрева. Именно по этой причине была введена модуляционная калориметрия, цель которой разделить две составляющие, образующие общий тепловой поток по формуле (2.7). Кроме того, при наблюдении едва заметных переходов, к примеру процесс стеклования полимеров с высокой степенью кристалличности, чувствительность ДСК может быть недостаточной. Судя по формуле (2.7) необходимо либо увеличить массу образца, либо скорость его нагрева, что должно в свою очередь неизбежно привести к снижению точности эксперимента, в следствие появления температурных градиентов. В данном случае преимущества модуляционной калориметрии очевидны, так как она использует одновременно 2 типа сигналов:

- медленный линейный нагрев для увеличения разрешения эксперимента,
- модуляционный сигнал для увеличения чувствительности

Другим ограничением применения ДСК является невозможность измерения теплоемкости образца в изотермических условиях и получения зависимости данной величины как функции времени; однако, это может быть реализовано в случае модуляционной калориметрии, вследствие применения к образцу двух независимых сигналов, описанных выше.

Теория модуляционной калориметрии была разработана в 1910, по которой для малого интервала времени нагрев системы можно разделить на нагрев образца и нагрев окружающей среды [70]:

$$(p_0 + p \sin \omega t)\Delta t = cm\Delta T + Q(T)\Delta t, \quad (2.8)$$

где $p_0 + p \sin \omega t$ – временная зависимость тепловой мощности, подводимой к образцу,

m, c, T – масса, теплоемкость и температура образца, соответственно,

$Q(T)$ – мощность тепловых потерь,

ω - угловая частота модуляции ($\omega = 2\pi f$)

ΔT – изменение температуры за интервал времени Δt .

Если принять, что $T = T_0 + \theta, \theta \ll T_0$ и $Q(T) = Q(T_0) + Q'\theta$, получим:

$$(p_0 + p \sin \omega t) = cm \left(\frac{d\theta}{dt} \right) + Q(T_0) + \left(\frac{dQ}{dT} \right) \theta \quad (2.9)$$

Если мощность, уходящая на потери, равна p_0 , $cm\Delta T = 0$. При наложении условий $Q(T_0) = p_0$ и $\theta = \theta_0 \sin(\omega t - \varphi)$ уравнение (2.9) примет вид:

$$\theta_0 = \frac{p}{\sqrt{(cm\omega)^2 + Q'^2}} \quad (2.10)$$

$$\tan \varphi = \frac{cm\omega}{Q}, \quad (2.11)$$

где θ - амплитуда модуляции температуры, φ - разность фаз колебаний температуры образца и мощности, приложенной к образцу. Чаще всего предполагается, что режим адиабатический и $\tan \varphi \gg 1$ ($\sin \varphi = 1$). Если разность фаз близка к 90° , коррекция на потери тепла незначительна, что означает, что осцилляции потери тепла из-за осцилляций температуры значительно меньше, чем осцилляции мощности нагрева. В данных условиях теплоемкость образца записывается как

$$mc = \frac{p}{\omega\theta_0} \quad (2.12)$$

Выражение (2.12) является основным уравнением модуляционной калориметрии. Если условия считаются неадиабатическими, (2.12) переписывается в следующем виде:

$$mc = \frac{p}{\omega\theta_0} \sin \varphi \quad (2.12)$$

Из выражения (2.12) можно заключить, что теплоемкость образца может быть легко найдена через разность фаз колебаний температуры образца и мощности, приложенной к образцу.

2.3 Сверхбыстрая калориметрия на чипе (нанокалориметрия)

Сверхбыстрая сканирующая калориметрия (Fast Scanning Calorimetry, FSC), или нанокалориметрия, позволяет проводить теплофизические эксперименты на образцах весом несколько наногамм с применением чрезвычайно высоких скоростей нагрева/охлаждения (до 10^6 °C/сек). Использование высоких скоростей сканирования по температуре дает возможность достичь квази-адиабатических

условий, так как тепло не успевает рассеиваться и расходуется лишь на нагрев активной области нанокалориметрического сенсора:

$$P(t) = C_p(T) \cdot \beta, \quad (2.13)$$

где $C_p(T)$ – суммарная теплоемкость сенсора и образца.

Интерес к нанокалориметрии существенно вырос в последние десятилетия благодаря развитию нанотехнологий; данная методика стала одной из наиболее эффективных с точки зрения характеристики теплофизических свойств наноструктурированных материалов в малых количествах (несколько нанограмм). В данном случае количество теплоты, получаемой или высвобождаемой образцом, чрезвычайно мало (порядка 10^{-8} Ватт), и таким образом, не может быть измерено методами ДСК. Кроме того, работа с образцами малой массы дает одно важное преимущество, а именно возможность применять чрезвычайно высокие контролируемые скорости нагрева/охлаждения (до 10^6 °С/сек), так как скорость нагрева обратно пропорциональна массе образца при заданной мощности нагрева [71, 72, 73].

Пример MEMS сенсора, используемого в нанокалориметрических измерениях, приведен на рисунке 2.4. Как правило, он представляет собой закрепленную в кремниевой оправе мембрану из аморфного нитрида кремния (SiN_x) толщиной до 1 мкм. На данную мембрану нанесены электроды, выполняющие роль резистивных нагревателей и термопар. Для наглядности на рисунке 2.4 нагреватели обозначены желтым и красным цветами, а термопары – фиолетовым цветом.

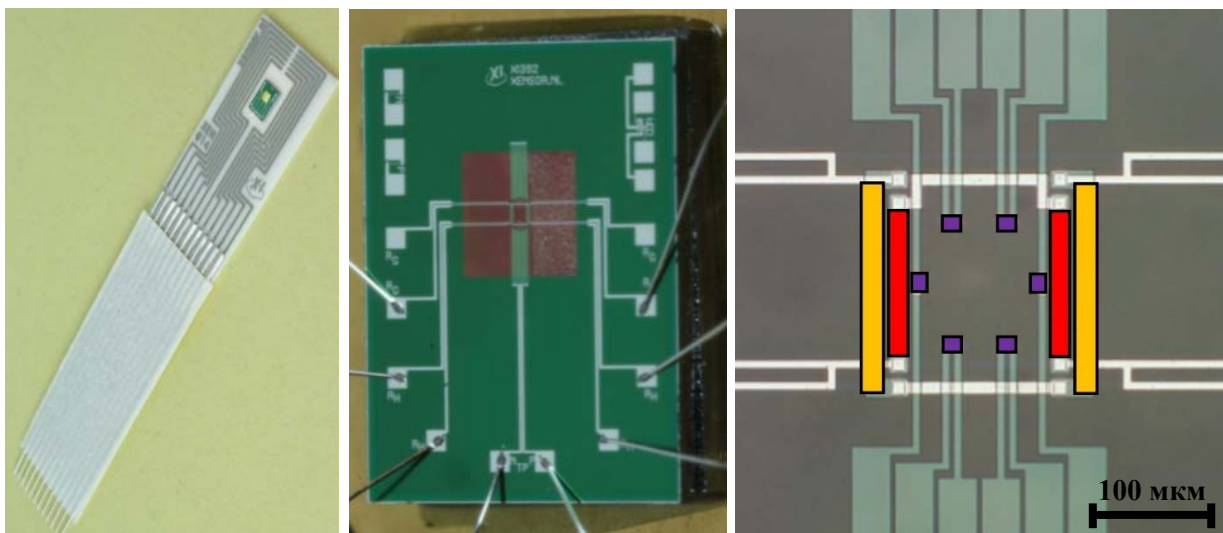


Рисунок 2.4 – Фотография нанокалориметрического сенсора (слева), увеличенная фотография кремниевой рамки сенсора (посередине) и микрофотография активной области нанокалориметрического сенсора (справа).

В настоящей работе для проведения экспериментов использовался прибор Нанокалориметр, созданный в лабораторных условиях на базе лаборатории инженерного материаловедения факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М.В.Ломоносова. Данный прибор позволяет проводить стандартные нанокалориметрические измерения с очень малыми образцами, массы которых составляет единицы нанogramм и даже сотни пикogramм. Это позволяет исследовать с его помощью тонкопленочные образцы на подложках (например, полимерные пленки, полученные центрифугированием), микрофрагменты полимерных волокон, отдельные микрочастицы различных порошков и т.д. Высокая чувствительность, необходимая для работы с образцами малой массы, достигается благодаря реализации в Нанокалориметре высоких скоростей нагрева/охлаждения (до 10^5 °C/сек) в режиме DC калориметрии (то есть в экспериментах с постоянными скоростями нагрева и охлаждения) и высокой частоте модуляции температуры (до 1.0 кГц для сенсоров, использованных в данной работе) в режиме AC калориметрии (или модуляционной калориметрии, описанной ранее). При этом, в Нанокалориметре предусмотрена возможность проведения измерения со скоростями нагрева, характерными для классической

ДСК, и для АС и для DC калориметрии. Фотография использованного прибора приведена на рисунке 2.5, а основные его характеристики – в таблице 2.1



Рисунок 2.5 – Фотография Нанокалориметра с подключенным нанокалориметрическим сенсором.

Таблица 2.1 – Основные характеристики Нанокалориметра.

Диапазон температур образца в режиме медленных нагревов	173 – 523 К (от -100 до +250 °С)
Диапазон температур образца в режиме быстрых (за несколько мс) нагревов	173 – 573 К (от -100 до +500 °С)
Погрешность температуры образца	не хуже 1.0 К
Разрешение по температуре образца	не хуже 0.001 К
Максимальная скорость нагрева образца	до 1 000 000 К/с
Два режима измерений	- режим АС (модуляция температуры относительно заданного уровня или модуляция температуры с синхронным детектированием на удвоенной частоте) - режим DC (нагрев импульсами прямоугольной или иной формы);
Три режима нагрева	- с помощью внешнего нагревателя - с помощью внутреннего (установленного на мембране датчика) нагревателя - с помощью сочетания этих нагревателей
Частотный диапазон модуляции температуры	от 1.0 Гц до 40 кГц;
Точность измерения фазового сдвига температурного отклика образца	не хуже 0.05°;

Максимальная частота выборки (разрешение по времени)	200 кГц (5 мкс);
Максимальная емкость буфера	100 000 шагов изменения температуры

На данный момент Нанокалориметр предусматривает возможность работы с нанокалориметрическими сенсорами, серии XEN-393 производства компанией Xensor Integration (Нидерланды), один из которых представлен на фотографии 2.4. Использование широкого спектра различных сенсоров позволяет варьировать такие параметры, как активная область сенсора, максимальная скорость нагрева, температурный диапазон измерений и др. Возможности предлагаемого прибора довольно широки: исследование неравновесных состояний вещества для лучшего понимания и оптимизации условий получения новых материалов, возможность получения полностью аморфного состояния металлов [74], полимеров [75] и полупроводников [76], изучение термодинамических и кинетических процессов при кристаллизации и плавлении полимеров [77], сверхбыстрая закалка образцов и последующее их изучение, оптимизация технологии производства новых фармацевтических препаратов и взрывчатых веществ, исследования при разработке новых технологий обработки поверхностей, основанных на контролируемой модификации поверхностных слоев толщиной порядка нескольких нанометров и т.д.

Безусловно существуют аналоги Нанокалориметра, к примеру прибор, разработанный группой Шика или коммерчески доступный Flash-DSC компании Mettler-Toledo [77, 78]. Однако стоит отметить, что Нанокалориметр имеет ряд преимуществ по сравнению с ними. К примеру, приборы-аналоги лишены возможности проводить модуляционные калориметрические эксперименты, и таким образом не подходят для изучения поведения образцов в квази-изотермических режимах. Более того, компоновка вышеупомянутых приборов принципиально не позволяет сочетать их с другими экспериментальными методами, поскольку измерительная ячейка смонтирована непосредственно в самом приборе. Наоборот, Нанокалориметр состоит из двух разных блоков, контрольно-измерительный блок и блок нанокалориметрического сенсора. Таким

образом, прибор имеет открытый интерфейс и позволяет сочетать сверхбыструю калориметрию на чипе с другими методами физико-химического анализа (оптическая микроскопия, рентгеноструктурный анализ, атомно-силовая микроскопия, Рамановская микроскопия и т.д.), которые будут подробнее рассмотрены ниже.

2.4 Совмещение нанокалориметрии с оптической микроскопией

Оптическая микроскопия – относительно простой и чрезвычайно эффективный метод для изучения морфологии частично-кристаллических полимеров. Чаще всего при работе с полимерами применяют трансмиссионную микроскопию, при которой свет от источника проходит через исследуемый образец, и далее при помощи линз и фокусирующей системы получается увеличенное изображение. Есть ряд существенных ограничений для применения трансмиссионной оптической микроскопии, и связаны они с разрешающей способностью, контрастностью и освещенностью материала. Разрешающую способность микроскопии можно определить через длину волны света λ и апертуру микроскопа A :

$$d = \frac{\lambda}{A} \quad (2.14)$$

В уравнении (2.14) d есть минимальное различимое расстояние между двумя отдельными точками. Таким образом, максимально возможное разрешение оптического микроскопа составляет 0.5 мкм. Однако, можно значительно улучшить данное значение благодаря увеличению освещенности образца или применению фазового контраста.

Обычно, использование контраста в трансмиссионной оптической микроскопии основано на селективном поглощении света разными частями исследуемого объекта. К примеру, поляризационная оптическая микроскопия используется свойство двойного лучепреломления для определения различных морфологических особенностей полимеров. Некоторые материалы (к примеру, описанные в Главе 1) имеют свойство менять плоскость поляризации линейно

поляризованного света в случае явления двойного лучепреломления при прохождении света через образец:

$$\Delta n = n_e - n_o, \quad (2.15)$$

где n_e и n_o – коэффициенты преломления, соответствующие двум перпендикулярным направлениям. Специфическое оптическое поведение обусловлено тем фактом, что вектор напряженности электрического поля E и вектор электрической индукции непараллельны в анизотропной среде, что приводит к анизотропному распространению света вдоль двух различных направлений оптических индикатрис (например, вдоль кристаллографических осей кристаллических материалов). В случаях, когда степень двойного лучепреломления высока, разность фаз между двух световых волн может достигать $\lambda/4$. Таким образом, линейно поляризованный свет становится поляризованным по кругу, что приводит к дополнительным интерференционным эффектам [40].

В настоящей работе эксперименты по поляризационной оптической микроскопии были поставлены на приборе Carl Zeiss Axiscope A1, оборудованным оптическим поляризатором и цифровой цветной камерой с разрешением 1300x1300 пикселей и глубиной цвета 32 бита и скоростью записи до 7 изображений в секунду. Для исследования структурообразования при кристаллизации полимеров было реализовано совмещение поляризационной оптической микроскопии с нанокалориметрией, путем конструирования специального блока держателя нанокалориметрического сенсора, схема которого приведена на рисунке 2.6.

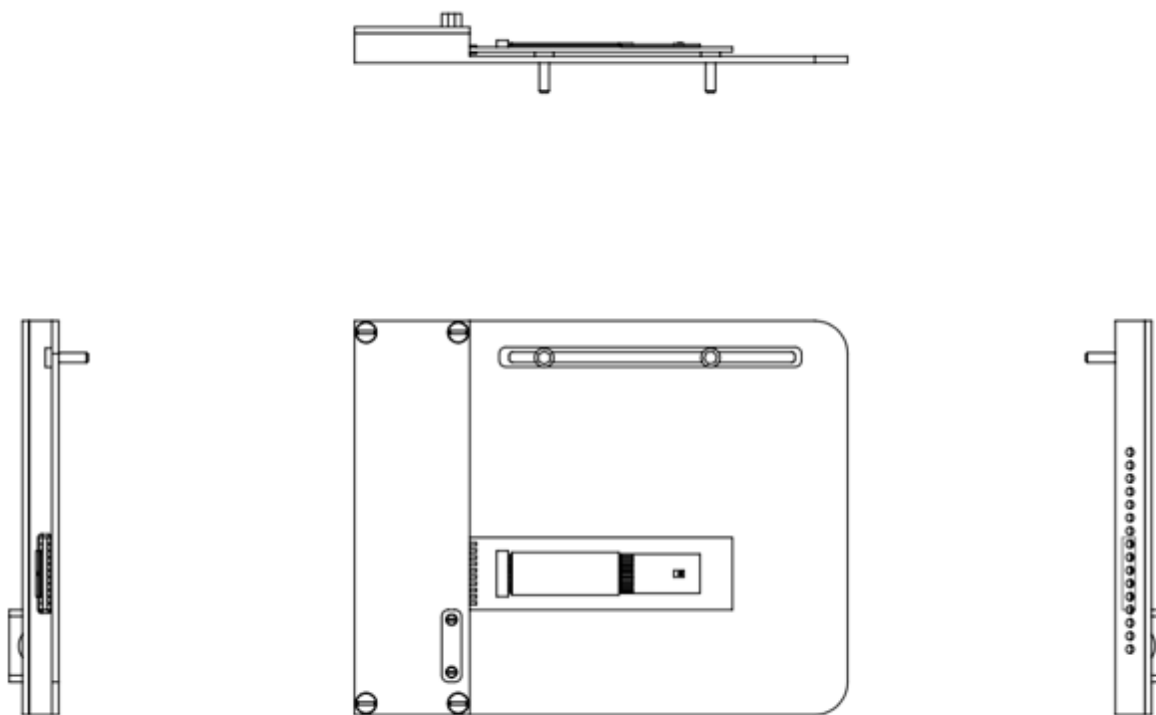


Рисунок 2.6 - Схемы блока держателя для нанокалориметрического сенсора, предназначенный для интеграции нанокалориметрии и оптической микроскопии.

Блок держателей представляет собой модульную конструкцию, состоящую из следующих конструктивных частей – коннектора, держателя для нанокалориметрического сенсора, металлической пластины и кожуха. Данное устройство совместимо с большинством из известных оптических микроскопов, оборудованных X-Y столиками.

При этом реализация блока учитывает специфику используемых нанокалориметрических методов измерения, а именно: высокая чувствительность нанокалориметрического сенсора к электрическому сигналу; широкий диапазон модуляции температуры – от 1.0 Гц до 40 кГц; точность измерения фазового смещения температурного отклика образца – выше 0.05° ; максимальная частота выборки (разрешение по времени) – 5 мкс и др. Поэтому, была реализована стабильная передача аналогового сигнала, получаемого нанокалориметрическим сенсором до блока управления без каких-либо потерь интенсивности сигнала и без внесения дополнительных шумов. Сконструированный держатель также выполняет функцию переходника с

разъема нанокалориметрического сенсора на 25-контактный разъем, используемый в электронном блоке управления Нанокалориметра.

Жесткая фиксация нанокалориметрического сенсора на предметном столике оптического микроскопа необходима для функционирования, так как активная область использованных в работе нанокалориметрических сенсоров составляет всего 100мкм x 100мкм, что делает возможным качественно визуализировать происходящие процессы в образце лишь при оптическом увеличении более, чем в 50 раз. Фокальная плоскость объектива и центр активной области нанокалориметрического сенсора лежат строго в одной плоскости, параллельной плоскости предметного столика микроскопа.

При движении столика микроскопа возможно наложение помех и искажение аналогового сигнала от нанокалориметрического сенсора до аналого-цифрового преобразователя, а также смещение образца, приводящее к выходу из фокальной плоскости. Поэтому крайне важно было разработать систему, обеспечивающую пространственную устойчивость нанокалориметрического сенсора в активной области сканирования микроскопа при перемещении сенсора вместе с блоком держателя, а также обеспечить максимальную защиту аналогового сигнала от помех, связанных с движением образца.

Контрольные блоки, применяемые при работе с нанокалориметрическими сенсорами, нуждаются в измерении окружающей температуры, определяемой посредством внешней термопары. Во избежание температурных градиентов и ошибок при обработке сигналов, получаемых с нанокалориметрического сенсора, термопара контрольного блока фиксируется в непосредственной близости от активной области нанокалориметрического сенсора, что является еще одной конструкционной особенностью модульного держателя нанокалориметрического сенсора. Кроме того, вся сконструированная система обладает компактными размерами и небольшой толщиной для возможности фокусирования света с использованием различных объективов оптических микроскопов. Также, обеспечена возможность работы в

трансмиссионном и отраженном свете. Фотография изготовленного блока держателя и установленного в оптический микроскоп приведена на рисунке 2.7.

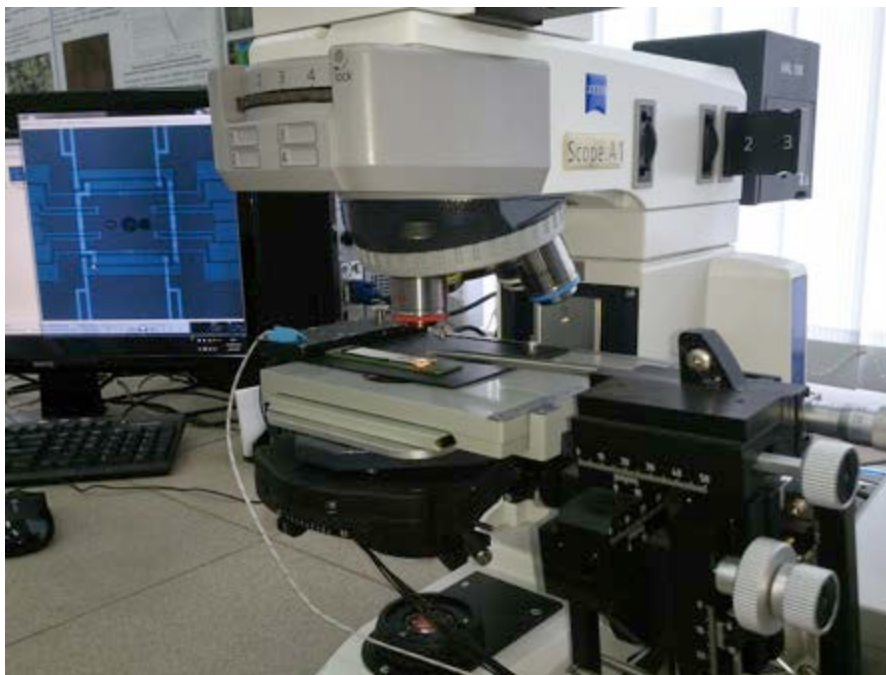


Рисунок 2.7 - Фотография изготовленного и установленного в оптический микроскоп блока держателей нанокалориметрических сенсоров а также установки по совмещению нанокалориметрии с оптической микроскопией.

Стоит отметить, что данная установка также использовалась при калибровке нанокалориметрических сенсоров и приготовлении экспериментальных образцов, т.е. при нанесении полимерных микрофрагментов на активную область нанокалориметрического сенсора; данный процесс будет описан в конце текущей главы.

2.5 Совмещение нанокалориметрии с нано- и микрофокусной рентгеновской дифракцией

За последние пару десятков лет методы рентгеновской дифракции стали одними из наиболее эффективных при изучении широкого спектра материалов. Развитие данных методов стало возможным благодаря появлению новых высокотехнологичных детекторов рентгеновских лучей, а также уникальных оптических фокусируемых систем, позволяющих добиться субмикронного разрешения без большой потери интенсивности. Рентгеноструктурный анализ

мягких частично-упорядоченных сред с использованием синхротронного излучения играет ключевую роль в фундаментальном материаловедении.

В настоящей работе эксперименты по рентгеновской дифракции были проведены в Европейском центре синхротронного излучения (European Synchrotron Radiation Facility, ESRF, Гренобль, Франция). Данный центр является самым высокоэнергетическим в Европе синхротроном третьего поколения с полной энергией в 6 ГэВ, упрощенная схема его устройства и фотография приведены на рисунке 2.8 [79].

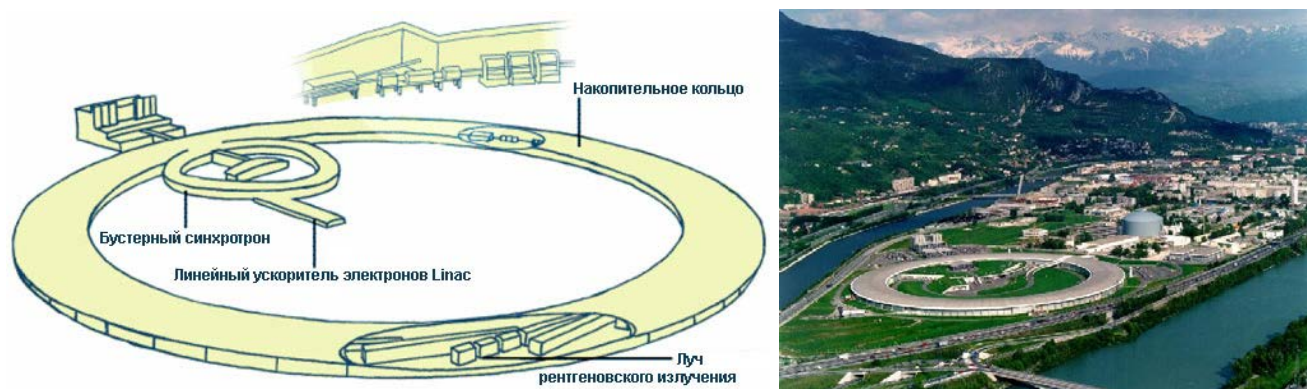


Рисунок 2.8 – Упрощенная схема синхротрона (слева) и фотография Европейского центра синхротронного излучения с высоты птичьего полета (справа).

В отличие от типичных дифрактометров, где рентгеновские лучи генерируются путем торможения электронов анодным материалом, к примеру медью, синхротронное излучение появляется при движении электронов с релятивистскими скоростями по траекториям, искривленным статическим магнитным полем. В данном случае электроны выпускаются электронной пушкой и сперва ускоряются в линейном ускорителе (рисунок 2.8), после чего попадают в бустерное кольцо, где и накапливают энергию. Когда энергия электронов достигает нужного значения, заряженные частицы перемещаются в накопительное кольцо, где они циркулируют в условиях высокого вакуума. В свою очередь большое накопительное кольцо имеет множество линейных ответвлений в тангенциальных направлениях (экспериментальные линии, рисунок 2.9), где траектория электронов и форма электронного пучка контролируются благодаря использованию поворотных и фокусирующих магнитов, выполняющие роль магнитных линз.

Далее электронный луч проходит через ондуляторы, где заряженные частицы вынуждены колебаться в связи с чередованием полюсов магнитного поля, что позволяет генерировать когерентное синхротронное излучение. Ондуляторы могут быть настроены таким образом, что каждая из экспериментальных линий может изменять характеристики спектра синхротронного излучения. Каждая из экспериментальных линий состоит из оптической, экспериментальной контрольной секций, как показано на рисунке 2.9 [79].



Рисунок 2.9 – Схема устройства экспериментальной линии в центре синхротронного излучения.

Оптическая секция позволяет рентгеновский луч формируется с учетом необходимых экспериментальных условий. Чаще всего доступно изменения таких параметров, как энергия, поток фотоном и поперечное сечение пучка. Далее сформированный пучок проходит в экспериментальную секцию с системами контроля положения образцов, регистрации отраженных рентгеновских лучей после их взаимодействия с образцом и т.д.

Эксперименты, описанные в настоящей работе, были поставлены на экспериментальной линии ID13. Данная линия имеет 2 отдельных экспериментальных установки: первая позволяет фокусировать пучок рентгеновских лучей до нескольких микрон, вторая – до нескольких нанометров. В экспериментах с нанометровым разрешением использовались пластины Френеля и нанофокусирующие линзы, расположенные на расстоянии 98 метров от

ондулятора, что позволило сфокусировать пучок рентгеновских лучей до 100x100 нм в поперечном сечении при потере его интенсивности до 90%. Данная экспериментальная установка была использована для сканирования гетерогенных экспериментальных полимерных образцов с высоким пространственным разрешением при использовании рентгеновского пучка. Сканирование образца осуществлялось путем передвижения образца миниатюрными пьезо-двигателями в плоскости, перпендикулярной оси рентгеновского луча. Энергия фотонов в описанных экспериментах составляла 14.9 кэВ; для регистрации дифрагированных рентгеновских лучей использовался детектор FreLon CCD.

В экспериментах с микронным разрешением использовались бериллиевые линзы, расположенные в трансфокаторе под вакуумом на расстоянии 44 м от ондулятора, что позволяло сфокусировать пучок рентгеновских лучей до 14x17 мкм с потоком фотонов в 10 раз выше, чем в случае экспериментах с нанометровым разрешением ($2 \cdot 10^{11}$ Ф/с). Описанная установка была использована для проведения in-situ экспериментов по совмещению нанокалориметрии с методами микрофокусной рентгеновской дифракции. Энергия фотонов в описанных экспериментах составляла 13 кэВ; для регистрации дифрагированных рентгеновских лучей использовался высокочувствительный детектор Eiger 4M компании Dectris [80], работающий на частоте до 500 Гц с задержкой в 10 мкс.

В обоих случаях для калибровки и нормировки вектора рассеяния s ($|s| = 2/\lambda \sin \theta$ где θ -угол Брэгговского отражения, а λ -длина волны) использовались бегенат серебра (для малоуглового рассеяния) и α -оксид алюминия (для широкоуглового рассеяния). Полученные двумерные дифрактограммы были проинтегрированы при помощи пакета PyFAI.

На сегодняшний день была проведена серия успешных опытов по совмещению нанокалориметрии с масс-спектрометрией и трансмиссионной электронной микроскопией [81, 82, 83]. Также, некоторые авторы сообщали об ex-situ экспериментах с использованием нанокалориметрии и синхротронной рентгеновской дифракции для исследования фазового поведения тонких пленок, металлов, а также образцов полиамида и изотактического полипропилена [84, 85,

86, 87]. Однако, работы по in-situ совмещению методов нанокалориметрии и рентгеновской дифракции впервые были выполнены автором данной диссертации и его коллегами [88, 89, 90, 80, 91].

Схематическое представление и фотография реализованного совмещения двух физико-химических методов приведено на рисунках 2.1 и 2.2, соответственно.

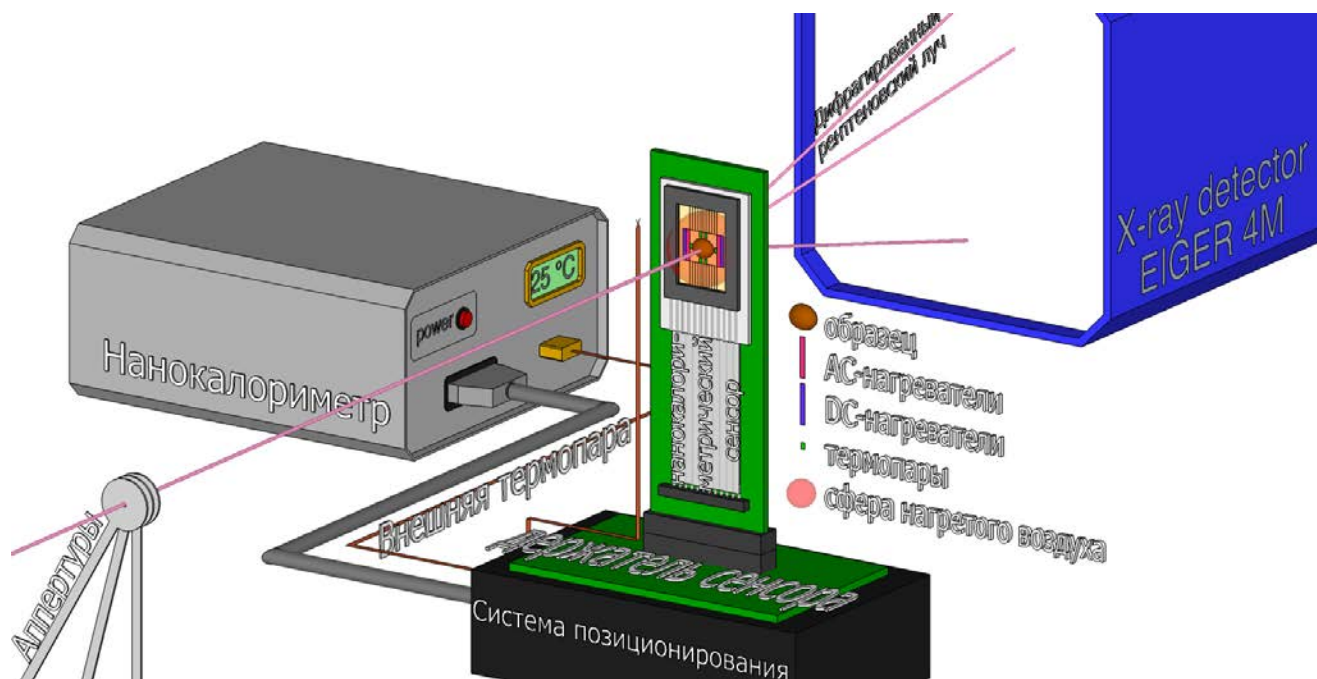


Рисунок 2.10 – Схема экспериментальной установки, использованной для in-situ совмещения нанокалориметрии с рентгеновской дифракцией.

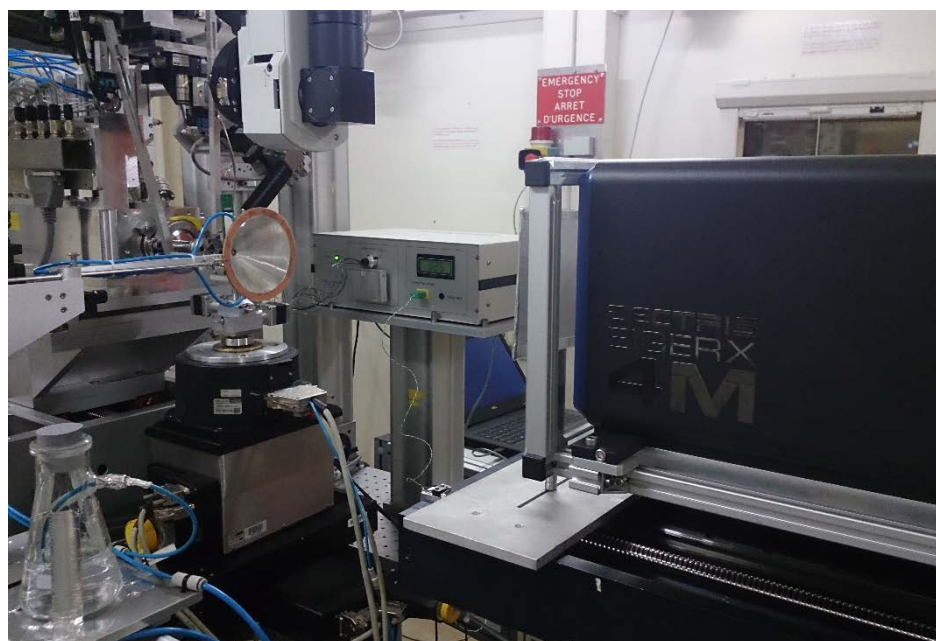


Рисунок 2.11 – Фотография экспериментальной установки, использованной для *in-situ* совмещения нанокалориметрии с рентгеновской дифракцией.

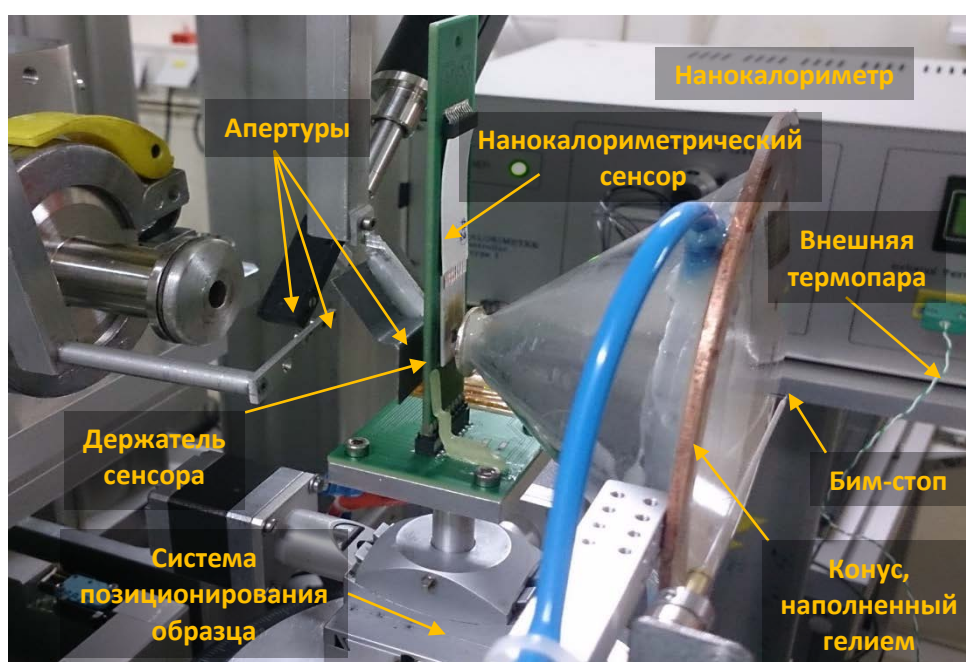


Рисунок 2.12 – Фотография экспериментальной установки, использованной для *in-situ* совмещения нанокалориметрии с рентгеновской дифракцией.

На рисунке 2.12 представлен приближенный вид использованной установки. Позицией 5 на рисунке обозначен бим-стоп, представляющий собой цилиндр из свинца с диаметром основания менее 500 мкм, закрепленный на тонком стеклянном капилляре вдоль направления прохождения рентгеновского луча. Его присутствие в системе обусловлено необходимостью препятствовать попаданию

прямых недифрагированных рентгеновских лучей высокой интенсивности на экран детектора, во избежание его повреждения. Для того, чтобы иметь сигнал малоуглового рассеяния, бим-стоп отодвигался от образца на 8 см. Конус, наполненный гелием и расположенный между образцом и бим-стопом, необходим для минимизации рассеяния рентгеновских лучей на воздухе. Расстояние от образца до детектора подбирались таким образом, чтобы было возможно фиксировать как сигналы малоуглового рассеяния, так и рассеяния на больших углах. Положение образца и область сканирования задавались непосредственно перед экспериментом при помощи микроскопа, настроенного таким образом, что его оптическая ось в точности соответствует направлению прохождения рентгеновского луча.

Благодаря использованию описанного ранее Нанокалориметра могут быть реализованы эксперименты по АС и ДС калориметрии с использованием различных пользовательских термических программ. Доступен широкий спектр скоростей нагрева/охлаждения: от 1 °С/мин до 10⁶ °С/сек. В данной работе в экспериментах использовался температурный интервал от комнатной температуры до +500 °С, однако стоит отметить, что установка может быть усовершенствована при помощи специально разработанной станции охлаждения, что позволяет исследовать образцы при отрицательных температурах а также использовать сверхбыстрые контролируемые скорости охлаждения. Вся система управляется при помощи специально разработанного ПО для среды Windows и Unix; кроме того, была реализована интеграция ПО Нанокалориметра с ПО дифрактометра, при котором накопление детектором двумерных дифрактограмм автоматически начинается одновременно с запуском пользовательской температурной программы.

2.6 Описание исследованных экспериментальных образцов и методики пробоподготовки для проведения измерений

Для выполнения данной работы был выбран полужесткоцепной ароматический полиэстр поли(триметилен терефталат) (ПТМТФ). ПТМТФ синтезируют путем поликонденсации 1,3-пропанодиола с диметил терефталатом,

либо с терефталевой кислотой. Данный полимер имеет высокую температуру плавления и обладает замечательными механическими свойствами, т.о. он сочетает в себе преимущества поли(этилен терефталата) (ПЭТФ) и поли(бутилен терефталата) (ПБТФ) [92]. Структура ПТМТФ приведена на рисунке 2.13.

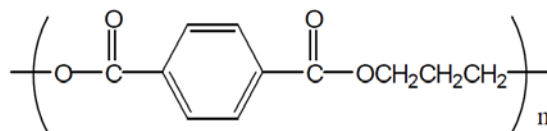


Рисунок 2.13 – Химическая структура поли(триметилен терефталата).

В данной работе использовался коммерчески доступный полимер (Corterre LP 509200, Shell) со средней молекулярной массой $M_n = 17300$ г/моль и средним молекулярным весом $M_w = 35200$ г/моль. Таким образом, полидисперсность использованного полимера составляет $M_w/M_n = 2$. Стоит отметить, что благодаря изобретению новой технологии производства полимера в 1998 [93], ПТМТФ стал коммерчески доступным и приобрел широкое практическое применение: к примеру, волокна ПТМТФ составляют основу коврового материала. Однако для выполнения данной работы ПТМТФ был выбран из-за интересного с точки зрения фундаментальной науки термического поведения.

В первую очередь стоит отметить сдвиг температуры стеклования T_g в зависимости от условий кристаллизации, что характерно для полужесткоцепных частично-кристаллических полимеров [94, 95]. Более того, исходя из изменения величины теплоемкости при переходе через точку стеклования, было доказано наличие жесткой аморфной области (приграничный слой аморфного материала рядом с упорядоченными цепями), гораздо меньшей, чем у ПЭТФ и ПБТФ [96].

Однако данная работа больше касается феноменов, связанных со сложными механизмами плавления ПТМТФ. Термодинамика образования кристаллов ПТМТФ и их структура интенсивно изучались методами калориметрии и оптической микроскопии последние два десятка лет [93, 94, 97, 98, 99, 100]. Проблема заключается в том, что при плавлении, в зависимости от условий кристаллизации, кривой ДСК ПТМТФ могут демонстрировать один, два и более

пиков плавления. Механизмы явления множественного плавления, также наблюдаемого и на других полужесткоцепных полимерах, до сегодняшнего дня остаются предметом научных обсуждений. Одно из объяснений данного феномена основывается на предположении об образовании кристаллов различного «качества», что приводит к более раннему плавлению менее термодинамически стабильных кристаллов и их последующей рекристаллизации с образованием более термодинамически стабильных кристаллов. Другая, альтернативная модель предполагает, что различные эндотермические пики на кривых ДСК соответствуют плавлению различных популяций кристаллических областей, т.е. отдельной части ламели или целой ламели. Примеры типичных для ПТМТФ кривых ДСК приведены на рисунке 2.14.

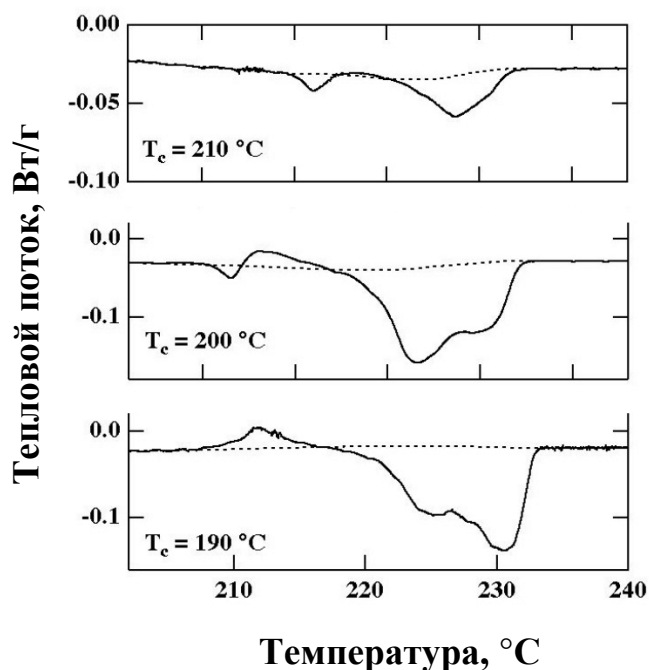


Рисунок 2.14 – Примеры кривых ДСК, полученных в ходе нагрева со скоростью 1 °С/мин образцов поли(триметилен терефталата), изотермически закристаллизованных при различных температурах.

Стоит отметить, что каждая из предложенных моделей все еще оставляет ряд неразрешенных вопросов и требует существенных доработок и экспериментальных подтверждений. Кроме того, в некоторых работах были приведены доказательства того факта, что термодинамика полимерных кристаллов определяется не только их толщиной, как предполагает классическая теория Гиббса-Томсона, но также может

зависеть и от других параметров, таких, как толщина аморфного межламеллярного слоя [101].

Существенным достижением в понимании процессов кристаллизации полужестких частично-кристаллических полимеров были работы Розенталя М. и Иванова Д.А. [39, 37, 36]. Данные работы посвящены изучению взаимосвязи образования кольцевых сферолитов ПТМТФ при различных температурах кристаллизации с термодинамическим поведением полимера и описывают образование закрученных ламелей, упакованных далее в ламеллярный стек. Однако, все еще имеется ряд спорных вопросов, касающихся данных процессов, ответить на которые стало возможным благодаря применению вышеописанной методик совмещения нанокалориметрии с другими методами физико-химического анализа структуры полимеров.

Для исследования образцов частично-кристаллических полимеров при помощи совмещения нанокалориметрии с другими методами физико-химического анализа структуры полимеров была разработана специальная методика пробоподготовки экспериментальных образцов. На первом этапе экструзией из расплава полимера получали волокна диаметром от 10 до 100 мкм, микрофотографии которых приведены на рисунке 2.15.

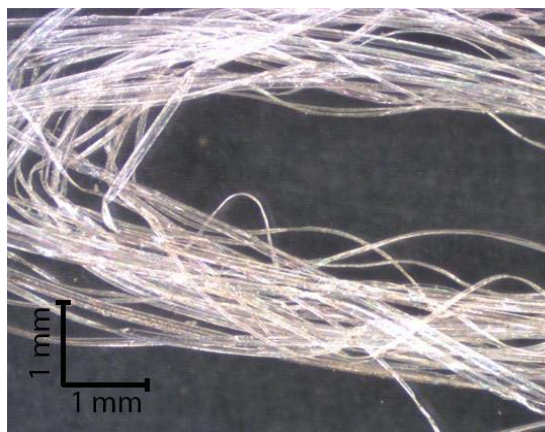


Рисунок 2.15 – Микрофотографии волокон поли(триметилен терефталата), полученных методом экструзии из расплава.

Далее при помощи скальпеля полученные волокна были нарезаны на микрофрагменты длиной от 30 до 80 мкм. Процедура нанесения фрагментов микроволокон полимеров приведена на рисунках 2.16-2.18. В данной процедуре

использовался классический микроманипулятор, при помощи которого осуществляется выбор микрочастицы, ее захват зондом микроманипулятора и позиционирование микрочастицы на нанокалориметрическом сенсоре под оптическим микроскопом. 4.1

При помощи зонда микроманипулятора захватывается микрочастица исследуемого материала, как показано на рисунке 2.16:

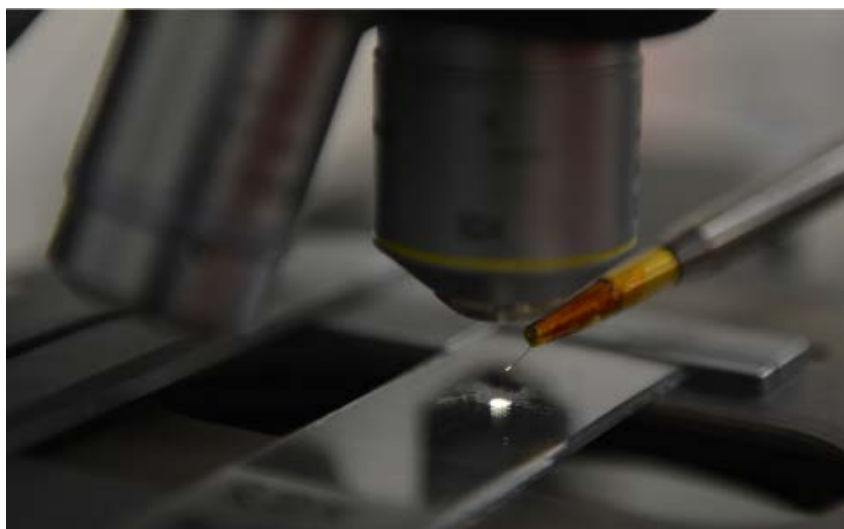


Рисунок 2.16 – Фотография процедуры захвата микрочастицы зондом микроманипулятора.



Рисунок 2.17 – Микрофотография фрагмента микроволокна полимера, захваченной зондом микроманипулятора.

Захваченная микрочастица исследуемого материала помещается на активную область нанокалориметрического сенсора, как показано на рисунке 2:18.

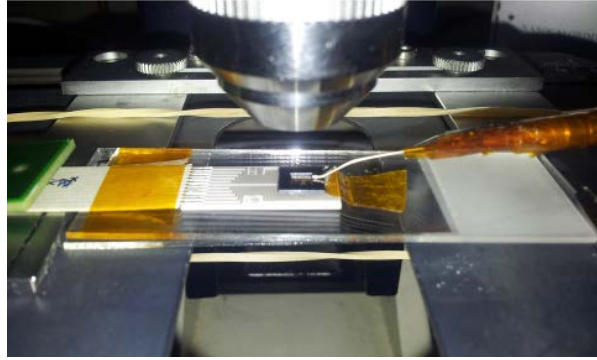


Рисунок 2.18 – Процедура нанесения фрагмента микроволокна полимера на активную область нанокалориметрического сенсора.

При выполнении описанных выше действий очень важно следить за тем, чтобы нанесенный образец не выходил за границы активной области нанокалориметрического сенсора. Так как при нагреве активной области нанокалориметрического сенсора возникает температурный градиент, данное условие повышает точность проводимых экспериментов, что будет описано в следующей главе настоящей работы.

На рисунке 2.19 приведена микрофотография активной области нанокалориметрического сенсора с нанесенным на нее микрофрагментом волокна ПТМТФ. Стоит отметить, что данная методика позволяет оценить массу образца; в данном случае диаметр волокна составлял 25 мкм, а его длина – 80 мкм. Соответственно, зная плотность ПТМТФ ($1,35 \text{ г/см}^3$) можно получить, что масса данного образца составляет 60 нг.

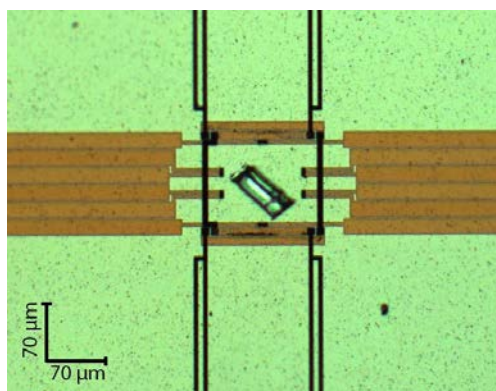


Рисунок 2.19 - Микрофотография активной области нанокалориметрического сенсора с нанесенным на нее микрофрагментом волокна ПТМТФ.

На рисунке 2.20 приведена микрофотография образца ПТМТФ, полученного путем плавления микрофрагмента волокна и последующей изотермической кристаллизации при 190 °С.

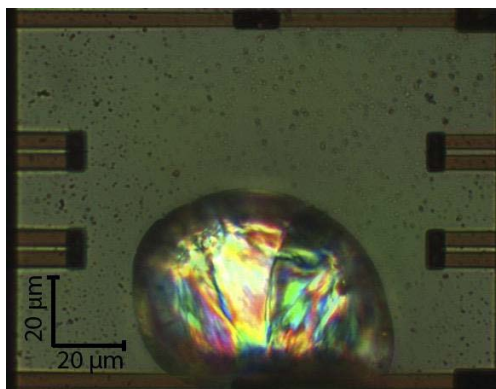


Рисунок 2.20 – Микрофотография образца ПТМТФ, полученного путем плавления микрофрагмента волокна и последующей изотермической кристаллизации при 190 °С.

Далее образец накрывался тонкой нитрид-кремниевой мембраной (толщина 1 мкм), закрепленной на кремниевой рамке для того, чтобы минимизировать процессы деградации полимера в ходе многочисленных нагревов/охлаждений при проведенных экспериментах. Фотография полученной конструкции приведена на рисунке 2.21. Стоит отметить, что материалы использованной мембраны и активной области нанокалориметрического сенсора не вносят дополнительных сигналов при проведении экспериментов по рентгеновскому рассеянию, а также прозрачны для оптических лучей света лампы микроскопа.

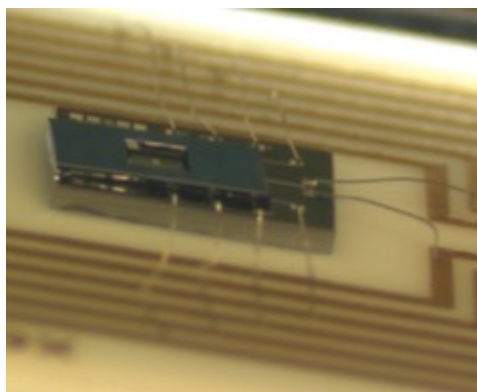


Рисунок 2.21 – Фотография нанокалориметрического сенсора с нанесенным на его активную область образцом ПТМТФ. Активная область сенсора накрыта сверху нитрид-кремниевой мембраной, натянутой на кремниевую рамку.

В данном разделе также стоит описать кристаллическую структуру использованных образцов ПТМТФ, для дальнейшего сравнения полученных экспериментальных данных с литературными. На сегодняшний день считается, что ПТМТФ имеет кристаллическую решетку триклинной сингонии с пространственной группой $P-1$, в результате чего элементарная ячейка состоит из двух мономеров, как показано на рисунке 2.22.

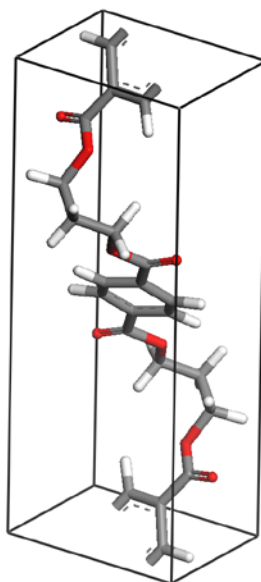


Рисунок 2.22 – Строение элементарной ячейки кристаллической решетки ПТМТФ.

В данной работе принималось, что при нормальных условиях параметры ячейки ПТМТФ были следующие: $a=4.60$, $b=6.22$, $c=18.36$, $\alpha=97.8^\circ$, $\beta=90.8^\circ$, $\gamma=111.3^\circ$ [39].

Глава 3 Исследование фазовых превращений поли(триметилен терефталата) при помощи традиционных методов физико-химического анализа

Изучение процессов структурообразования и феномена множественного плавления образцов поли(триметилен терефталата) в данной работе начиналось с использованием традиционных методов физико-химического анализа, таких как дифференциальная сканирующая калориметрия. Образец полимера изотермически кристаллизовался из расплава с последующим сканированием по температуре до достижения расплавленного состояния. Температура изотермической кристаллизации варьировалась от 130 до 195 °С и достигалась с максимальной возможной скоростью охлаждения (в случае использованного прибора Perkin-Elmer DSC-8000 - 600 °С/мин). Обобщенный температурный профиль экспериментов представлен на рисунке 3.1.

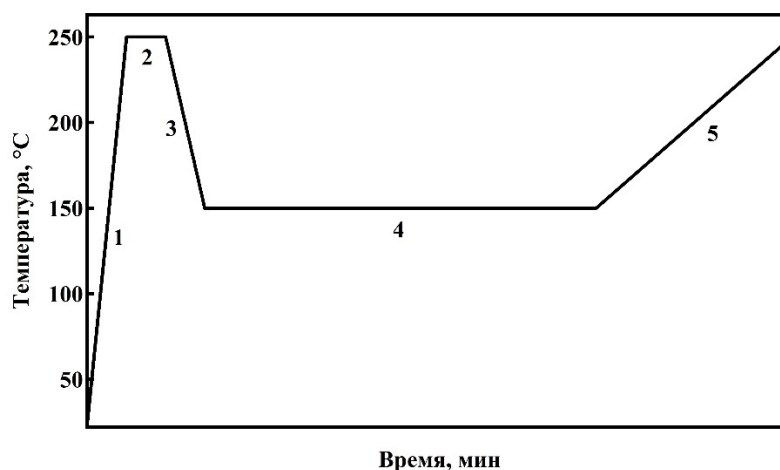


Рисунок 3.1 – Температурный профиль, использованный в экспериментах ДСК. 1 – нагрев от комнатной температуры до 250 °С с целью «стирания» термической истории образца и его перевода в равновесный расплав. 2 – изотермический сегмент (30 сек) в расплавленном состоянии. 3 – быстрое охлаждение образца со скоростью 600 °С/мин до температуры кристаллизации (от 130 до 195 °С). 4 – изотерма при температуре кристаллизации, время которой варьировалось в зависимости от температуры (от 5 мин до 1 часа). 5 – нагрев образца до 250 °С со скоростями от 1 до 100 °С/мин.

Процесс кристаллизации контролировался при помощи визуализации экзотермического пика кристаллизации на кривой ДСК в координатах тепловой поток – время. Как видно по рисункам 3.2 и 3.3, полупериод кристаллизации растет с повышением температуры. Мониторинг теплового потока позволял эффективно определить характерные времена кристаллизации из расплава при температурной выдержке.

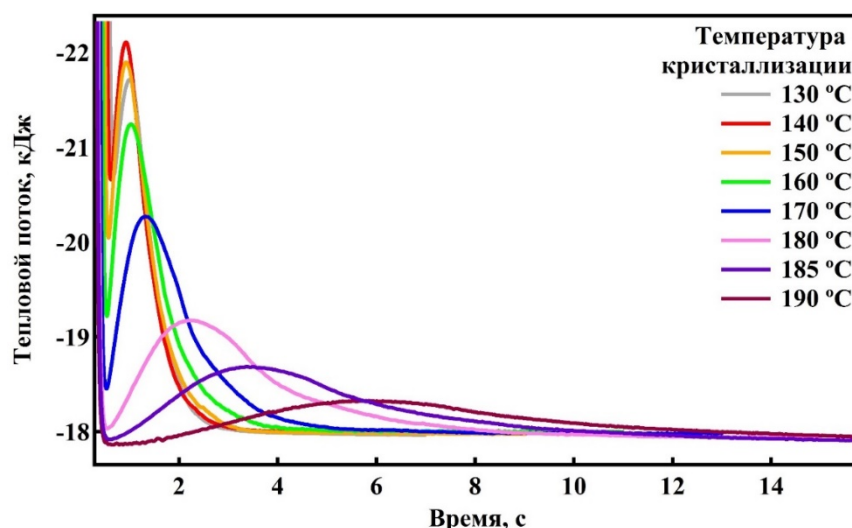


Рисунок 3.2 – Кривые ДСК, полученные при изотермической кристаллизации поли(триметилен терефталата) при различных температурах.

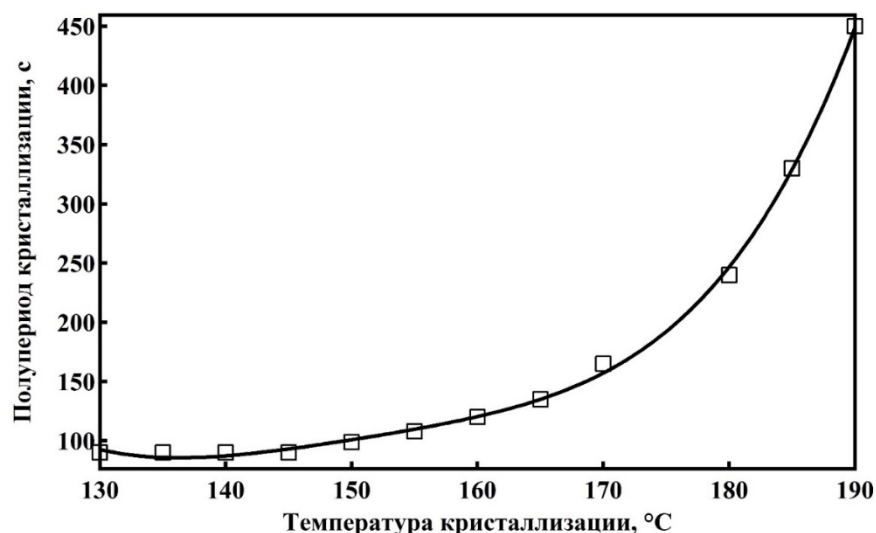


Рисунок 3.3 – Зависимость полупериода кристаллизации поли(триметилен терефталата) в интервале температур кристаллизации от 130 до 190 °C.

Стоит отметить, что, судя по данным, представленным на рисунке 3.2, в случае быстрой кристаллизации при более низких температурах процесс мог

начинаться уже в ходе охлаждения. Данный факт свидетельствует о недостаточной скорости охлаждения образца, достижимой в использованном приборе. Таким образом, в этих условиях нельзя с уверенностью заключить, что весь образец был закристаллизован при одной и той же температуре: возможно, что часть кристаллов или отдельные зародыши были сформированы еще до начала изотермического сегмента, при более высокой температуре. Были предприняты попытки снижения массы образца с целью повышения контролируемой скорости охлаждения, однако чувствительности прибора оказалось недостаточно, чтобы работать с образцами массой менее 1 мг.

После каждой изотермической кристаллизации образец поли(триметилен терефталата) подвергался нагреву до 250 °С с различными скоростями. На рисунках 3.4-3.5 представлены кривые ДСК, полученные в ходе нагревов закристаллизованных образцов со скоростями 1 °С/мин и 100 °С/мин, соответственно. Почти во всех экспериментах начало нагрева сопровождается экзотермическим пиком, что может свидетельствовать о протекании высокотемпературной перекристаллизации и формировании новой популяции кристаллов. Более того, в случае высокотемпературной кристаллизации пик плавления начинает расщепляться на 2, а в некоторых случаях на 3 эндотермических пика. Также стоит отметить кинетический эффект: в случае нагрева со скоростью 100 °С/мин при высокотемпературной кристаллизации присутствует еще один эндотермический пик при более низких температурах с последующей перекристаллизацией и финальным нерасщепленным эндотермическим пиком плавления (рисунок 3.5).

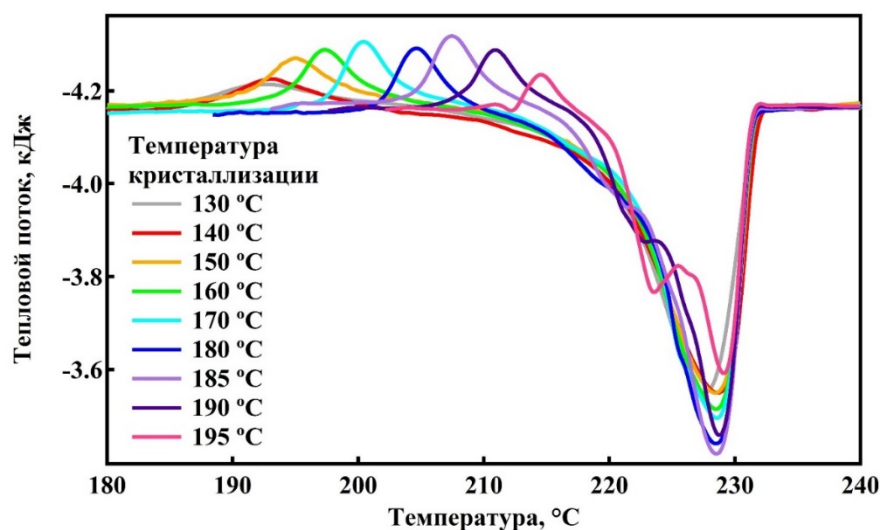


Рисунок 3.4 - Кривые ДСК, полученные при нагреве со скоростью 1 °C/мин образцов поли(триметилен терефталата), закристаллизованных при различных температурах.

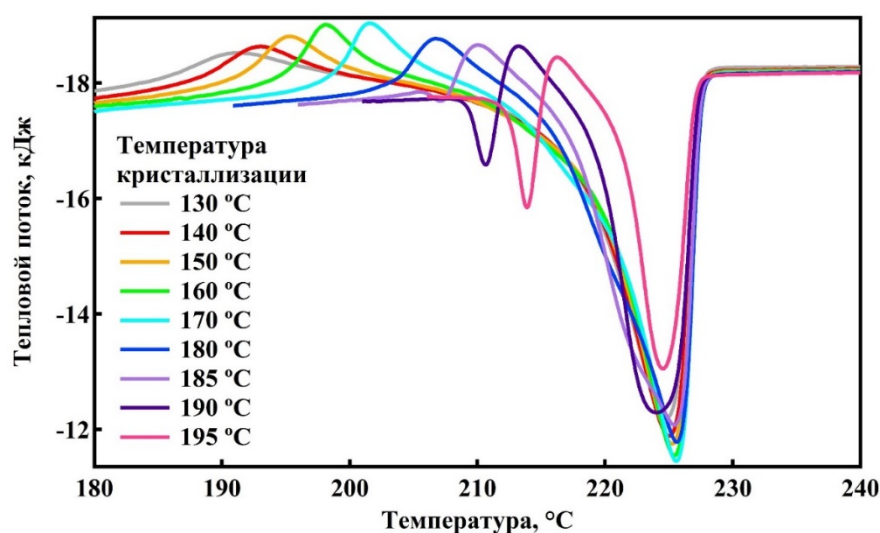


Рисунок 3.5 - Кривые ДСК, полученные при нагреве со скоростью 100 °C/мин образцов поли(триметилен терефталата), закристаллизованных при различных температурах.

Стоит отметить, что в ходе многочисленных нагревов, охлаждений и фазовых превращений полимер может претерпевать различные изменения, связанные с изменением его молекулярного веса и деградацией материала. Чтобы убедиться в том, что наблюдаемые эффекты не являются существенными для данных экспериментов, были сняты кривые ДСК при нагреве экспериментальных образцов со скоростью 1 °C/мин до и после проведенного эксперимента. По рисунку 3.6 видно, что калориметрические кривые почти не отличаются, что

свидетельствует о том, что описанные ранее эффекты связаны лишь с термической историей образца.

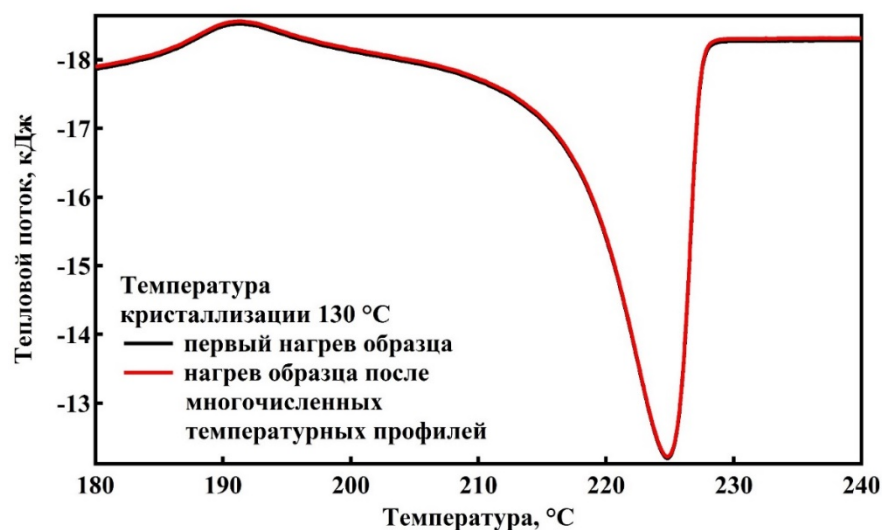


Рисунок 3.6 - Кривые ДСК, полученные при нагреве со скоростью 1 °C/мин образцов поли(триметилен терефталата), закристаллизованных при температуре 130 °C до и после многочисленных экспериментов по кристаллизации из расплава.

Были приняты попытки проведения экспериментов с более высокими скоростями нагрева (500-600 °C/мин), однако инструментальной особенностью использованного прибора является появление нежелательных эндотермических и экзотермических пиков на кривых, связанных с использованием в приборе принципа компенсации мощности. Кроме того, было установлено, что даже данных скоростей недостаточно для того, чтобы предотвратить рекристаллизацию образца и однозначно объяснить наблюдаемые расщепления пиков плавления.

Также стоит отметить, что на ранних этапах работы для установления взаимосвязи образованной в ходе кристаллизации структуры поли(триметилен терефталата) с его теплофизическими свойствами были поставлены ex-situ эксперименты, которые подразумевали получение тонких полимерных пленок в условиях, точно повторяющих термические режимы кристаллизации в экспериментах ДСК. Полимерные пленки получались путем расплава материала между двух стеклянных подложек при непрерывном давлении на подложки с двух сторон для уменьшения толщины пленки. Однако, такой способ имеет ряд недостатков. В частности, невозможно контролировать толщину и равномерность

образовавшейся пленки, что не затрудняло получение отдельных изолированных сферолитных структур. Также для проведения рентгеноструктурных исследований необходимо было отделять пленку от подложки, что подразумевало использование плавиковой кислоты. Ну и наконец, скорости охлаждения до температуры кристаллизации были недостаточными для того, чтобы предотвратить кристаллизацию уже в ходе процесса охлаждения. Для дальнейшего исследования данного вопроса стала очевидной необходимость использования других методов физико-химического анализа, чему и посвящены следующие разделы данной работы.

Глава 4 Исследование фазовых превращений поли(триметилен терефталата) при помощи совмещения нанокалориметрии и оптической микроскопии

Как было упомянуто ранее, использованный в работе прибор Нанокалориметр помимо быстрых нагревов может работать в режиме модуляционной калориметрии, что дает возможность исследовать экспериментальные образцы при скоростях нагрева, аналогичным ДСК. Таким образом, можно полностью воспроизвести проведенные на ДСК эксперименты с типичными скоростями нагрева 1-100 °С/мин, однако при этом использовать все преимущества нанокалориметрии. Во-первых, можно исследовать образцы массой до 100 нг, что позволяет применять режимы сверхбыстрого охлаждения и таким образом избежать процессов неконтролируемой кристаллизации в процессе охлаждения. Во-вторых, при помощи совмещения нанокалориметрии с оптической микроскопией, описанного в Главе 2, можно контролировать процессы изотермической кристаллизации и конечную микроструктуру образцов.

Далее будут описаны некоторые особенности, связанные с проведенными экспериментами.

4.1 Калибровка нанокалориметрических сенсоров

В первую очередь стоит отметить, что перед проведением нанокалориметрических измерений необходимо провести калибровку нанокалориметрического сенсора. В данной работе использовались нанокалориметрические сенсоры XEN-39392, имеющие активную область с размерами 100 x 100 мкм², однако данная процедура может быть применена для калибровки любых других нанокалориметрических сенсоров.

Для проведения температурной калибровки в первую очередь определялась зависимость температуры сенсора от сопротивления нагревателей. Полученная зависимость аппроксимировались квадратичной функцией, и вычисленные коэффициенты записывались в файл калибровки в следующем виде:

$$T_{hr} = -1083 + 0.62691 \times R_{hr} - 2.0317 \cdot 10^{-5} \times R_{hr}^2 \quad (4.1)$$

На следующем этапе определялась зависимость температуры нагревателя от приложенного к нему напряжения. Перед ее определением сенсор оставался в покое в течение 30 минут, чтобы его температура датчика сравнялась с температурой окружающей среды. В ходе калибровочных измерений напряжение наращивалось от 0 до 9 В. После получения данных была проведена проверка, какая температура нагревателя (статическая или динамическая) лучше описывается аппроксимирующей зависимостью. Эти две температуры соответствуют двум методикам измерения сопротивления, основанным на АС и DC измерениях, соответственно. В нашем случае лучшей оказалась аппроксимация для статической температуры, которую можно представить в виде:

$$T = 26.114 - 3.78 \times U_{hr} + 8.2642 \times U_{hr}^2 - 0.41764 \times U_{hr}^3 \quad (4.2)$$

Перед калибровкой чувствительности термобатареи отключалась модуляция тока питания, поскольку она не позволяет правильно измерить остаточное напряжение смещения на термобатарею («OffsetVoltage»). Компенсация этого смещения производилась следующим образом:

$$U_{tpl} = 0.000mV - OffsetVoltage \quad (4.3)$$

После определения данного параметра включалась модуляция тока, и заново снимался профиль нагрева по напряжению. Для полученных данных вычислялась полиномиальная аппроксимация зависимости температуры нагревателя от напряжения на термобатарею:

$$T_{tpl} = 18.726 + 0.56313 \times U_{tpl} - 0.00012391 \times U_{tpl}^2 \quad (4.4)$$

На следующем шаге определялся аппроксимирующий полином для температурной зависимости температурного отклика ненагруженного датчика на модуляцию током. Этот полином использовался для коррекции сигнала температурной амплитуды.

Результаты калибровки, полученные на предыдущих четырех шагах процедуры, уточнялись по температурам эталонных материалов. Обычно, для калибровки калориметров ДСК используются вещества высокой степени чистоты, к которым выдвигаются требования стабильности (нелетучесть, химическая

инертность к материалу калориметра и продувочному газу). Они должны также обладать хорошо выраженным фазовым переходом (например, в точке плавления) без гистерезиса и высокой скоростью этого перехода, а их структура (размер зерна или форма и размер частицы) не должны влиять на тепловые свойства. Чаще всего в качестве эталонов выбирают индий, олово, галлий, висмут, цинк или алюминий. Эталон должен обеспечить калибровку по всему диапазону измерений.

В данной процедуре калибровки нанокалориметрических сенсоров использовались три эталонных материала: порошки индия, цинка, и олова, произведенные компанией Strem Chemicals. В предлагаемой экспериментальной процедуре сначала в центр мембраны, параллельно нагревателям, в ряд помещаются все три частицы, как показано на рисунке 4.1, после чего производятся циклы нагрева. С этой целью проводится повторная оценка параметров по набору данных, в который дополнительно включаются точки плавления микрочастиц, причем этим точкам присваиваются достаточно большие статистические веса, позволяющие провести аппроксимирующую зависимость близко к ним. Калибровка с использованием металлических микрочастиц позволяет существенно повысить точность измерения температуры в центре активной области датчика.

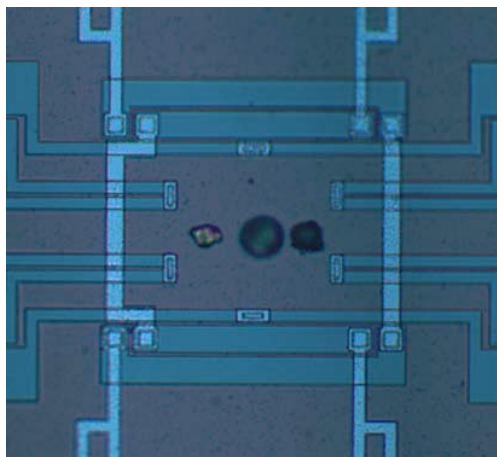


Рисунок 4.1 – Микрофотография активной поверхности нанокалориметрического сенсора с нанесенными на нее микрочастицами олова, индия и висмута (слева направо) параллельно нагревателям.

Безусловно, точность аппроксимации зависит от количества используемых калибраторов и точности их позиционирования на активную область сенсора,

однако, основываясь на данных, приведенных на рисунках 4.2-4.3, можно сказать, что предлагаемый метод калибровки дает точность порядка $0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Изначальный профиль нагрева приведен на рисунке 4.2, а профиль нагрева, снятый с применением калибровочных параметров – на рисунке 4.3. Определенные температуры плавлений индия, олова и висмута 156.7°C , 231.7°C , 271.1°C соответственно, что согласуется с теоретическими табличными значениями.

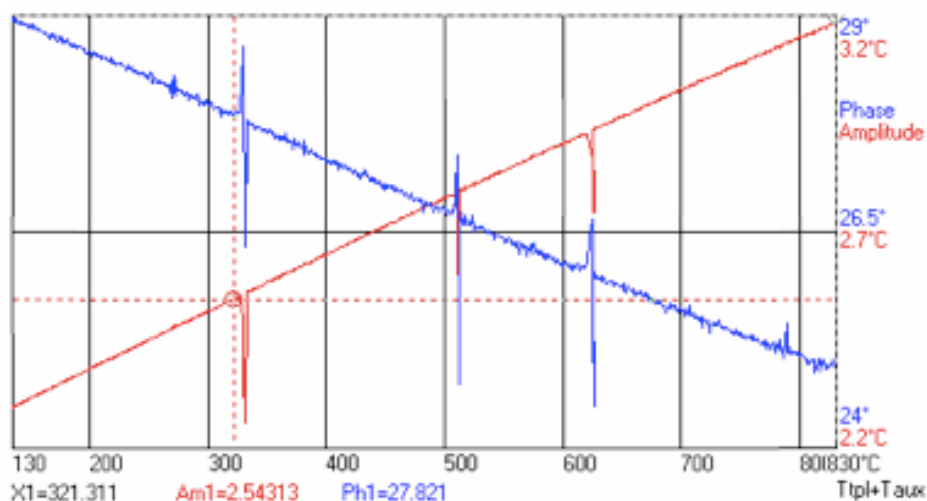


Рисунок 4.2 – Профили нагрева микрочастиц металлов до применения калибровочных параметров нанокалориметрического сенсора.

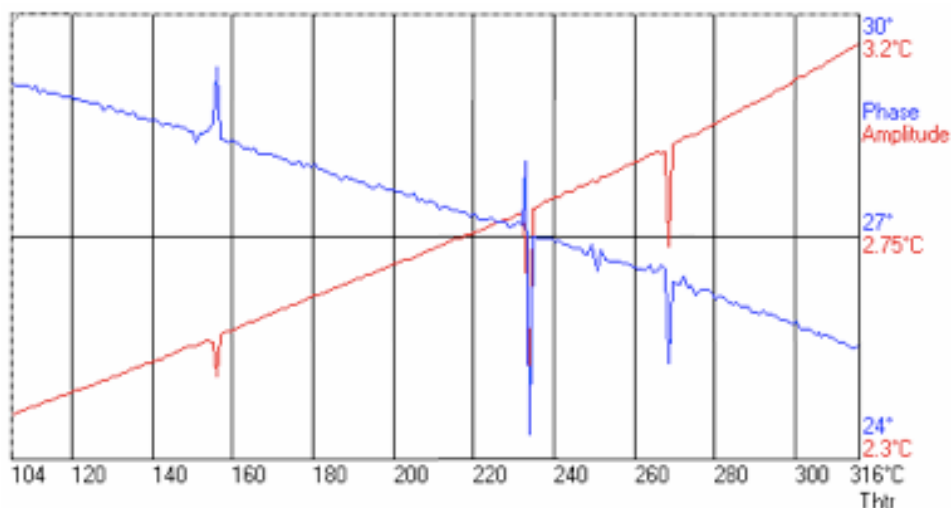


Рисунок 4.3 – Профили нагрева микрочастиц металлов после применения калибровочных параметров нанокалориметрического сенсора.

Тепловая мощность вычислялась путем умножения температуры частицы на параметр теплообмена (Q). Полученные экспериментальные значения параметра теплообмена при нормальных условиях ($3.6 \cdot 10^{-5}$ Вт/К) соответствуют

литературным данным [102]. Значение параметра теплообмена пропорционально теплопроводности газа, окружающего датчик. Получим общее выражение для Q:

$$Q = \frac{(n \cdot C_v \cdot v \cdot \lambda)}{(N_A \cdot 4)} \quad (4.5)$$

где n - количество молекул газа в единичном объеме, v- средняя скорость молекулы, λ- средняя длина свободного пробега, N_A - число Авогадро.

Кроме того, был рассчитан вклад теплообмена с воздухом, не зависящий от температуры мембраны.

На воздухе: $Q = Q(\text{мембрана}) + Q(\text{воздух}) = 3.38 \cdot 10^{-5} \pm 0.02 \cdot 10^{-5}$ Вт/К.

В вакууме: $Q = Q(\text{мембрана}) = 1.87 \cdot 10^{-5} \pm 0.01 \cdot 10^{-5}$ Вт/К.

В последнем случае тепловые потери складываются из теплообмена через мембрану и радиационных потерь (эти потери одинаковы на воздухе и в вакууме). Отсюда можно заключить, что тепловые потери через теплообмен с воздухом находятся на уровне около $1.50 \cdot 10^{-5}$ Вт/К, что составляет порядка половины от общего уровня тепловых потерь.

В связи с тем, что сама мембрана нанокалориметрического сенсора обладает собственной теплоемкостью, образуется так называемое время отклика нанокалориметрического сенсора. С этим связан тот факт, что при работе на больших скоростях нагрева (выше 1000 °С/с) наблюдается сдвиг пика плавления калибрантов, как показано на рисунке 4.4.

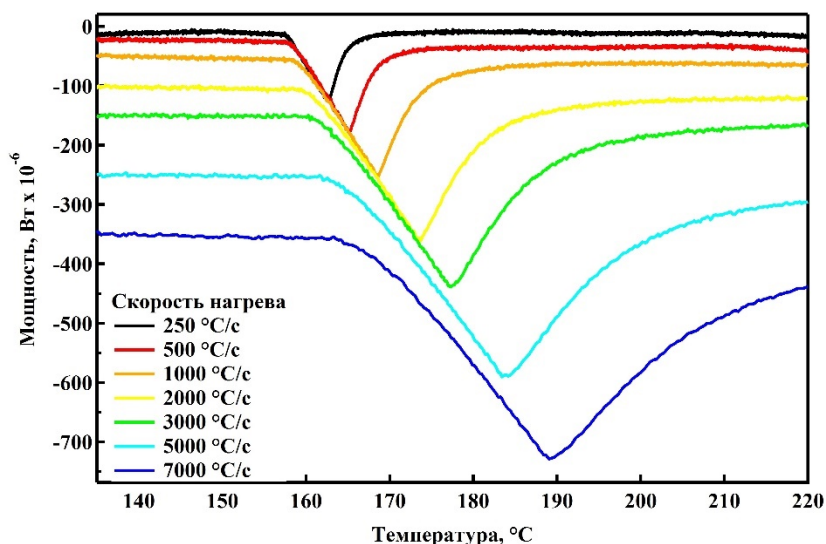


Рисунок 4.4 – Профили нагрева микрочастицы индия с различными скоростями.

На рисунке 4.4 показаны нанокалориметрические кривые для индиевой частицы при разных скоростях нагрева в диапазоне от 1500 °C/мин до 420000 °C/мин. Уширение пиков связано с задержкой, обусловленной плавлением частицы. Характеристическое время нанокалориметрического сенсора, позволяет оценить зависимость начала пика плавления от скорости нагрева. Как видно из рисунков 4.4 и 4.5, эта температура возрастает от 157.9 °C до 172°C. Значение характеристического времени нанокалориметрического сенсора, оцененное по наклону аппроксимирующей прямой, в этом случае равно 1.5 мс.

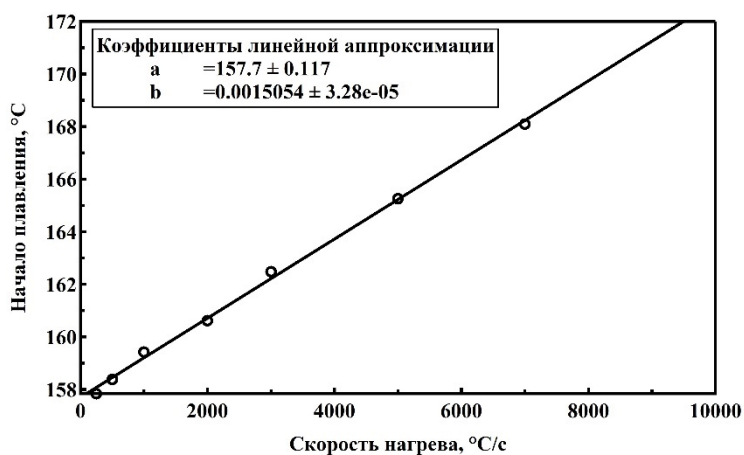


Рисунок 4.5 Зависимость начала плавления микрочастицы от скорости нагрева.

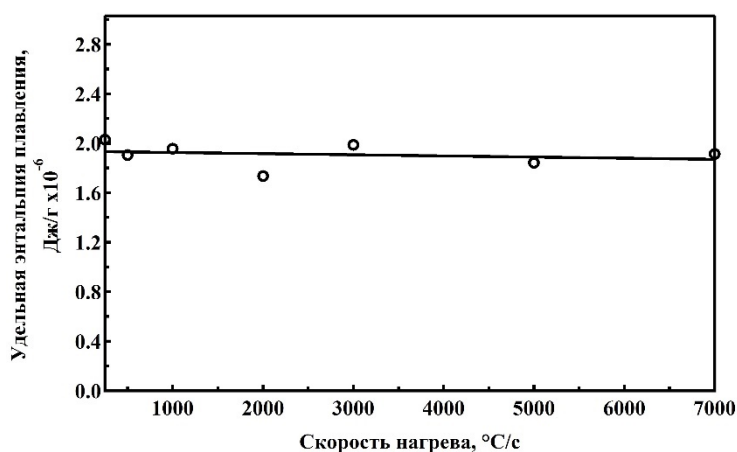


Рисунок 4.6 – Зависимость приведенной удельной энтальпии плавления микрочастицы индия от скорости нагрева.

Важно отметить, что энтальпия плавления микрочастицы индия остается неизменной на протяжении всего эксперимента, и составляет в среднем $2 \cdot 10^{-6}$ Дж, что соответствует прямой линейной аппроксимации на рисунке 4.6. Полученные данные соответствуют массе частицы индия в 70 нг; метод оценки массы экспериментальных образцов будет описан далее.

4.2 Проведение экспериментов по модуляционной калориметрии

С целью сравнения двух экспериментальных методик, модуляционной нанокалориметрии и ДСК, образец поли(триметилен терефталата) был изотермически закристаллизован при 130 °С. Далее, при стандартных параметрах модуляционной калориметрии был применен нагрев образца со скоростью 1 °С/мин. Полученная нанокалориметрическая кривая, а также кривая сравнения ДСК, представлены на рисунке 4.7. Нанокалориметрическая кривая представляет собой температурную зависимость амплитуды сигнала на нагревателях, которая пропорциональна мощности нагревателей. По представленным данным видно, что в обоих случаях экзотермический пик рекристаллизации присутствует при 190 °С, а эндотермический пик – при 225 °С, однако в случае нанокалориметрических измерений пики гораздо шире, что обусловлено термическим откликом нанокалориметрического сенсора. Кроме того, стоит отметить, что нанокалориметр является калориметром теплового потока, и, таким образом, плечо эндотермического пика плавления в области более высоких температур

соответствует возврату сигнала на базовую линию после завершения процесса плавления кристаллов полимера.

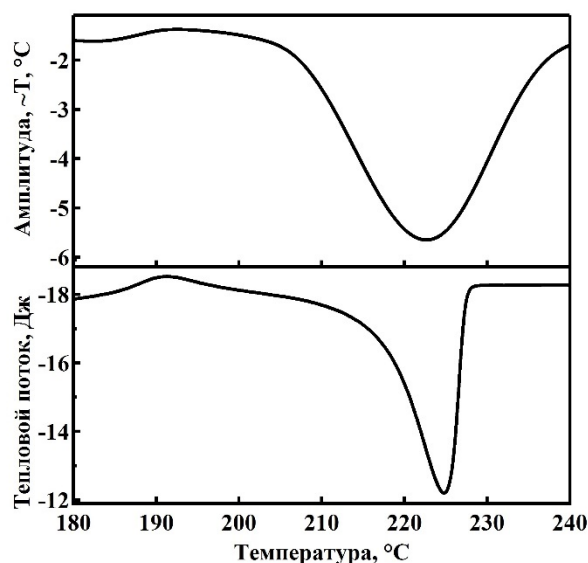


Рисунок 4.7 – Нанокалориметрическая кривая, полученная при нагреве закристаллизованного при 130 °С образца поли(триметилен терефталата) со скоростью 1 °С/мин (сверху) и кривая ДСК, полученная при тех же условиях эксперимента (снизу).

4.3 Оценка массы исследуемого образца

В режиме быстрого нагрева были сняты нанокалориметрические профили нагрева и последующего охлаждения для оценки массы исследованного образца. На рисунке 4.8 показано, что разница между базовыми линиями нагрева и охлаждения соответствует $\Delta P = 2 \cdot C_p \beta$. Также массу образца можно найти исходя из энтальпии плавления образца, зная табличные значения удельной энтальпии плавления. Третьим способом оценки массы исследуемого образца является ее расчет через объем микрофрагмента образца до плавления и его плотность. В данном случае масса образца, рассчитанная всеми тремя способами, составляла 80 ± 5 нг.

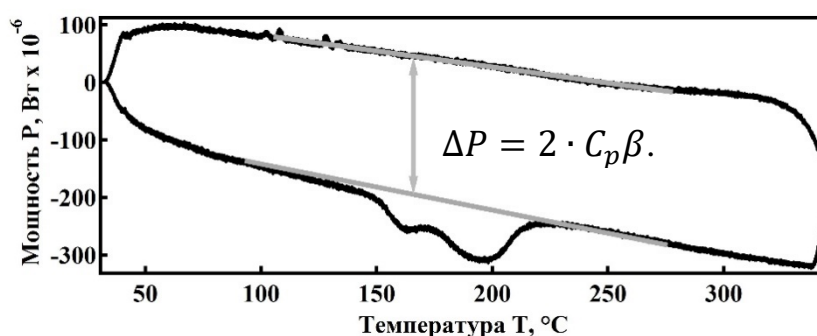


Рисунок 4.8 – Нанокалориметрическая кривая, полученная в ходе нагрева и охлаждения образца поли(триметилен терефталата) со скоростью 1000 °C/c с целью расчета массы исследуемого образца.

4.4 Использование быстрых нагревов для исследования плавления закристаллизованных образцов поли(триметилен терефталата)

Ранее описанная установка по совмещению нанокалориметрии и оптической микроскопии, изображенная на рисунке 2.7, была использована для контроля процессов кристаллизации образцов поли(триметилен терефталата). Микрофотографии образцов ПТМТФ, закристаллизованных в интервале температур от 100 до 210 °C, представлены на рисунке 4.9. Видно, что низкотемпературная кристаллизация сопровождается образованием большого числа зародышей и как следствие, образованием небольших сферолитических структур размером до 5 мкм. С увеличением температуры кристаллизации количество образованных центров нуклеации падает, а размеры образованных сферолитических структур возрастают. При температурах 130-160 °C наблюдается значительное снижение количества центров нуклеации (до 1-2 на весь образец) и рост больших (от 50 мкм) кольцевых сферолитов, что согласуется с литературными данными [39]. В свою очередь высокотемпературная кристаллизация не сопровождается формированием сферолитических структур, и сам процесс занимает относительно много времени (2 часа при 210 °C по сравнению с 2 мин при 130 °C), что соответствует классической теории кристаллизации, в частности, зависимости полупериода кристаллизации полимера от температуры кристаллизации.

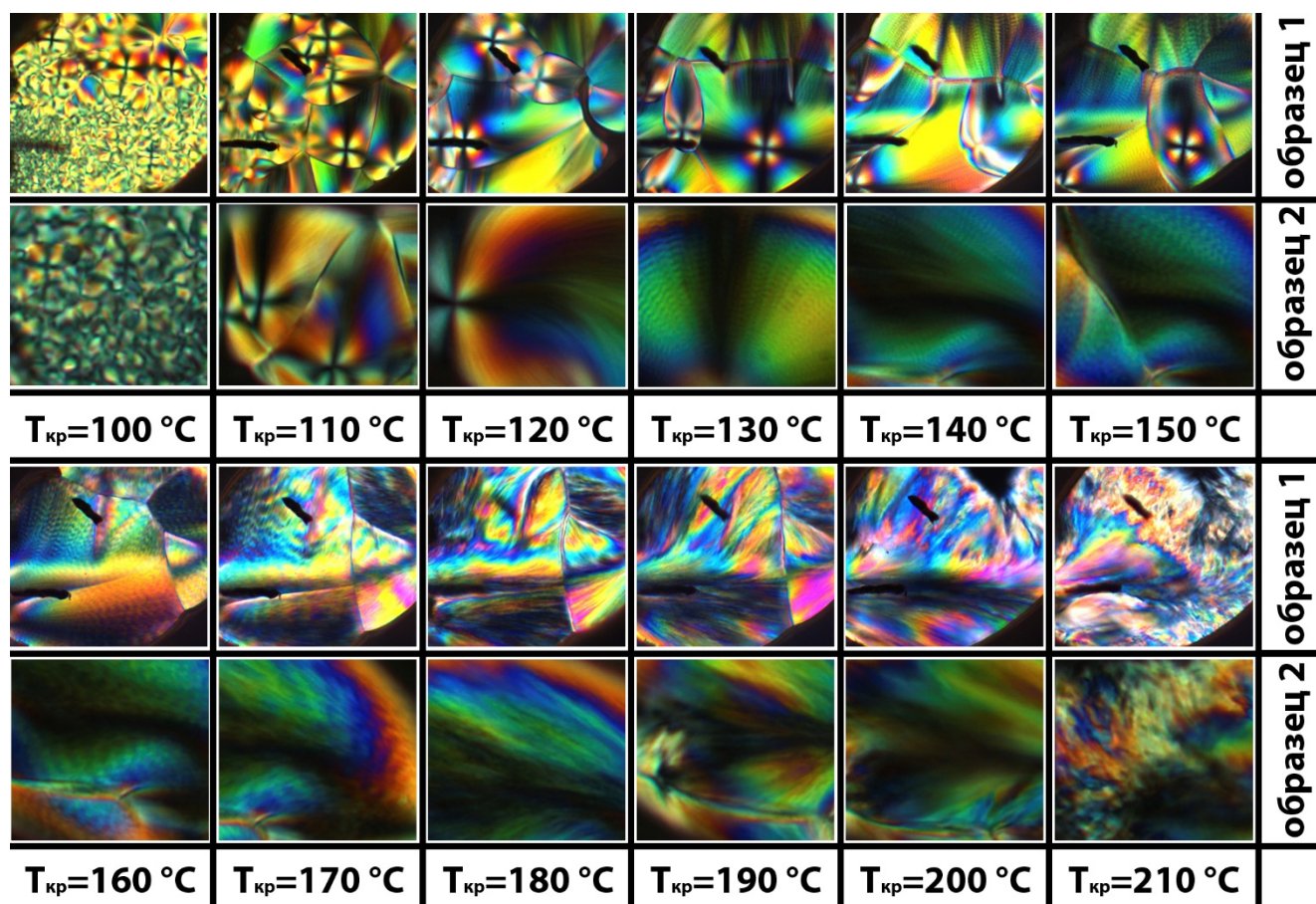


Рисунок 4.9 – Микрофотографии образцов поли(триметилен терефталата), изотермически закристаллизованных непосредственно на нанокалориметрическом сенсоре при различных температурах. Представлены данные, полученные на двух различных образцах, с массами 50 и 80 нг.

После завершения изотермической кристаллизации образцы были нагреты со скоростью 1000 °C/c (т.е., 60 000 °C/мин), полученные участки нанокалориметрических кривых с эндотермическими пиками плавления представлены на рисунке 4.10. По приведенным данным видно, что пик плавления сдвигается в область более высоких температур с повышением температуры кристаллизации, что свидетельствует о формировании кристаллов с более высокой термодинамической стабильностью [103].

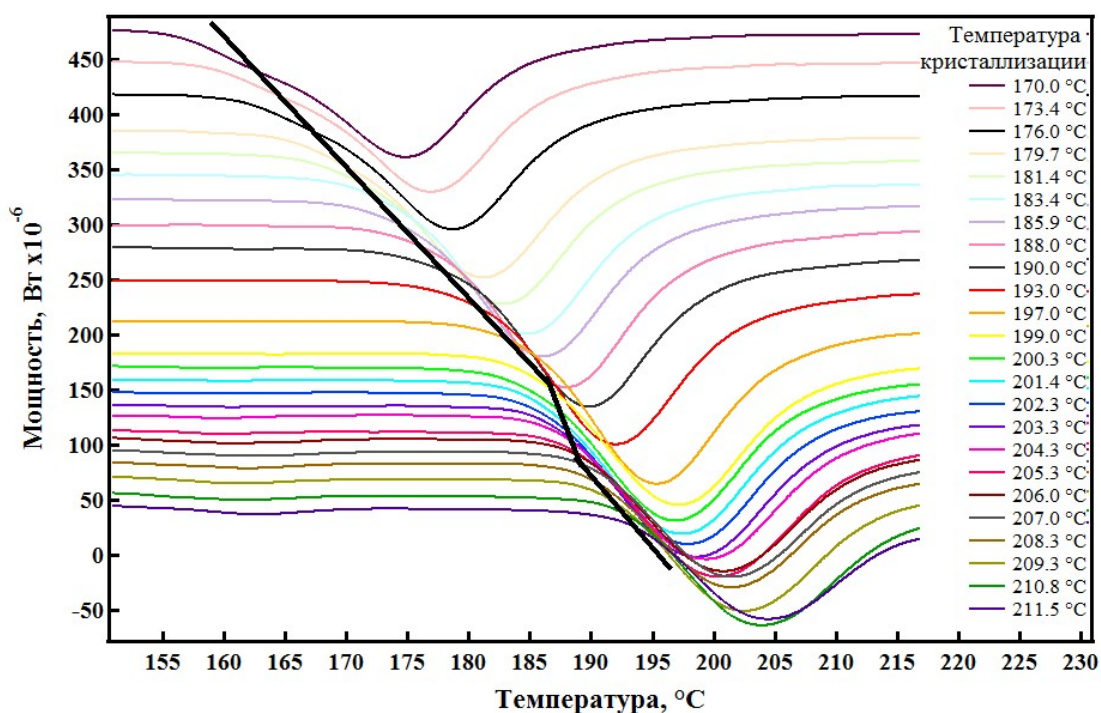


Рисунок 4.10 – Нанокалориметрические кривые, полученные в ходе нагревов образцов поли(триметилен терефталата), изотермически закристаллизованных из расплава при различных температурах. Скорость нагрева 1000 °С/с (60 000 °С/мин). Проведенная черная линия показывает изменение положения начала пика плавления.

Также на рисунке 4.10 проведена прямая, соединяющая точки, соответствующие началу плавления на каждой из приведенных нанокалориметрических кривых; для большей наглядности на рисунке 4.11 представлена зависимость положения начала пика плавления от температуры изотермической кристаллизации поли(триметилен терефталата). На графике прослеживается линейная зависимость в интервале температур кристаллизации от 150 до 196 °С. Подобная линейная зависимость соответствует классическим представлениям о термодинамике кристаллизации полимеров и используется для определения равновесной, или термодинамической, температуры плавления полимеров. В описываемой методике Хоффмана–Уикса данная равновесная температура плавления находится как точка пересечения линейно экстраполированной зависимости температуры плавления полимера от температуры кристаллизации с прямой $y = x$, т.е. используется предположение, что при равновесной температуре плавления растут кристаллы, температура плавления

которых точно равна температуре кристаллизации. Однако выше указанного интервала температур линейная зависимость нарушается и на кривой виден излом при температурах примерно 196 °С. Наблюдаемое поведение ставит под сомнение используемую методику линейной экстраполяции и может быть объяснено сложными механизмами процессов плавления при нагреве закристаллизованных образцов. Действительно, на кривых плавления, соответствующих более низкой температуре кристаллизации, т.е. ниже 170.0 °С, отчетливо видно присутствие низкотемпературного пика плавления, который отражает хорошо известное явление множественного плавления частично-кристаллических полимеров с полужесткими цепями. Можно видеть, что с увеличением температуры кристаллизации этот низкотемпературный пик становится неразличим на фоне основного пика плавления. Можно предположить, что именно этот двух стадийный характер плавления приводит к отклонению линейной зависимости температуры плавления от температуры кристаллизации расплава из-за сложного композитного характера пика плавления.

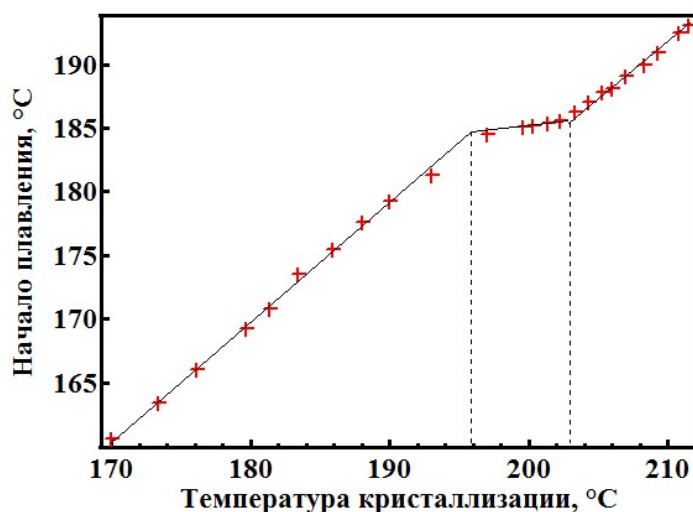


Рисунок 4.11 – Зависимость положения начала пика плавления от температуры изотермической кристаллизации поли(триметилен терефталата). Данные получены при обработке нанокалориметрических кривых, приведенных на рисунке 4.10.

Для дальнейшего исследования данного вопроса сочетание нанокалориметрии и оптической микроскопии, как оказалось, не давало достаточного количества информации. Поэтому, в дальнейшем совмещение нанокалориметрии и оптической микроскопии использовалось лишь для контроля

протекания процессов кристаллизации; а для изучения описанных особенностей использовалось совмещение нанокалориметрии с нано- и микрофокусной рентгеновской дифракцией.

Глава 5 Исследование фазовых превращений поли(триметилен терефталата) при помощи ex-situ совмещения нанокалориметрии и нанофокусной рентгеновской дифракции

Ранее, используя малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, было показано, что процесс плавления частично-кристаллических полимеров с полужесткими цепями является многостадийным [101, 103, 104, 105, 106]. В начале процесса плавятся полимерные кристаллы, которые образовались в ходе вторичной кристаллизации в самых маленьких аморфных областях частично-кристаллической структуры. Несмотря на тот факт, что эти кристаллы не являются более тонкими или более дефектными по сравнению с основной популяцией кристаллов, их раннее плавление объясняется эффектом отрицательного давления, образовавшегося в ходе уплотнения материала, ограниченного стенками малоразмерной аморфной полости. При дальнейшем нагреве частично расплавленная структура полимера может претерпевать быструю реорганизацию, в ходе которой в расплавленных областях образуются новые кристаллы с улучшенными термодинамическими параметрами и увеличенным большим периодом [107]. Важно отметить, что подобные процессы перекристаллизации протекают со скоростями, намного превышающими скорость кристаллизации полимера из расплава, что объясняет трудности наблюдения этих процессов, используя скорости нагрева, характерные для классического ДСК. В упомянутых работах авторы еще не имели технической возможности для того, чтобы проследить в реальном времени изменение микроструктуры полимера в ходе плавления, и часть данной работы направлена именно на решение данного вопроса.

В настоящей работе для лучшего понимания процессов, происходящих при кристаллизации и последующем нагреве образцов поли(триметилен терефталата) использовано уникальное сочетание нанокалориметрии нанофокусной рентгеновской дифракции, подробно описанное в главе 2. С целью визуализации изменения структуры образцов в ходе нагрева был поставлен ряд экспериментов по кристаллизации образцов из расплава при температуре 200 °С, дальнейшей

закалке образцов до комнатной температуры со скоростью $5000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ ($300\,000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). Температура кристаллизации была выбрана с учетом результатов, представленных в предыдущем разделе данной работы, скорость охлаждения – с учетом возможностей использованных нанокалориметрических сенсоров. После закалки были применены кратковременные отжиги образцов при температурах от $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $208\text{ }^{\circ}\text{C}$. Время отжига при каждой из температур составляло 5 мс , скорость нагрева и охлаждения – $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ ($60\,000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$). Данные условия закалки полностью исключали возможность структурной реорганизации образцов в ходе, собственно, линейного нагрева и охлаждения, что, таким образом, позволило зафиксировать структуру, образовавшуюся на разных стадиях плавления. Для этого после каждого из нагревов образцы поли(триметилен терефталата), имеющих сферолитическую структуру, были просканированы рентгеновским нанофокусным лучом с шагом в 1.5 мкм , как показано на примере одной температуры отжига на рисунке 5.1.

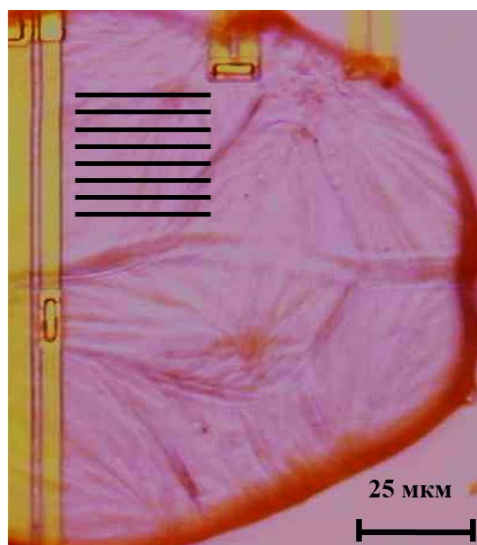


Рисунок 5.1 – Микрофотография образца, отожженного в течение 5 мс при температуре $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ после изотермической кристаллизации из расплава при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Черными линиями обозначены области линейного сканирования рентгеновским наноразмерным пучком.

Полученные двумерные дифрактограммы малоуглового рентгеновского рассеяния представлены на рисунке 5.2.

плавления менее термодинамически стабильных кристаллов. В последующем, изменения дифрактограмм становятся еще более заметными, при этом ориентированные двухточечные дифрактограммы трансформируются в так называемые «стрики». Данный вид сигнала МРР сигнализирует о нарушении дальнего порядка в упаковке кристаллов поли(триметилен терефталата), образующих ламеллярные пачки, при котором исчезает четкий интерференционный максимум.

Итак, комплексный экспериментальный метод исследования, предлагаемый в данной работе, был применен для исследования процессов структурообразования и плавления типичного ароматического полиэфира, поли(триметилен терефталата). Нанокалориметрические кривые, соответствующие плавлению образцов при нагреве со скоростью $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{сек}$ свидетельствуют о сложном характере процессов плавления исследуемого полимера, но не предоставляют полной информации о происходящих при плавлении структурных процессах. В ходе кратковременных отжигов при различных температурах образцов, закристаллизованных при температуре $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ были проведены исследования эволюции структуры образцов методами малоуглового рентгеновского рассеяния. В частности, было показано, что при нагреве выше температуры кристаллизации хорошо ориентированные дифрактограммы, состоящие из двух симметричных областей высокой интенсивности трансформируются в дифрактограммы типа «стрики», что свидетельствует о нарушении дальнего порядка в упаковке кристаллов поли(триметилен терефталата).

Для более подробного рассмотрения данного вопроса проведенный эксперимент был расширен с учетом всех возможностей предлагаемой экспериментальной установке по совмещению нанокалориметрии с нанофокусной рентгеновской дифракцией. В предварительных экспериментах, описанных ранее, структурные изменения были зафиксированы на образцах, закристаллизованных при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, однако очевидно, что данные особенности можно наблюдать и при других условиях кристаллизации. В последующем эксперименте образцы поли(триметилен терефталата) были изотермически закристаллизованы из

расплава при 150 °С, обусловлено это тем, что более низкая температура кристаллизации позволяет наблюдать два отдельных пика плавления даже при скорости нагрева в 1000 °С/с, в отличие от высокотемпературной кристаллизации, когда два пика сливаются в один. На рисунке 5.3 (верхняя панель) представлена нанокалориметрическая кривая, соответствующая нагреву со скоростью 1000 °С/с (60 000 °С/мин) образца поли(триметилен терефталата), изотермически закристаллизованного при 150 °С, на которой видны два отдельных эндотермических пика плавления. В следующем эксперименте тот же образец с той же термической историей был нагрет с той же скоростью, но не до полного плавления, а точно до температуры 177 °С, соответствующей температуре между двумя пиками плавления. После достижения данной температуры благодаря использованию сверхбыстрых скоростей охлаждения нанокалориметра, образец был закален до комнатной температуры; таким образом образованная структура в ходе частичного плавления образца была «заморожена». По кривой, соответствующей данному эксперименту (рисунок 5.3, средняя панель) видно, что форма первого пика плавления в точности соответствует таковой в случае полного нагрева образца. Более того, последующий нагрев образца после частичного плавления показывает, отсутствие первого пика плавления; однако, главный пик плавления остается на том же месте и имеет ту же энтальпию.

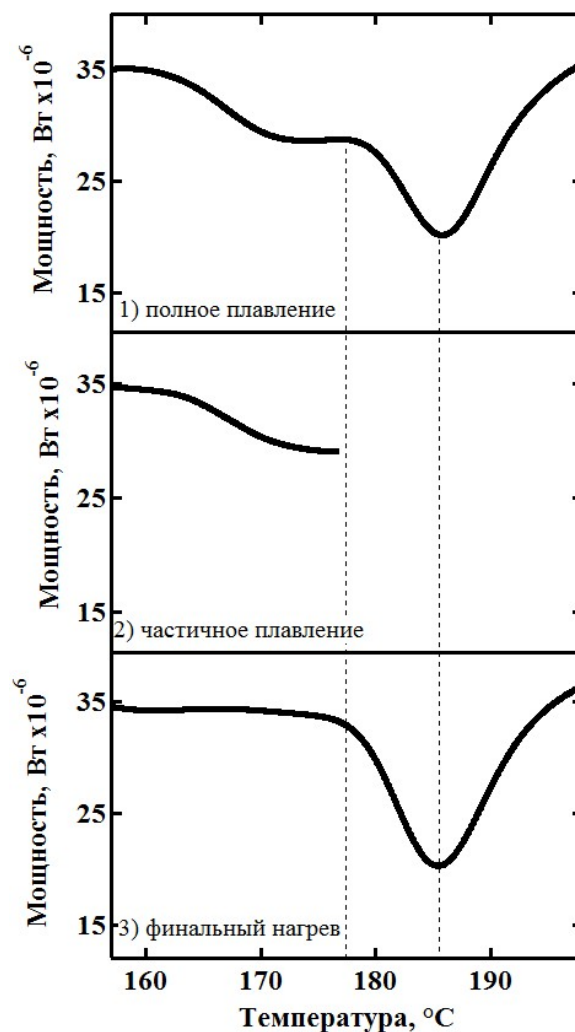


Рисунок 5.3 – Нанокалориметрические кривые, полученные в ходе нагрева образцов поли(триметилен терефталата), закристаллизованных при температуре 150 °С. Скорость нагрева составляла 1000 °С/с (60 000 °С/мин). Верхний график соответствует полному плавлению образца и демонстрирует два эндотермических процесса. Средний график демонстрирует частичное плавление образца, в ходе которого нагрев был остановлен точно в конце первого пика плавления. Нижний график соответствует повторному финальному нагреву образца после частичного плавления, при котором более не наблюдается первого эндотермического пика.

Аналогичный эксперимент был проведен с использованием температуры кристаллизации 180 °С, результаты приведены на рисунке 5.4. В данном случае эндотермические пики не так хорошо разделены, и первый эндотермический процесс выглядит на нанокалориметрической кривой как «плечо» главного эндотермического пика плавления; однако в ходе проведенных экспериментов все же удастся избавиться от данного «плеча» в ходе частичного плавления образца.

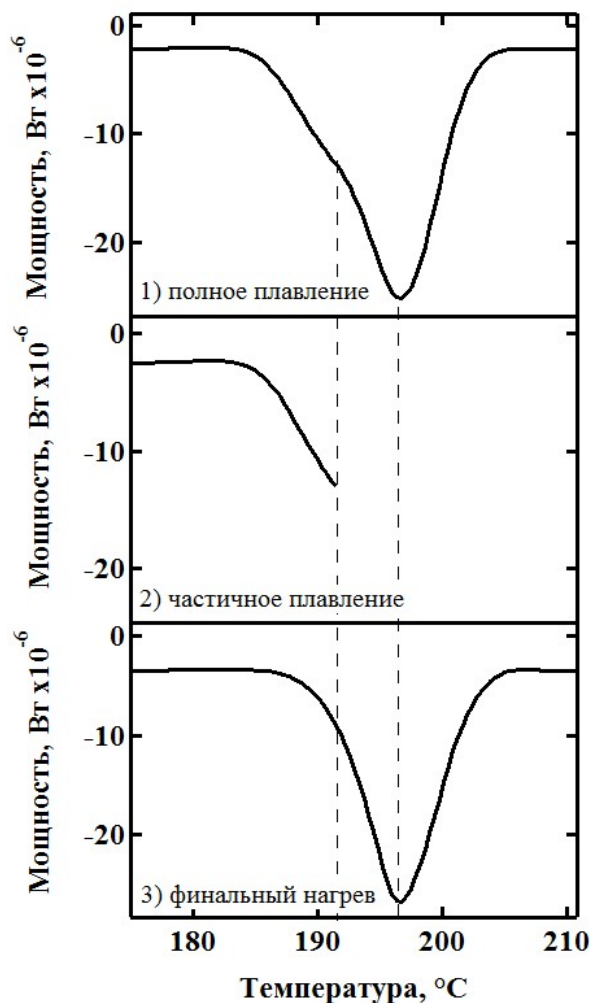


Рисунок 5.4 – Нанокалориметрические кривые, полученные в ходе нагрева образцов поли(триметилен терефталата), закристаллизованных при температуре 180 °С. Скорость нагрева составляла 1000 °С/с (60 000 °С/мин). Верхний график соответствует полному плавлению образца и демонстрирует два эндотермических процесса. Средний график демонстрирует частичное плавление образца, в ходе которого нагрев был остановлен точно в конце первого пика плавления. Нижний график соответствует повторному финальному нагреву образца после частичного плавления, при котором более не наблюдается первого эндотермического пика.

Если рассмотреть модель плавления/реорганизации, описанной ранее, образец должен был претерпеть процесс перекристаллизации с последующим повтором двойного плавления, чего мы не наблюдаем на представленных графиках. Таким образом, можно заключить, что первая низкотемпературная эндотерма соответствует процессу плавления менее стабильных кристаллов поли(триметилен терефталата), без какого-либо последующего процесса перекристаллизации. Для подтверждения данного предположения были проведены

эксперименты по изучению эволюции структуры при ранее описанных термических программах.

Перед описанием следующих полученных результатов стоит остановиться на одной особенности нанокалориметрических экспериментах, а именно с возникновением температурных градиентов на больших скоростях нагрева/охлаждения. На рисунке 5.5 представлены температурные градиентные карты, полученные путем точного позиционирования микроразмерных частиц индия в различные области нанокалориметрического сенсора; более подробно метод описан в работе [108]. По представленным результатам можно заметить, что при скорости нагрева в $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ температура в центре активной области сенсора отличается от температуры нагревателей на $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; кроме того, наблюдается значительное распределение температуры даже в центре активной области сенсора. Таким образом, при проведении экспериментов с быстрыми нагревами необходимо чрезвычайно точно контролировать размер и положение образца, а при работе с большими образцами или образцами, помещенными не в центр активной области, вводить соответствующую температурную поправку.

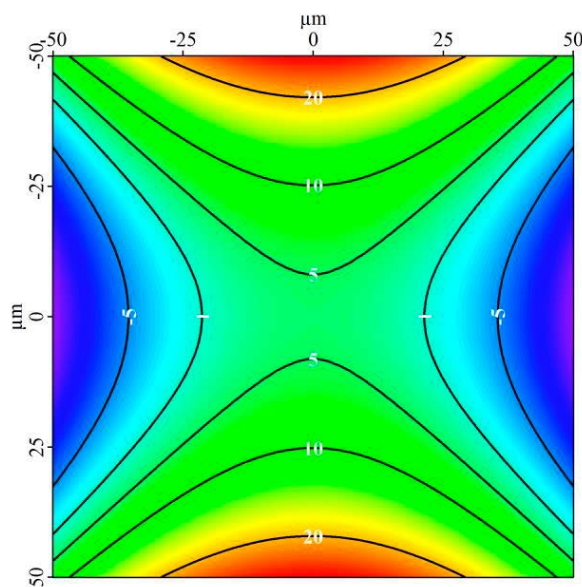


Рисунок 5.5 – Температурно-градиентные карты, полученные при нагреве нанокалориметрических сенсоров XEN-39392 со скоростью $1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$. В данном случае нагреватели ориентированы горизонтально, т.е. сверху и снизу изображения.

На рисунке 5.6 приведена микрофотография образца ПТМТФ, закристаллизованного при 180 °С и кратковременно отожженного при 200 °С в соответствии с приведенными на рисунке 5.4 данными и поправкой на температурный градиент. Далее образец был исследован путем сканирования нанофокусным рентгеновским пучком. Область сканирования составляла 41x41 мкм² и обозначена на рисунке 5.6 пунктиром; шаг сканирования составлял 1.33 мкм; время экспозиции в каждой точке – 10 с. Результат сканирования приведен на рисунке 5.7.

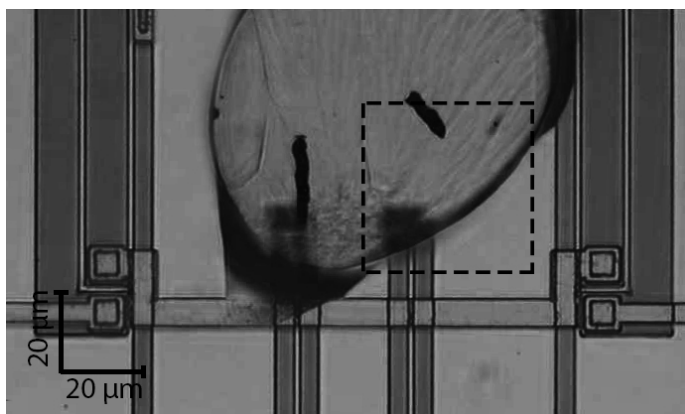


Рисунок 5.6 – Микрофотография образца ПТМТФ, изотермически закристаллизованного из расплава при 180 °С на активной области нанокалориметрического сенсора XEN-39392, кратковременно отожженного при 200 °С с использованием скорости нагрева 1000 °С/с и быстро охлажденного до комнатной температуры. Пунктирными линиями обозначена области сканирования наноразмерным пучком рентгеновских лучей при комнатной температуре.

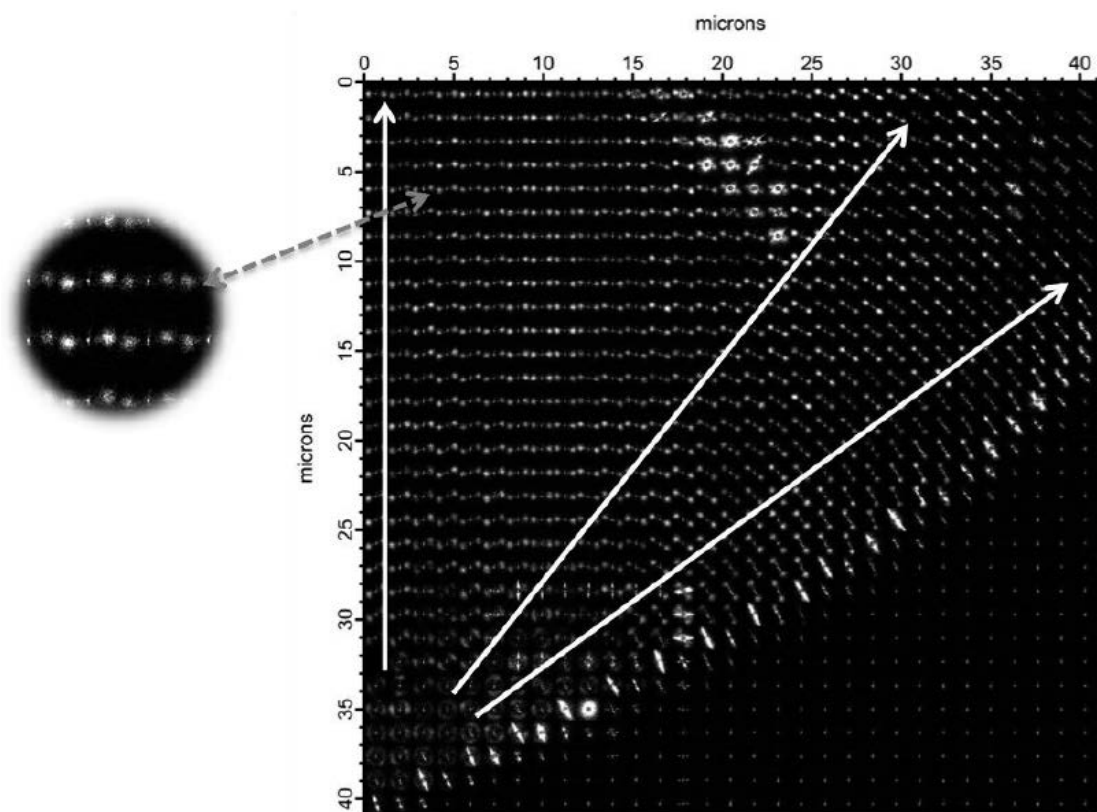


Рисунок 5.7 – Композитное изображение, составленное из двумерных дифрактограмм малоуглового рассеяния, полученных при сканировании вышеописанного образца ПТМТФ наноразмерным пучком рентгеновских лучей с шагом в 1.33 мкм и временем экспозиции 10 с. Белыми стрелками показано направление роста сферолитической структуры.

Аналогичным образом были получены композитные карты в тех же условиях, однако с температурой отжига, увеличенной до 204 °С. Микрофотография исследованного образца приведена на рисунке 5.8, полученная «карта» - на рисунке 5.9.

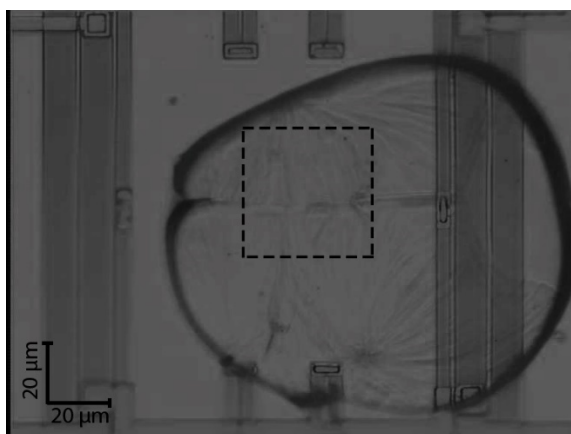


Рисунок 5.8 – Микрофотография образца ПТМТФ, изотермически закристаллизованного из расплава при 180 °С на активной области нанокалориметрического сенсора XEN-39392, кратковременно отожденного при 204 °С с использованием скорости нагрева 1000 °С/с и быстро охлажденного до комнатной температуры. Пунктирными линиями обозначена области сканирования наноразмерным пучком рентгеновских лучей при комнатной температуре.

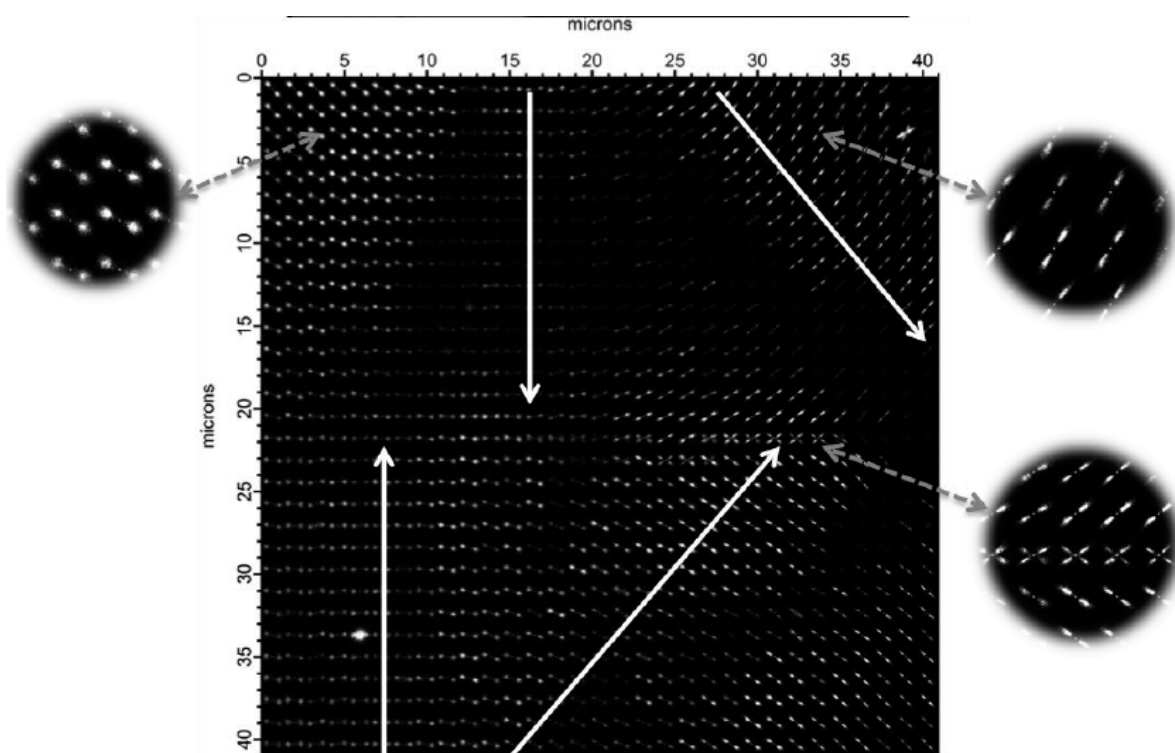


Рисунок 5.9 – Композитное изображение, составленное из двумерных дифрактограмм малоуглового рассеяния, полученных при сканировании вышеописанного образца ПТМТФ наноразмерным пучком рентгеновских лучей с шагом в 1.33 мкм и временем экспозиции 10 с. Белыми стрелками показано направление роста двух различных сферолитических структур, граничащих примерно в середине “карты”.

По представленным данным видно, что при увеличении температуры кратковременного отжига до 204 °С дифрактограммы малоуглового рассеяния претерпевают серьезные изменения (рисунок 5.9). Можно увидеть, что ориентированные дифрактограммы малоуглового рассеяния превращаются в дифрактограммы типа «стрик», которые обычно ассоциируют с малоугловым рассеянием от индивидуальных кристаллов. Таким образом, присутствие таких дифрактограмм свидетельствует о том, что процесс плавления ПТМТФ начинается с удаления некоторых кристаллов из ламеллярной пачки, т.е. с нарушения дальнего порядка в ламеллярной пачке. Стоит отметить, что ранее рассеяние от индивидуальных кристаллов не наблюдалось для образцов ПТМТФ при нагреве с низкими или средними скоростями нагрева [103, 101]. Причиной этому является тот факт, что скорость рекристаллизации полимера довольно высока и таким образом аморфные области, образованные при плавлении некоторых кристаллов, быстро заполняются новыми, более стабильными кристаллами.

Изменения формы сигнала малоуглового рассеяния в зависимости от точки сканирования образца было исследовано путем наложения представленного на рисунке 5.9 композитного изображения на оптическое изображение образца (рисунок 5.8) с учетом температурной градиентной карты; полученный результат представлен на рисунке 5.10.

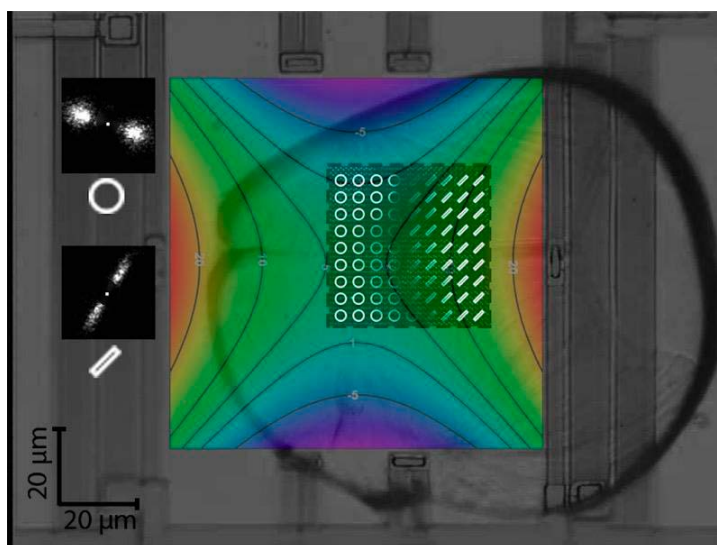


Рисунок 5.10 – Наложение на микроскопическое изображение экспериментального образца ПТМТФ температурной градиентной карты и композитного изображения, составленного из двумерных дифрактограмм малоуглового рассеяния, полученных

при сканировании образца ПТМТФ наноразмерным пучком рентгеновских лучей с шагом в 1.33 мкм и временем экспозиции 10 с. Образец ПТМТФ был изотермически закристаллизован из расплава при 180 °С на активной области нанокалориметрического сенсора XEN-39392, кратковременно отожен при 204 °С с использованием скорости нагрева 1000 °С/с и быстро охлажден до комнатной температуры.

Видно, что форма сигнала малоуглового рассеяния хорошо коррелирует с температурой мембраны в разных точках по мере удаления от ее центра. Дифрактограммы типа «стрик» наблюдаются в области повышенных температур, в то время, как ориентированные дифрактограммы наблюдаются ближе к центру активной области нанокалориметрического сенсора. Таким образом можно заключить, что процесс дезорганизации ламеллярной пачки начинается сразу при температуре 204 °С.

Приведенная корреляция микроструктуры полимера с температурой его отжига может разрешить вопрос, касающийся явления множественного плавления полужесткоцепных полимеров [105, 109, 110, 111, 112]. Первые объяснения данного феномена предполагали наличие двух популяций кристаллов с разной термодинамической стабильностью. Однако, из-за сложностей, связанных с экспериментальным подтверждением данной модели, большее внимание было уделено модели плавления-рекристаллизации, которая соотносит первый пик плавления с началом плавления кристаллов, после чего следует «совершенствование» данных кристаллов, увеличение их термодинамической стабильности и финальное плавление, соответствующее второму пику плавления. В свою очередь возможность проведения нанокалориметрических экспериментов стало возможным предотвратить процессы рекристаллизации путем нагрева образцов со скоростями, выше скорости рекристаллизации, и, таким образом, проверить, являются ли процессы плавления-рекристаллизации единственной причиной возникновения феномена множественного плавления. С целью более детального анализа, двумерные дифрактограммы малоуглового рассеяния были проинтегрированы в одномерные профили, к которым была применена одномерная

автокорреляционная функция $\gamma_1(r)$ для расчета профиля электронной плотности в соответствии с моделью Вонка и Кортлева [113]:

$$\gamma_1(r) = \frac{\int_0^\infty I_c(s)s^2 \cos(2\pi rs) ds}{\int_0^\infty I_c(s)s^2 ds}, \quad (5.1)$$

где I_c соответствует скорректированной интенсивности рассеяния. Перед вычислением Фурье-преобразования, интенсивность рассеяния была экстраполирована в соответствии с законом Порода с учетом сигмоидального распределения электронной плотности на межфазной границе между кристаллом и соседней аморфной областью [114]:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} I(s) = \frac{K_P}{s^4} \exp(-4\pi^2 s^2 \sigma^2), \quad (5.2)$$

где K_P – константа Порода. Толщина кристаллической ламели (L_c), толщина межламеллярного аморфного региона (L_a), а также большой период (L_B) могут быть вычислены из так называемого авто-корреляционного треугольника [113].

На рисунке 5.11 представлены полученные одномерные профили малоуглового рентгеновского рассеяния, соответствующие двум принципиально разным типам описанных выше двумерных дифрактограмм. Средняя и нижняя панели на графиках слева представляют собой одномерные профили, полученные при интегрировании ориентированных двумерных дифрактограмм и дифрактограмм типа «стрик», соответственно. Верхняя панель слева соответствует проинтегрированной двумерной дифрактограмме, полученной при комнатной температуре. Соответствующие корреляционные функции приведены на графиках справа.

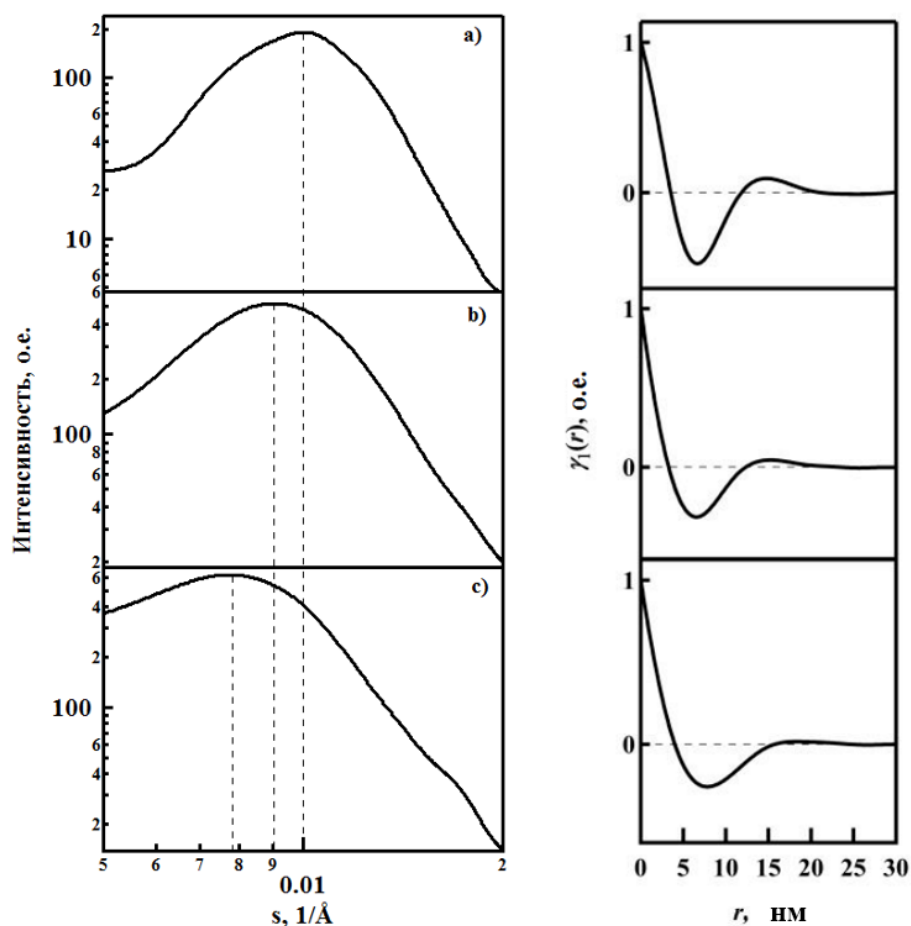


Рисунок 5.11 - Одномерные профили малоуглового рассеяния (слева), полученные путем интегрирования соответствующих двумерных дифрактограмм: а) полученных при 25 °С, б) ориентированные дифрактограммы б) дифрактограммы типа «стрик». Справа представлены соответственные рассчитанные корреляционные функции.

По представленным на рисунке 5.11 данным видно, что на полностью закристаллизованном образце главный интерференционный максимум соответствует $s = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ (что соответствует большому периоду $L_B = 13 \text{ нм}$); он кардинально изменяется при кратковременных отжигах при температурах выше 200 °С, то есть выше температуры изотермической кристаллизации из расплава. В случае профилей малоуглового рассеяния для дифрактограмм типа «стрик» не наблюдается главного интерференционного максимума (рисунок 5.11 в); в этом случае картина соответствует рассеянию от индивидуальных кристаллов. Изменения в микроструктуре также видны и по приведенным корреляционным функциям: несмотря на то, что начальный спад функций во всех трех случаях одинаков, что соответствует толщине кристаллов в 3.6 нм, главный

интерференционный максимум отсутствует в случае дифрактограмм типа «стрик». Таким образом, предполагается, что в этом случае некоторые кристаллы в ламеллярной пачке были избирательно расплавлены, тем самым было нарушено упорядочение в пачке без изменения средней толщины кристаллов. Следовательно, разница в термодинамических стабильностях кристаллов возможно обусловлена не толщиной кристаллов, как это полагалось раньше, а другими факторами, к примеру, механическими напряжениями, которые испытывают кристаллы со стороны аморфных областей. В работе [103] было предположено, что на термодинамическую стабильность кристаллов ПТМТФ в значительной степени может влиять наличие отрицательного давления со стороны соседних аморфных областей. Данное предположение хорошо согласуется с ранее предложенной моделью формирования сложной кристаллической морфологии другого полужесткоцепного полимера, поли(эфирэфиркетона) [115, 116]. По данной модели наряду с ростом главной, первичной кристаллической ламели имеет место рост вторичных ламелей, при этом рост вторичной ламели сопровождается уплотнением материала, что вызывает механические напряжения на поверхности растущей ламели. Кроме того, стоит отметить наличие факторов, препятствующих релаксации напряжений в данных областях, к примеру высокая вязкость полимерного расплава и, что более важно, его удержание в очень маленьком замкнутом межкристаллическом объеме. Кроме того, микроструктура границы раздела кристалл/аморфное вещество имеет ряд особенностей в случае полужесткоцепных полимеров. В самом деле, компьютерное моделирование с использованием аппроксимации Брэгга-Вильямса показала, что доля складок на поверхности таких кристаллов может быть не очень высокой [117, 118]. Учитывая наличие множества сегментов полимерных цепей, соединяющих кристаллическую и аморфную области, возможность релаксации механических напряжений сводится к минимуму. Влияние наличия такого отрицательного давления может быть оценено при помощи уравнения Клапейрона-Клаузиуса; к примеру, для ПТМТФ величина отрицательного давления может достигать 50 МПа, что приведет к снижению температуры плавления кристаллов примерно на 20 °С [103]. В ходе

плавления механические ограничения, налагаемые на данные кристаллы, частично ослабевают, что приводит к увеличению температуры плавления оставшихся кристаллов. Данные предположения вполне успешно могут объяснить сложные процессы плавления ПТМТФ и других полужесткоцепных полимеров при неизменности толщины образованных кристаллов.

Глава 6 Исследование фазовых превращений поли(триметилен терефталата) при помощи in-situ совмещения нанокалориметрии и микрофокусной рентгеновской дифракции

Из полученных экспериментальных данных очевидно, что на механизм плавления кристаллов ПТМТФ влияет не только температура изотермической кристаллизации, но также и скорость нагрева. Так, при одной и той же температуре кристаллизации, но при разных скоростях нагрева можно получить кривые ДСК с разделенными пиками, соответствующими процессам рекристаллизации и последующего плавления новых сформированных кристаллов, калориметрические кривые в виде двух накладывающихся друг на друга пиков плавления, а также «стандартные» калориметрические кривые лишь с одним пиком плавления. Однако, калориметрия сама по себе никак не может ответить на вопросы, связанные с описанием изменения структуры образцов в ходе плавления. Именно поэтому данный раздел посвящен описанию экспериментов, в ходе которых были получены теплофизические данные с одновременным отслеживанием эволюции структуры образцов методами рентгеновской дифракции.

Все эксперименты были проведены на установке, описанной в разделе 2.5 настоящей работы. Благодаря синхронизации посредством TTL канала между блоком управления нанокалориметра и рентгеновским детектором удалось добиться временного разрешения экспериментов до 2 мс. Таким образом образцы ПТМТФ, полученные при разных условиях, были нагреты со скоростями выше 3500 °С/мин с одновременным прослеживанием эволюции микроструктуры образца. Для сравнения в данной главе также приведены данные, полученные на линии BM26 ESRF при аналогичных экспериментах, но с более низкими скоростями нагрева (от 1 до 10 °С/мин). В данном случае для получения теплофизических данных использовался метод модуляционной калориметрии, а для регистрации рентгеновских лучей – детектор Pilatus 1M, работающий на более низкой частоте. Временное разрешение экспериментов составляло 60 с, что было достаточно на таких низких скоростях нагрева.

На рисунке 6.1 приведены одномерные профили интенсивности, полученные после интегрирования двумерных рентгеновских дифрактограмм. Рисунок 6.1 (а) соответствует нагреву образца ПТМТФ со скоростью 1 °С/мин, рисунок 6.1 (б) – нагреву со скоростью 30 000 °С/мин. В обоих случаях образец ПТМТФ был закристаллизован изотермически при 150 °С в течение 10 минут. На рисунке представлены температурные зависимости одномерных профилей, при этом интенсивность сигнала, получаемая при рентгеновском рассеянии на каждом профиле, соответствует цветовой шкале, приведенной справа. В дальнейшем для удобства анализа полученных данных брался наиболее интенсивный пик (010), соответствующий параметру b кристаллической решетки ПТМТФ. На представленных зависимостях видно, что в обоих случаях в ходе нагрева данный пик сдвигается в сторону меньших значений s , что соответствует увеличению параметра b . Кроме того, интенсивность пика начинает значительно возрастать после 200 °С в случае медленного нагрева.

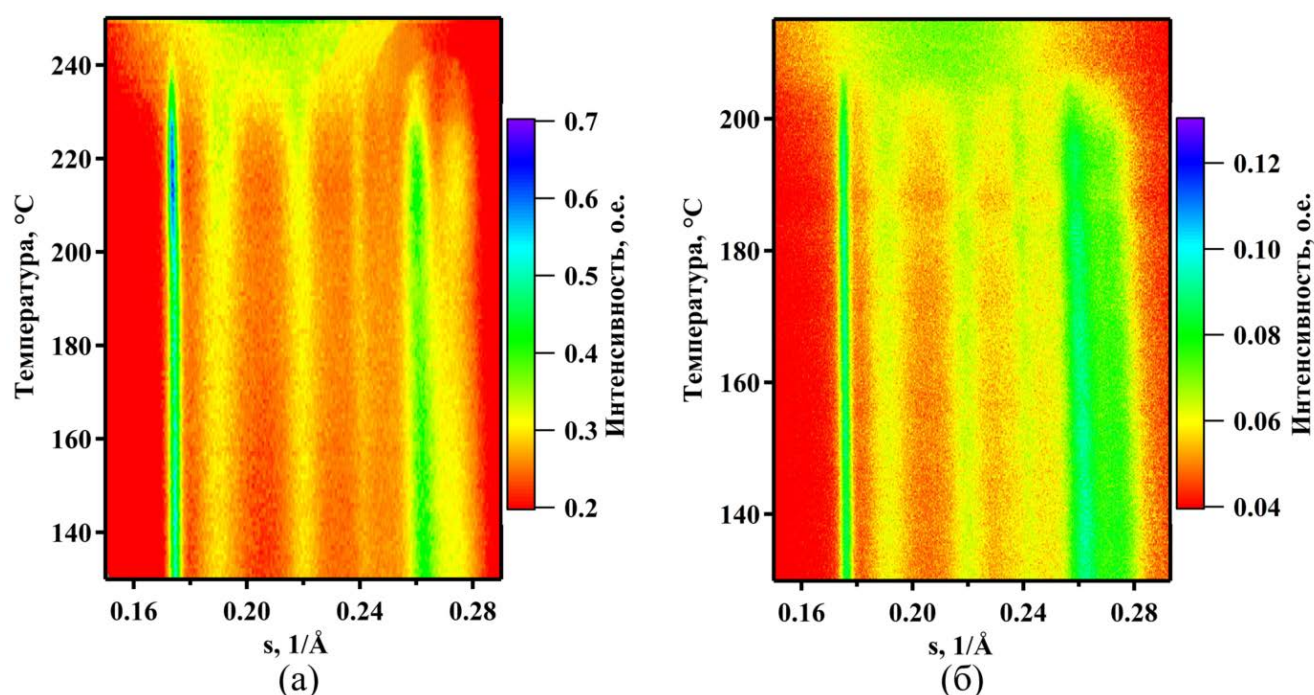


Рисунок 6.1 – Одномерные профили интенсивности, полученные после интегрирования двумерных рентгеновских дифрактограмм, снятых в ходе in-situ экспериментов по совмещению калориметрических исследований с методами рентгеновской дифракции. Исследованные образцы ПТМТФ были закристаллизованы при 150 °С в течение 10 мин, скорость нагрева составляла 1 °С/мин (а) и 30 000 °С/мин (б). Наиболее интенсивный пик кристаллической

решетки ПТМТФ (010), расположенный на 0.175 \AA^{-1} , в обоих случаях испытывает сдвиг в сторону меньших значений s при повышении температуры образца. Однако видно, что в случае (а) также при температурах выше $200 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается также рост интенсивности пика (010). Данные особенности могут быть рассмотрены как признаки протекания процессов рекристаллизации.

Для дальнейшей обработки полученных результатов они были сопоставлены с полученными соответствующими калориметрическими и нанокалориметрическими данными. На рисунке 6.2 приведены: интенсивность пика 010 и b -параметр совместно с калориметрической кривой, полученной при скорости нагрева $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, на рисунке 6.3 – аналогичные данные, полученные при скорости нагрева $30\,000 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Расчет параметра b проводился по формулам, представленным в приложении А.

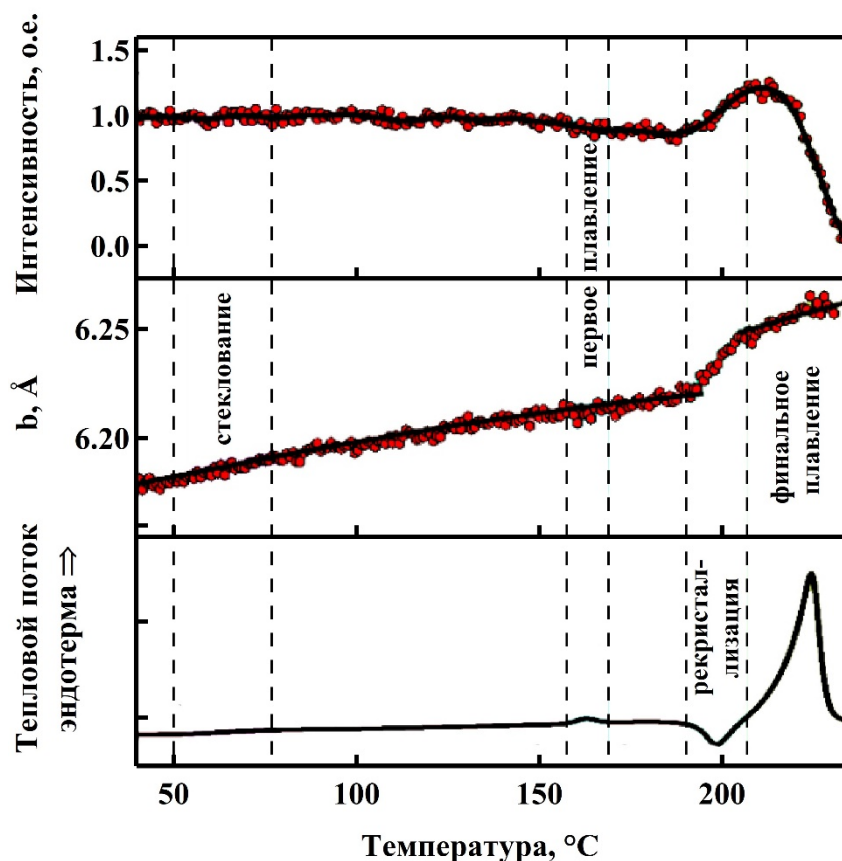


Рисунок 6.2 – Температурные зависимости интенсивности пика кристаллической решетки ПТМТФ (010), b -параметра, а также соответствующая кривая ДСК (сверху вниз). Скорость нагрева – $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для наглядности обозначены области,

соответствующие процессам расстекловывание, первичного плавления, рекристаллизации и финального плавления.

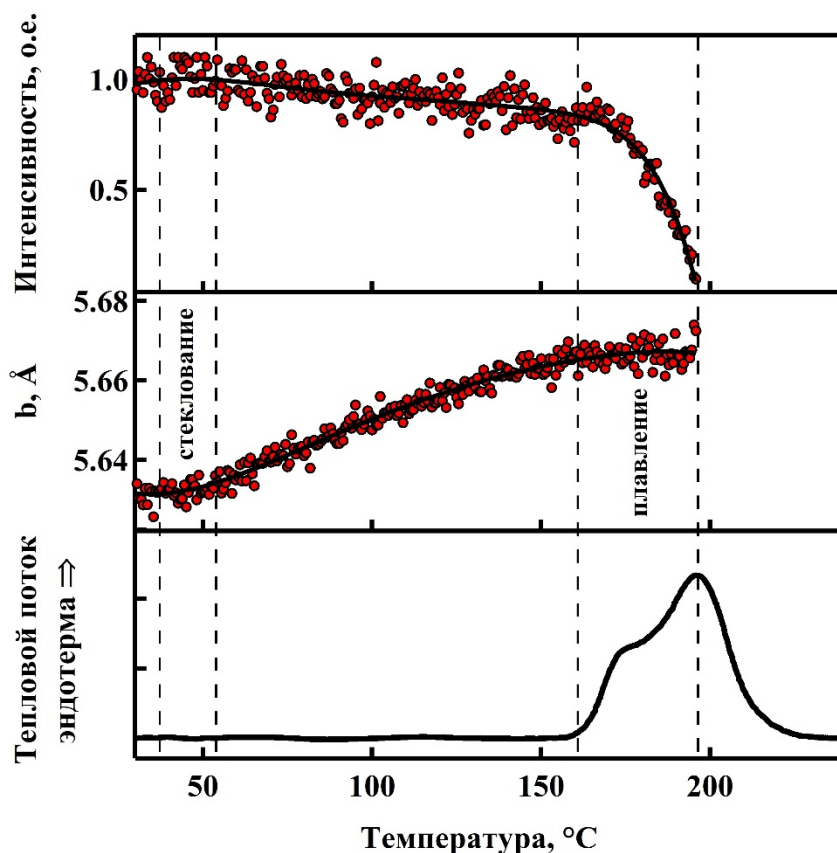


Рисунок 6.3 - Температурные зависимости интенсивности пика кристаллической решетки ПТМТФ (010), b -параметра, а также соответствующая кривая ДСК (сверху вниз). Скорость нагрева – 30 000 °C/мин. Для наглядности обозначены области, соответствующие процессам стеклования и финального плавления.

По представленной на рисунке 6.2 калориметрической кривой видно присутствие области стеклования полимера, низкотемпературный пик плавления с последующей рекристаллизацией (экзотермический пик) и финальный пик плавления. Для наглядности различные температурные области ограничены пунктирными линиями. Соответственно, интенсивность пика 010 значительно возрастает в области экзотермического пика рекристаллизации и падает до нуля на финальном эндотермическом пике плавления. Также, параметр кристаллической решетки b претерпевает типичное термическое расширение вплоть до температуры рекристаллизации, после чего резко возрастает. Данный рост b -параметра можно считать прямым доказательством протекания процесса рекристаллизации, так как он соответствует формированию новых более толстых кристаллов. В свою очередь

на рисунке 6.3 интенсивность пика не возрастает, а лишь падает до нуля при плавлении образца; параметр b претерпевает типичное термическое расширение вплоть до финального эндотермического пика плавления. Можно сделать вывод о том, что процессы рекристаллизации в данном случае отсутствуют, что также видно по нанокалориметрическому профилю, демонстрирующему лишь один широкий эндотермический пик плавления.

На верхней панели рисунка 6.4 представлены калориметрические данные, полученные при нагреве со скоростями 180 000 °C/мин, 60 000 °C/мин, 30 000 °C/мин, 7 500 °C/мин, и 3 600 °C/мин образцов ПТМТФ, изотермически закристаллизованных при 150 °C. Ниже представлены соответствующие зависимости параметра кристаллической решетки b при тех же условиях нагрева. Для наглядности нанокалориметрические кривые и температурные зависимости b -параметра смещены по вертикальной оси.

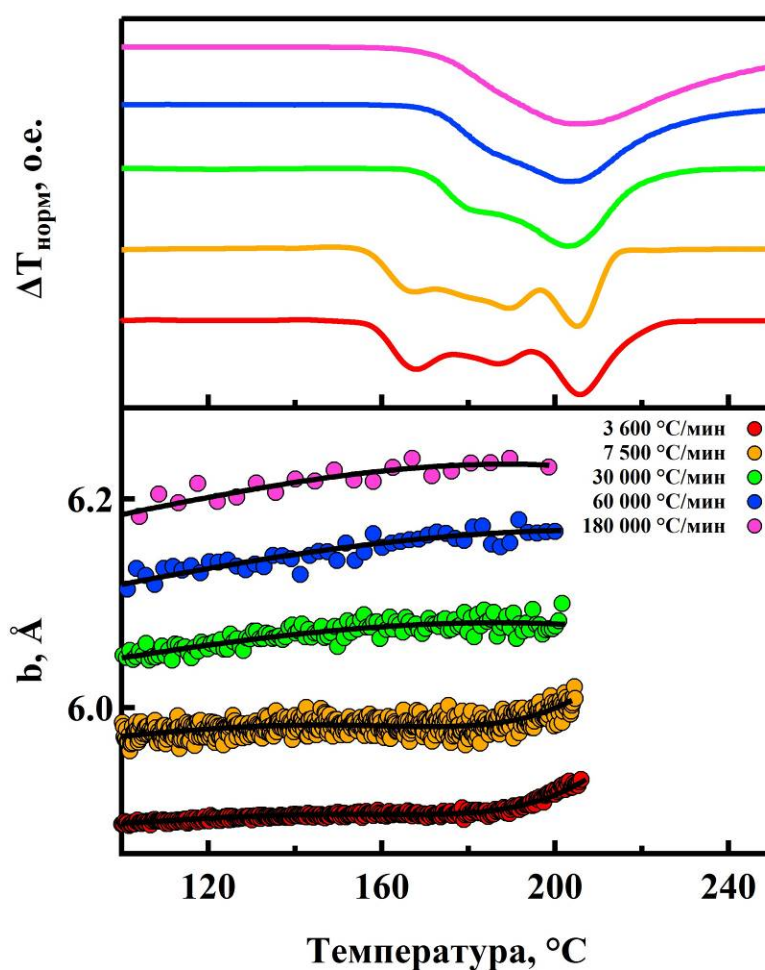


Рисунок 6.4 – Верхняя панель: нанокалориметрические кривые, полученные при нагреве образцов ПТМТФ, закристаллизованных при 150 °С, со скоростями нагрева 180 000 °С/мин, 60 000 °С/мин, 30 000 °С/мин, 7 500 °С/мин, и 3 600 °С/мин. Нижняя панель: соответствующие рассчитанные температурные зависимости b -параметра элементарной ячейки ПТМТФ. Для наглядности представленные температурные зависимости сдвинуты по вертикали вверх относительно нижней кривой, соответствующей скорости нагрева 3 600 °С/мин.

Видно, что при наибольшей скорости нагрева наблюдается один широкий пик плавления с характерным «плечом» в области более низких температур. При снижении скорости нагрева до 60 000 – 3 600 °С/мин процесс плавления сопровождается двумя и даже тремя эндотермическими пиками. В свою очередь, как уже упоминалось ранее, при низких скоростях нагрева (1 – 100 °С/мин) на калориметрическом профиле появляется дополнительный экзотермический пик, расположенный между двумя другими эндотермическими пиками, соответствующими низкотемпературному плавлению и финальному плавлению. Стоит отметить, что эндотермический пик, соответствующий финальному плавлению, расположен в области более высоких температур при скоростях нагрева ниже 30 000 °С/мин. Очевидно, что данный факт связан с наличием процессов рекристаллизации и формированием более термодинамически стабильных кристаллов ПТМТФ. Кроме того, как видно по рисунку 6.4., параметр b демонстрирует значительный рост в области высоких температур при скоростях нагрева ниже 30 000 °С/мин, что также свидетельствует о протекании процесса рекристаллизации, как было описано ранее. Таким образом, можно обозначить, что в интервале от 10 000 °С/мин до 30 000 °С/мин существует такая скорость нагрева, которая является верхним пределом, выше которого не наблюдается процессов рекристаллизации при нагреве образцов ПТМТФ, закристаллизованных при 150 °С.

Очевидно, что для других температур кристаллизации аналогичным образом можно обозначить свою скорость нагрева, выше которой не будут протекать процессы рекристаллизации. На рисунке 6.5 и 6.6 приведены данные, аналогичные приведенным на рисунке 6.4, но для образцов ПТМТФ, закристаллизованных при

120 °С и 180 °С в течение 10 и 20 минут соответственно. Видно, что «критическая скорость» повышается с понижением температуры кристаллизации и наоборот понижается с повышением температуры кристаллизации. Так, в случае кристаллизации при 120 °С не наблюдается рекристаллизации при скоростях выше 60 000 °С/мин. В случае кристаллизации при 180 °С скорости нагрева нанокалориметра во всех случаях оказались слишком велики, чтобы наблюдать процессы рекристаллизации.

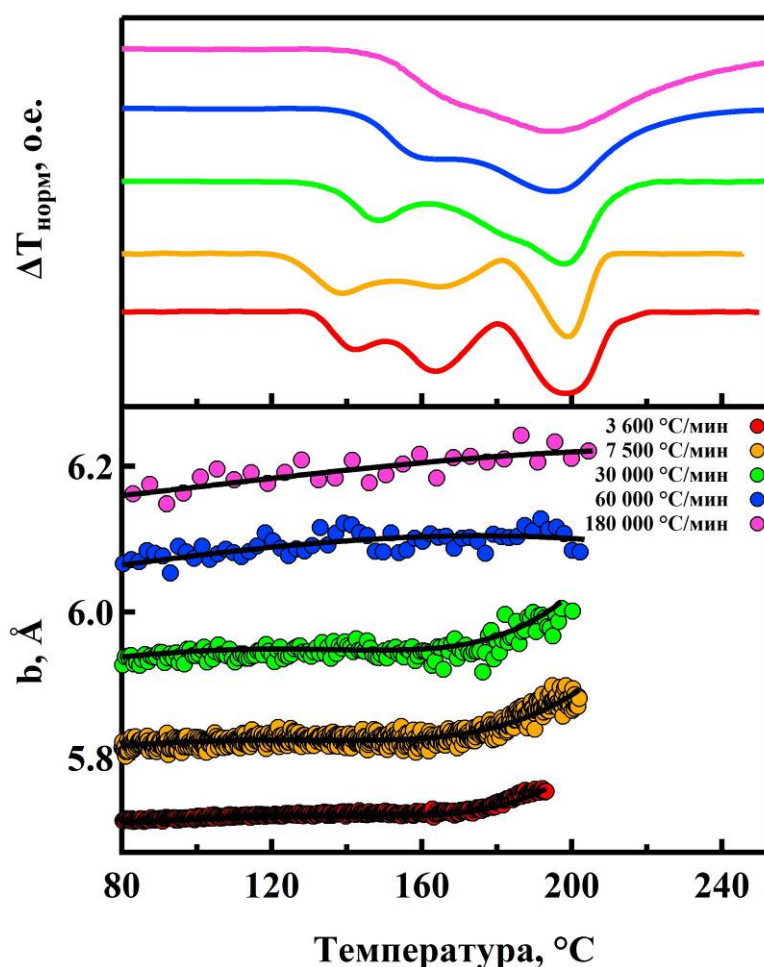


Рисунок 6.5 – Верхняя панель: нанокалориметрические кривые, полученные при нагреве образцов ПТМТФ, закристаллизованных при 120 °С, со скоростями нагрева 180 000 °С/мин, 60 000 °С/мин, 30 000 °С/мин, 7 500 °С/мин, и 3 600 °С/мин. Нижняя панель: соответствующие рассчитанные температурные зависимости b -параметра элементарной ячейки ПТМТФ. Для наглядности представленные температурные зависимости сдвинуты по вертикали вверх относительно нижней кривой, соответствующей скорости нагрева 3 600 °С/мин.

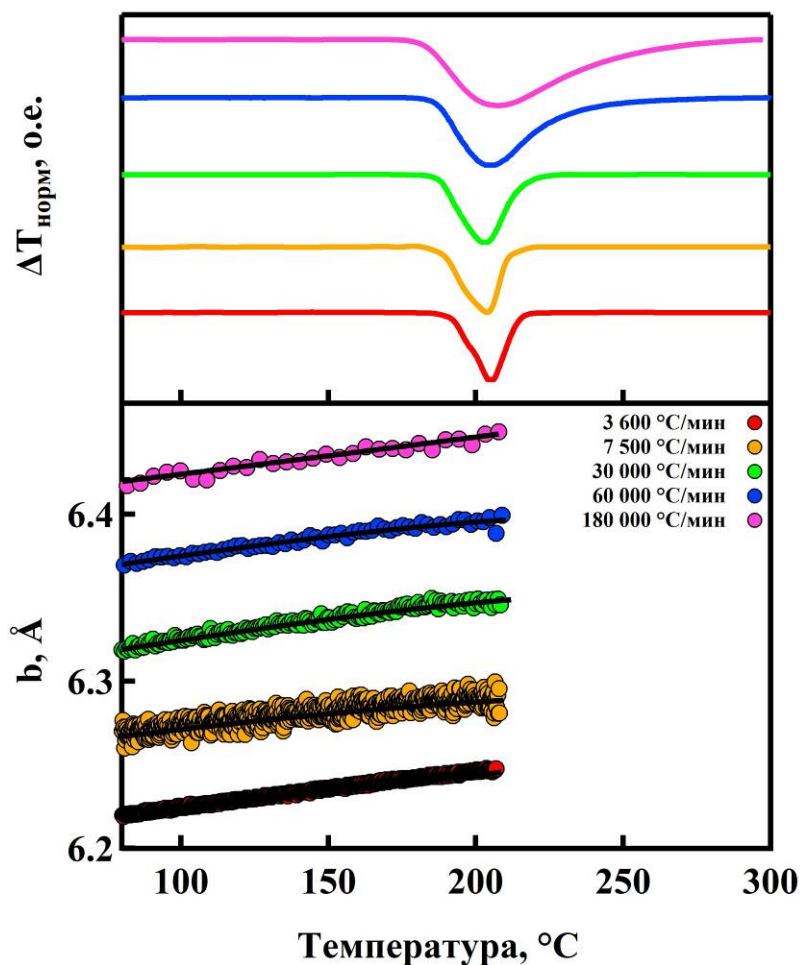


Рисунок 6.6 - Верхняя панель: нанокалориметрические кривые, полученные при нагреве образцов ПТМТФ, закристаллизованных при 180 °С, со скоростями нагрева 180 000 °С/мин, 60 000 °С/мин, 30 000 °С/мин, 7 500 °С/мин, и 3 600 °С/мин. Нижняя панель: соответствующие рассчитанные температурные зависимости b -параметра элементарной ячейки ПТМТФ. Для наглядности представленные температурные зависимости сдвинуты по вертикали вверх относительно нижней кривой, соответствующей скорости нагрева 3 600 °С/мин.

Стоит отметить некоторую инструментальную особенность экспериментов: температурный интервал, в котором больше не наблюдается рассеяния рентгеновских лучей от кристаллов ПТМТФ, начинается примерно в районе максимума пика плавления на нанокалориметрических кривых. Данный факт может быть объяснен тем, что использованный в экспериментах нанокалориметр является калориметром теплового потока, и, таким образом, плечо эндотермического пика плавления в области более высоких температур соответствует возврату сигнала на базовую линию после завершения процесса плавления кристаллов полимера. В

свою очередь в экспериментах с медленными нагревами (рисунок 6.2) использовался метод ДСК, основанный на принципе компенсации мощности. Данное наблюдение еще раз доказывает, что в нашем случае было бы совершенно неправильно основывать любую интерпретацию данных лишь с использованием максимумов пиков плавления на кривых ДСК; необходимо сопоставлять полученные теплофизические и структурные данные для точного понимания протекающих процессов в ходе термической обработки полимеров.

Помимо экспериментов с постоянной скоростью нагрева, при помощи предлагаемого экспериментального метода процесс рекристаллизации можно увидеть также в изотермических условиях. На рисунке 6.7 приведен результат *in situ* эксперимента по нанокалориметрии / рентгеновской дифракции, проведенному в условиях изотермической выдержки образца ПТМТФ при температуре 193 °С. Данная температура была достигнута при нагревании со скоростью 120 000 °С/мин образца, предварительно изотермически закристаллизованного из расплава при температуре 150 °С.

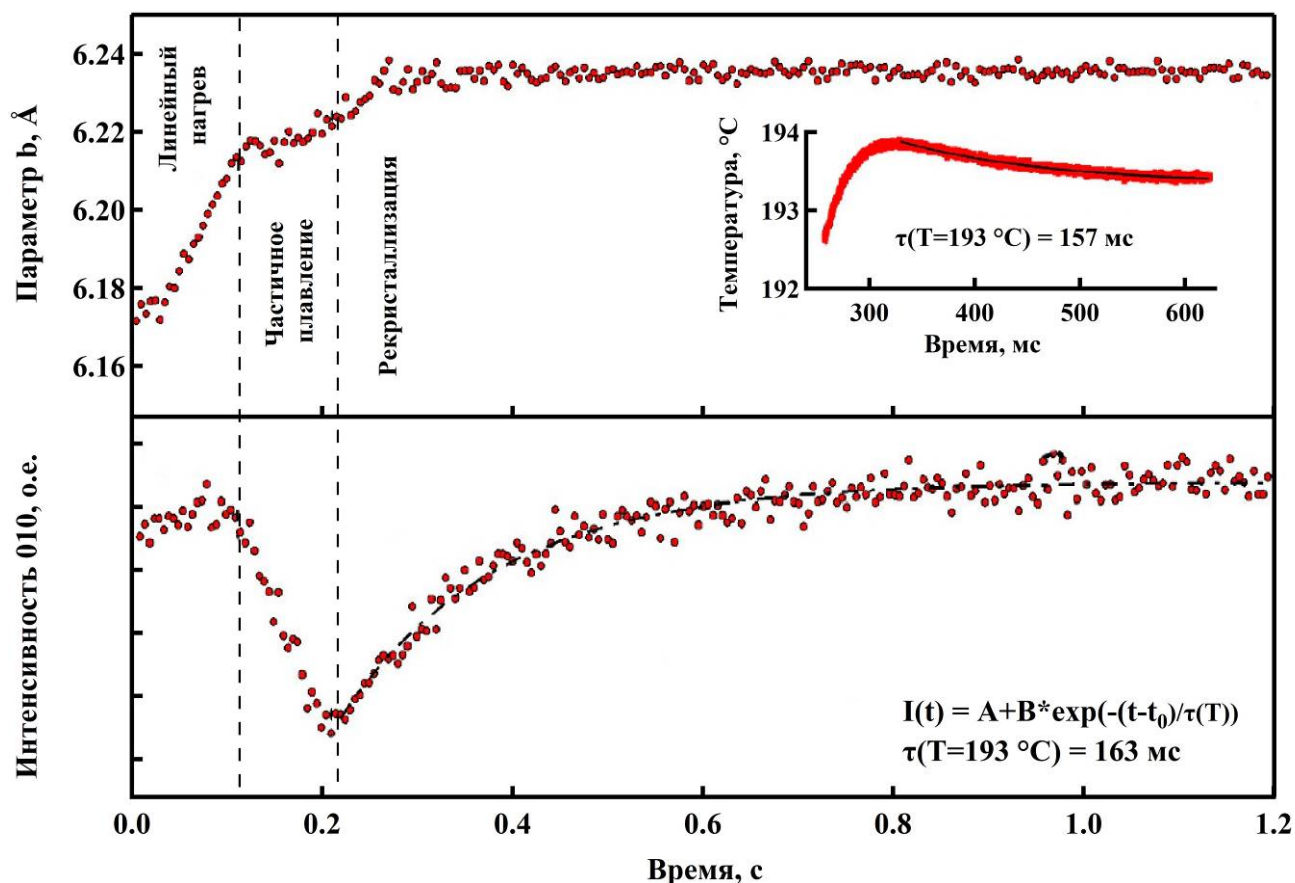


Рисунок 6.7 – Процесс рекристаллизации образца ПТМТФ при изотермических условиях ($T = 193 \text{ }^\circ\text{C}$). Температурная обработка образца: изотермическая кристаллизация при $150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин, нагрев до $193 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $120\,000 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и последующая изотерма. Параметр b и интенсивность пика 010 показаны как функции времени. Нанокалориметрическая кривая приведена на врезке в верхнем правом углу. Рассчитанные характеристические времена рекристаллизации в обоих случаях указаны с учетом аппроксимации экспериментальных данных экспоненциальными функциями.

Легко заметить, что нагревании образца параметр b демонстрирует типичное термическое расширение, а близко к температуре $193 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается падение интенсивности пика 010, что соответствует частичному плавлению образца. Однако, после начала изотермического отжига при данной температуре интенсивность пика 010 снова возрастает. Описание изменения интенсивности простой экспоненциальной функцией приводит к значению характерного времени 163 мс . Важно отметить небольшое увеличение b -параметра из-за процессов рекристаллизации. Кроме того, как показано на рисунке 6.7, если обратиться к нанокалориметрической кривой, полученной при тех же условиях, можно увидеть,

что характерное время рекристаллизации составляет 157 мс, что хорошо согласуется с полученными структурными данными. Данные оценочные значения могут быть использованы для проверки полученных ранее критических скоростей нагрева, выше которых не наблюдается процессов рекристаллизации при нагреве изотермически закристаллизованных образцов ПТМТФ. Действительно, данная критическая скорость нагрева не должна превышать температурный интервал плавления кристаллов полимера при заданной скорости нагрева, деленный на характерное время рекристаллизации, что равно 15 000 °С/мин и хорошо согласуется с данными, приведенными на рисунке 6.5.

Итак, было показано, что для образца полимера, полученного при одних и тех же условиях на разных скоростях нагрева можно наблюдать как процессы рекристаллизации-плавления, так и множественное плавление сформированных кристаллов. Таким образом, не только температура кристаллизации, но и скорость нагрева определяет механизмы плавления образца. Ранее считалось, что каждый эндотермический пик калориметрической кривой полужесткоцепных полимеров соответствует плавлению соответствующих различных популяций кристаллов разной толщины. В свою очередь, проведенные исследования показывают, что даже при наличии одной популяции кристаллов, сформированных в процессе изотермической кристаллизации, в ходе нагревов можно получить два пика плавления, что может быть объяснено наличием сильных механических воздействий на кристаллы со стороны аморфных областей. Проведенные исследования в очередной раз доказывают актуальность разработанного комплексного метода исследования.

Заключение

Настоящая работа была выполнена в рамках сотрудничества лаборатории инженерного материаловедения факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ имени М.В. Ломоносова с линией ID13 Европейского центра синхротронного излучения. В ходе выполненных работ был предложен новый комплексный метод исследований, актуальность которого доказана при проведении серии новых, ранее недоступных ученому сообществу, экспериментов на образцах полужесткоцепных полимерах.

Выводы:

- Впервые был разработан и реализован комплексный экспериментальный метод исследования, совмещающий метод нанокалориметрии, или сверхбыстрой калориметрии на чипе, с нано- и микрофокусной синхротронной рентгеновской дифракцией. Предлагаемый комплексный метод позволяет проводить ex-situ и in-situ исследования теплофизических и структурных характеристик наноструктурированных образцов массой от 1 до 100 нг в широком температурном диапазоне и с различными скоростями нагрева (до 300 000 °C/мин). Даже на высоких скоростях нагрева метод позволяет добиться хорошего временного разрешения эксперимента, регистрируя эволюцию структуры образца каждые 3 мс.
- Разработанный метод был применен для исследования процессов структурообразования и плавления полужесткоцепных полимеров на примере типичного ароматического полиэфира, поли(триметилен терефталата).
- При помощи ex-situ совмещения нанокалориметрии и нанофокусной рентгеновской дифракции было показано, что в ходе быстрых нагревов образцов некоторые кристаллы в ламеллярной пачке плавятся раньше других, нарушая дальний порядок в пачке без изменения средней толщины кристаллов.
- На основе проведенных экспериментов была предложена модель, объясняющая феномен множественного плавления полужесткоцепных полимеров. Предполагается, что разница в термодинамических стабильностях кристаллов возможно обусловлена не только толщиной кристаллов, как это считалось

ранее, а также и другими факторами, к примеру, механическими напряжениями, которые испытывают кристаллы со стороны соседних аморфных областей (отрицательное давление).

- В ходе in-situ экспериментов по совмещению нанокалориметрии и микрофокусной рентгеновской дифракции при нагревах с различными скоростями (от 1 °С/мин до 180 000 °С/мин) была исследована эволюция микроструктуры образцов ПТМТФ, закристаллизованных в различных условиях.
- Показано, что для образца полимера, полученного при одних и тех же условиях можно наблюдать на разных скоростях нагрева как процессы рекристаллизации-плавления, так и множественное плавление изначально сформированных кристаллов. Проведенные исследования показывают, что даже при наличии одной популяции кристаллов, сформированных в процессе изотермической кристаллизации, в ходе нагревов можно получить два пика плавления, что подтверждает предложенную модель плавления кристаллической структуры полимера.

С одной стороны, данная работа носит прикладной характер, так как был предложен совершенно новый метод исследования, способный проводить эксперименты, ранее недоступные научному сообществу; с другой стороны, были затронуты фундаментальные научные вопросы. Полученные результаты вполне успешно могут объяснить сложный феномен множественного плавления и процессов плавления-рекристаллизации полужесткоцепных полимеров. Данный вопрос обсуждался мировым научным сообществом уже на протяжении 50 лет и не находил однозначного ответа при использовании классических физико-химических методов.

Список литературы

1. Mandelkern L. Crystallization of Polymers // McGraw-Hill – 1964 – с.24.
2. Electron microscope diffraction characterization of the fibrous structure of poly (sulphur nitride) crystals / Stejny J., Dlugosz J., Keller A. // Journal of Materials Science – 1979 – т.14 – с. 1291.
3. Introductory lecture: solid-state polymerization / Wegner G. // Faraday Discussions of the Royal Society of Chemistry. 1979. т. 68 – с. 494.
4. Wunderlich B. // Academic Press, Macromolecular Physics – 1976 – т.2, Crystal Nucleation, Growth, Annealing.
5. Трелоар Л. Физика упругости каучука // ИИЛ – 1953 – с.153.
6. Chanzy H. Treatise on Materials Science and Technology // 1977 – с.212.
7. Pennings A.J. Crystal Growth // Pergamon – 1967 – с.389.
8. Effect of surface “groove” structure of carbon nanotube bundles on the formation of nanohybrid shish kebab / Nanying N., Wei Z., Jiajie Y., Fan X., Changyu T., Qiang F. // Journal of materials research – 2012 – т.27 – с.21.
9. Fractionation of polymers by crystallization from solution / Pennings A.J., Kiel A.M. // Colloid and Polymer Science – 1965 – т.205 – с.160.
10. On the Kinetics of Crystallization of Polymers from Stirred Solutions / Pennings A.J., Pijpers M.F.J. // Macromolecules – 1970 – т.3 – с.261.
11. Spherulite morphology in thin films of natural rubber / Andrews A.H. // Proceedings of the Royal Society (London) – 1962 – т.270 – с.1341.
12. Crystalline polymers; an introduction / Keller A. // Faraday Discussions of the Royal Society of Chemistry – 1979 – т.68 – с.145.
13. Cold rolling of polymers 3. Properties of rolled crystallized polycarbonates / Kobayashi T., Broutman L.J. // Polymer Engineering & Science – 1974 – т.14 – с. 260-263.
14. Lindenmayer P.H. Molecular Composites: The future high performance plastics // NSF – 1974.
15. A discussion of nucleation and growth in flow-induced crystallization from solution and an improved model for the growth process / McHugh A.J., Forest E.H. // Journal of Macromolecular Science, Part B – 1975 – т.11 – с.219.
16. Zur röntgenographischen Strukturermorschung des Gelatinemicells / Herman K., Gengross O., Abitz W. // Zeitschrift für Physikalische Chemie – 1930 – т.В10 – с.371.
17. The Configuration of Real Polymer Chains / Flory P.J. // The Journal of Chemical Physics – 1949 – т.17 – с.303-310.
18. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry // Cornell University Press, Ithaca, N. Y. – 1971
19. Molecular morphology in semicrystalline polymers / Yoon D.Y., Flory P.J. // Faraday Discussions of the Royal Society of Chemistry – 1979 – т.68 – с.288.
20. Geil P.H. Polymer Single Crystals // John Wiley & Sons – 1963 – с.9.
21. The spherulitic structure of crystalline polymers. Part II. The problem of molecular orientation in polymer spherulites / Keller A. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry – 1955 – т.17 – с.351.

22. An Electron Diffraction Examination of Some Linear High Polymers / Storcks K.H. // Journal of the American Chemical Society – 1938 – т.60 – с.1753.
23. Gutta. I. Single crystals of alpha-gutta / Schlesinger W., Leeper H.M. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry – 1953 – т.11 – с.203.
24. Observation of spiral growth steps in ethylene polymers / Jaccodine R. // Nature – 1955 – т.176 – с.305.
25. A note on single crystals in polymers: Evidence for a folded chain configuration / Keller A. // Philosophical Magazine – 1957 – т.2 – с.1171.
26. Stufen- und spiralförmiges Kristallwachstum bei Hochpolymeren Fischer E.W. // Z. Naturforsch – 1957 – т.12a – с.753.
27. Flory P.J. Structural Orders in Polymers // Pergamon Press – 1981 – с.21.
28. Mandelkern L. Characterization of Materials in Research: Ceramics and Polymers // Syracuse Univ. Press, Syracuse – 1975 – с.369.
29. Relation between properties and molecular morphology of semicrystalline polymers / Mandelkern L. // Faraday Discussions of the Royal Society of Chemistry – 1979 – т.68 – с.310.
30. Crystallization of bulk polymers with chain folding: theory of growth of lamellar spherulites / Hoffman J.D., Lauritzen J.I. // Journal of Research of NIST – 1961 – т.65A – с.297.
31. Theoretical aspects of polymer crystallization with chain folds: bulk polymers / Hoffman J.D. // SPE Transactions – 1964 – т.315.
32. Thermodynamic stability of polymer crystals. II. Torsional vibrations of chain molecules / Peterlin A., Fischer E.W., Reinhold C. J. // Ghent. Phys. – 1962 – т. 37 – с.1403.
33. Rate-theory model of polymer crystallization / Sadler D.M., Gilmer G.H. // Physical Review Letters – 1986 – т.56 – с.2708.
34. On the theory of polymer crystallization / Frank F.C., Tosi M. // Proceedings of the Royal Society of London A – 1961 – т.263 – с.323.
35. Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment / Hoffman J.D., Miller R.L. // Polymer. – 1997 – т.38 – с.3151.
36. Switching Chirality of Hybrid Left–Right Crystalline Helicoids Built of Achiral Polymer Chains: When Right to Left Becomes Left to Right / Rosenthal M., Burghammer M., Bar G., Samulski E.T., Ivanov D.A. // Macromolecules – 2014 – т.47(23) – с.8295.
37. Microstructure of Banded Polymer Spherulites: New Insights from Synchrotron Nanofocus X-Ray Scattering / Rosenthal M., Ivanov D.A. // Advances in Polymer Science – 2016.
38. Exploring the origin of crystalline lamella twist in semi-rigid chain polymers: the model of Keith and Padden revisited / Rosenthal M., Portale G., Burghammer M., Bar G., Smulski E.T., Ivanov D.A. // Macromolecules – 2012 – т.45(18) – с.7454.
39. Rosenthal M. Curvy Polymer Crystals: why crystalline lamellae twists during growth // Mulhouse – 2010.
40. The optical behavior of spherulites in crystalline polymers. Part I. Calculation of theoretical extinction patterns in spherulites with twisting crystalline orientation /

- Keith H.D., Padden F.J. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry – 1959 – т.39 – с.101.
41. The Rate of Crystallization of Linear Polymers with Chain Folding / Hoffman J.D., Davis G.T., Lauritzen J.I. // Treatise on Solid State Chemistry – 1976 – т.3(7).
 42. Gibbs J.W. On the equilibrium of heterogeneous substances // Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences – т.3 – с.343.
 43. Kinetics of Phase Change. I. General Theory / Avrami M. // The Journal of Chemical Physics – 1939 – т.7 – с.1103.
 44. Hiemenz P.C. Polymer Chemistry: The Basic Concepts // Marcel Dekker – 1984 – с.219.
 45. Polymer Collapse / Stefan J. // Annual Review of Physical Chemistry – 1981 – т.42 – с.269.
 46. Crystallization and morphology of semicrystalline polyimides / Heberer D.P., Cheng S.Z.D., Barley J.S., Lien S.H.S., Bryant R.G., Harris F.W. // Macromolecules – 1991 – т.24 – с.1890.
 47. Spherulitic Crystallization from the Melt. II. Influence of Fractionation and Impurity Segregation on the Kinetics of Crystallization / Keith H.D., Padden F.J. // Journal of Applied Physics – 1964 – т.35 – с.1270.
 48. Polymer spherulites / Marentette J.M., Brown G.R. // Journal of Chemical Education – 1993 – т.70 – с.435.
 49. Spherulitic textures in glassy and crystalline rocks / Lofgren G. // Journal of Geophysical Research – 1971 – т.76 – с.5635.
 50. Biomer: Biodegradable polymers [Электронный ресурс] [2016]. URL: www.biomer.de/IndexE.html
 51. Charles E., Raymond B. S. Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition // CRC Press, Seymour – 2003.
 52. University of Cambridge, Full Record for Micrograph 601 [Электронный ресурс] [2016]. URL: https://www.doitpoms.ac.uk/miclib/full_record.php?id=601
 53. Исследование явления множественного плавления полимеров при помощи сочетания нанокалориметрии и синхротронной нанофокусной дифракции рентгеновских лучей / Мельников А.П. // Тезисы международной конференции молодых ученых "Ломоносов-2016" – 2016.
 54. Morphologische strukturen in polyäthylenen, polyamiden und anderen kristallisierenden hochpolymeren / Eppe R., Fischer E.W., Stuart H.A. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry – 1959 – т.34 – с.721.
 55. FMF - Freiburg Materials Research Center [Электронный ресурс] [2016]. URL: <https://www.fmf.uni-freiburg.de/>
 56. Strobl G. The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior // Springer – 2006 – с.155.
 57. Organocatalytic methods and postpolymerization modification strategies for functional aliphatic polycarbonate synthesis / Muthukumar M. // 234th ACS National Meeting – 2002.
 58. A Phenomenological Theory of Spherulitic Crystallization / Keith H.D. // Journal of Applied Physics – 1963 – т.34 – с.2409.

59. Branching and Higher Order Structure in Banded Polyethylene Spherulites / Toda A. // *Macromolecules* – 2008 – т.41 – с.2484.
60. Vaughan A.S., Basset D.C. *Comprehensive Polymer Science* // Pergamon Press – 1989 – т.2 – с.415.
61. Heat: Its measurement from Galileo to Lavoisier / Fenby D. // *Pure and Applied Chemistry* – 1987 – т.59 – с.91-100.
62. ICTAC [Электронный ресурс] [2016]. URL: <http://www.ictac.org/>
63. Brown M., Gallagher P. *Handbook of thermal analysis and calorimetry: Recent advances, techniques and applications* // Elsevier – 2011 – т.5.
64. Heat capacity of silicon in the range 350–770 K Glazov V., Pashinkin A., Mikhailova M. // *Scandinavian journal of metallurgy* – 2001 – т.30. – с.388-390.
65. Experimental evaluation of procedures for heat capacity measurement by differential scanning calorimetry / Ramakumar K., Saxena M., Deb S. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* – 2001 – т.66 – с.387-397.
66. Mathot V. *Calorimetry and Thermal Analysis on Polymers* // Carl Hanser Verlag GmbH & Co – 1994 – с.40-41.
67. Crystal forms in cold-crystallized syndiotactic polystyrene / Sen Sun, Woo E. M. // *Macromolecules* – 1999 – т.32(23) – с.7836-7844.
68. Multiple melting behavior in isothermally crystallized poly(trimethylene terephthalate) / Srimoan P., Dangseeyun N., Supaphol P. // *European Polymer Journal* – 2004 – т.40 – с.599-608.
69. Condensed matter Too hot to melt / Lindsay G.A. // *Nature* – 2000 – с.134-135.
70. Thermal oscillations in lamps of thin fibers with alternating current flowing through them and the resulting effect on the rectifier as a result of the presence of even-numbered harmonics / Corbino O. // *Physikalische Zeitschrift* – 1910 – т.11 – с. 413-417.
71. Size-dependent melting point depression of nanostructures: nanocalorimetric measurements / Zhang M., Efremov M., Schiettekatte F., Olson E., Kwan A., Lai S., Wisleder T., Greene J., Allen L. // *Physical Review B* – 2000 – т.62 – с.10548.
72. Real-time heat capacity measurement during thin-film deposition by scanning nanocalorimetry / Zhang M., Efremov M., Olson E., Zhang Z., Allen L. // *Applied Physics Letters* – 2002 – т.81 – с.3801-3803.
73. Nanoscale Calorimetry of Isolated Polyethylene Single Crystals / Kwan A., Efremov M., Olson E., Schiettekatte F., Zhang M., Geil P., Allen L. // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* – 2001 – т.39 – с.1237-1245.
74. Thermodynamic modeling of the Fe-Mg-Si system / Zhang J., Zhao Y. // *Nature*. 2004 – т.403 – с.332-334.
75. Amorphous linear polyethylene: Electron diffraction, morphology, and thermal analysis. / Jones J., Barenberg S., Geil P. // *Polymer* – 1979 – т.20 – с.903-916.
76. Photoluminescence properties of AlGaIn - xas epitaxial layers grown under conditions of ultrafast flux cooling / Abramov A., Deryagin N., Tret'yakov D. // *Semiconductor science and technology* – 1996 – т.11. – с.607.
77. Ultrafast thermal processing and nanocalorimetry at heating and cooling rates up to 1 MK/s / Minakov A.A., Schick C. // *Review of Scientific Instruments* – 2007 – т.78. – 073902–073902.

78. Combining Fast Scanning Chip Calorimetry with Structural and Morphological Characterization Techniques / Mathot V., Pyda M., Pijpers T., Poel G., Van de Kerkhof E., Van Herwaarden S. // *Thermochimica Acta* – 2011 – т.522 – с.36-45.
79. Официальный сайт Европейского центра синхротронного излучения [Электронный ресурс] [2016]. URL: www.esrf.eu
80. Rosenthal M., Melnikov A.P., Rychkov A.A., Doblus D., Anokhin D.V., Burghammer M., Ivanov D.A. Chapter 9 in *Fast scanning calorimetry* // Springer – 2016.
81. Nanocalorimetry in mass spectrometry: A route to understanding ion and electron solvation / Donald W. A., Leib R. D., O'Brien J. T., Holm P. // *Proceedings of the National Academy of Sciences* – 2008 – т.105(47) – с.18102.
82. In Situ Transmission Electron Microscopy Investigation of the Interfacial Reaction between Ni and Al during Rapid Heating / Grapes M.D., LaGrange T., Woll K., Reed B.W., Campbell G.H., LaVan D.A., Weihs T.P. // *APL Materials* – 2014 – т.11(2) – с.116102.
83. Apparatus to measure wafer curvature for multilayer systems in a vacuum furnace / Grapes M., LaGrange T., Friedman L., Reed B., Campbell G., Weihs T., LaVan D. // *Review of Scientific Instruments* – 2014 – т.85 – с.084902.
84. Application of in-situ nano-scanning calorimetry and X-ray diffraction to characterize Ni–Ti–Hf high-temperature shape memory alloys / McCluskey P., Xiao K., Gregoire J., Dale D., Vlassak J.J. // *Thermochimica Acta* – 2015 – т.603.
85. Scanning AC nanocalorimetry combined with in-situ x-ray diffraction / Xiao K. C., Gregoire J. M., McCluskey P. J., Dale D., Vlassak J. J. // *Journal of Applied Physics* – 2013 – т.113(24).
86. In-situ X-ray diffraction combined with scanning AC nanocalorimetry applied to a Fe_{0.84}Ni_{0.16} thin-film sample / Gregoire J. M., Xiao K. C., McCluskey P. J., Dale D., Cuddalorepatta G., Vlassak J.J. // *Applied Physics Letters* – 2013 – т.102(20).
87. Microfocus wide-angle X-ray scattering of polymers crystallized in a fast scanning chip calorimeter / van Drongelen M., Meijer-Vissers T., Cavallo D., Portale G., Androsch R. // *Thermochimica Acta* – 2013 – т.563(33).
88. Characterization of explosives traces by the Nanocalorimetry / Piazzon N., Rosenthal M., Bondar A., Spitzer D., Ivanov D.A. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2010 – т.71 – с.740.
89. High-resolution thermal imaging with a combination of nano-focus X-ray diffraction and ultra-fast chip calorimetry / Rosenthal M., Doblus D., Hernandez J.J., Odarchenko Y.I., Burghammer M., Di Cola E., Spitzer D., Antipov A.E., Aldoshin A.L., Ivanov D.A. // *Journal of Synchrotron Radiation* – 2014 – т.21 – с.223.
90. High temporal resolution nanocalorimetry and its combination with micro- and nanofocus x-ray diffraction for study of functional nanostructured materials / A. P. Melnikov et al. // *Nanoindustry* – 2016 – т.8 – с. 60-66.
91. Design of a combined setup for simultaneous measurements of the microstructural and thermo-analytical parameters of nanogram-size samples / A. P. Melnikov et al. // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015 – т. 788 – с. 136–142.

92. British patent – 1964 – c.578,079.
93. Crystallization kinetics of poly(trimethylene terephthalate) / Chuan H.H. // Polymer Engineering & Science – 2001 – т.41 – с.308.
94. Glass transition and melting behavior of poly (oxy-1, 4-phenyleneoxy-1, 4-phenylenecarbonyl-1, 4-phenylene)(PEEK) / Cheng S.Z.D., Wunderlich B. // Macromolecules – 1968 – т.19 – с.1868.
95. Glass transition and melting behavior of poly (ethylene 2, 6-naphthalenedicarboxylate) / Cheng S.Z.D. // Macromolecular Chemistry and Physics – 1988 – т.36 – с.2499.
96. Heat capacity of poly(trimethylene terephthalate) / Puda M. // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics – 1998 – т.36 – с.2499.
97. Crystallization kinetics and morphology of poly (trimethylene terephthalate) / Hong P.-D. // Polymer – 2002 – т.43 – с.3335.
98. Multiple melting behavior in isothermally crystallized poly(trimethylene terephthalate) / Suppaphol P. // European Polymer Journal – 2003 – т.40 – с.599.
99. Crystallization temperature dependence of interference color and morphology in poly(trimethylene terephthalate) spherulite / Kuboyama K. // Polymer – 2006 – т. 47 – с.1715.
100. Alternating-layered spherulites in thin-film poly(trimethylene terephthalate) by stepwise crystallization schemes / Woo E. M. // Materials Letters – 2007 – т.61 – с. 4911.
101. Exploring the melting of a semirigid-chain polymer with temperature-resolved small-angle X-ray scattering / Ivanov D.A., Hocquet S., Dosi re M., Koc M. H. J. // The European Physical Journal – 2004 – т.13 – с.363.
102. Non-adiabatic thin-film (chip) nanocalorimetry / Minakov A.A., Adamovsky S.A., Schick C. // Thermochemica Acta – 2005 – т.432 – с.177 – 185.
103. A novel view on crystallization and melting of semirigid chain polymers: The case of poly(trimethylene terephthalate). / Ivanov D.A., Bar G., Dosiere M., Koch M.H.J. // Macromolecules – 2008 – т.41. – с. 9224-9233.
104. Real-time evolution of the lamellar organization of poly(ethylene terephthalate) during crystallization from the melt: High-temperature atomic force microscopy study / Ivanov D.A., Amalou Z., Magonov S. N. // Macromolecules. – 2001 – т.34 – с.8944.
105. Evolution of the lamellar structure during crystallization of a semicrystalline-amorphous polymer blend: Time-resolved hot-stage SPM study. / Ivanov D.A., Legras R., Jonas A.M. // Polymer – 2000 – т.41. – с.3719.
106. Atomic force microscopy imaging of single polymer spherulites during crystallization: application to a semi-crystalline blend / Ivanov D.A., Nysten B., Jonas A. M. // Polymer – 1999 – т.40 – с.5899.
107. Recent developments in thermal analysis of polymers: Calorimetry in the limit of slow and fast heating rates (pages 629–636) / Cebe P. // Journal of polymer science: Part B: Polymer physics – 2005 – т.43 – с.629.
108. Experimental determination of the nucleation rates of undercooled micron-sized liquid droplets based on fast chip calorimetry / Simon C., Peterlechner M., Wilde G. // Thermochemica Acta – 2015 – т.603 – с.39.

109. Double-melting behavior of poly(ether ether ketone). / Lee Y., Porter R. // *Macromolecules* – 1987 – т. 20 – с.1336.
110. The melting behaviour of heat crystallized poly (ethylene terephthalate) / Holdsworth P. G., Turner-Jones A. // *Polymer* – 1971 – т.12. – с.195.
111. Isothermal growth and reorganization upon heating of a single poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK) spherulite, as imaged by atomic force microscopy / Ivanov D.A., Jonas A.M. // *Macromolecules* – 1998 – т.31 – с.4546.
112. Interdependencies between the evolution of amorphous and crystalline regions during isothermal cold crystallization of poly(ether-ether-ketone) / Ivanov D.A., Legras R., Jonas A.M. // *Macromolecules* – 1999 – т.1582 – с.953.
113. X-ray small-angle scattering of bulk polyethylene / Vonk C.G., Kortleve G. // *Colloid and Polymer Science* – 1967 – т.220 – с.19.
114. Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from Porod's law / Ruland W. // *Journal of Applied Crystallography* – 1971 – т.4. – с.70.
115. The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone). / Blundell D. J., Osborn B. N. // *Polymer* – 1983 – т.24. – с.953.
116. Permanganic etching of PEEK / Olley R. H., Bassett D. C., Blundell D. J. // *Polymer* – 1986 – т.27 – с.344.
117. A lattice model for interphases in binary semicrystalline/amor ... semicrystalline-amorphous polymer blend: time-resolved hot-stage SPM study / Kumar S. K., Yoon D. Y. // *Macromolecules* – 1989 – т.22 – с.4098.
118. A lattice model for interphases in binary semicrystalline/amor ... semicrystalline-amorphous polymer blends: Effects of tight fold energy / Kumar S.K., Yoon D.Y. // *Macromolecules* – 1991 – т.24 – с.5414.

Приложение А

Формула для расчета параметра элементарной ячейки ПТМТФ была получена следующим образом:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} +$$

$$+ \frac{\frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2hl}{ac} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

в случае индексов (010) получим:

$$\frac{1}{d_{010}^2} = \frac{\frac{1}{b^2} \sin^2 \beta}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

$$\frac{1}{b^2} \sin^2 \beta = \frac{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}{d_{010}^2}$$

подставляя в последнюю формулу значения $\alpha = 97.8^\circ, \beta = 90.2^\circ, \gamma = 111.3^\circ$,
 $\cos \alpha = -0.1357, \cos \beta = -0.00349, \cos \gamma = -0.3632$,

получим:

$$\frac{1}{b^2} = \frac{1 - 0.0184 - 0.0000122 - 0.1319 - 0.00034}{d_{010}^2} = \frac{0.8493}{d_{010}^2}$$

$$b^2 = \frac{d_{010}^2}{0.8493}$$

$$b = \frac{d_{010}}{0.9216}$$

Благодарности

В первую очередь, выражается искренняя благодарность моему научному руководителю к.ф.-м.н., проф. Иванову Д.А. за наставления и участие в обсуждении полученных результатов, за помощь при оформлении диссертации, а также за полученный огромный жизненный и научный опыт и за возможность выполнить данную увлекательную работу с участием специалистов со всего мира. Кроме того, огромное спасибо за оказанное доверие и предоставленную мне свободу в проведении данной творческой научной работы.

Также хочется выразить признательность за огромную помощь и вклад многих людей, без которых было бы невозможно выполнить и довести до конца данную работу:

- Анохину Д.В., Розенталю М., Добласу Д., Рычкову А.А., Родыгину А.И., Герасимову К.Л. за участие в обсуждении результатов, за помощь в проведении экспериментов в ходе командировок в Европейский центр синхротронного излучения.

- Всем работникам линии ID13 Европейского центра синхротронного излучения, в частности, Розенталю М. и Бургхаммеру М. за их терпение и неоценимую помощь в постановке экспериментов, даже в выходные и праздники и в ночное время.

- Бондарю А. и Розенталю М. за предоставление нанокалориметра и обучению работы на нем.

- Сотрудникам деканата ФФФХИ МГУ имени М.В.Ломоносова за помощь и поддержку в течение всего срока обучения в аспирантуре.

Кроме того, самые теплые слова благодарности выражаются моей семье. За вашу любовь, терпение, понимание и постоянную моральную поддержку. Ваша помощь все 4 года была бесценной. Отдельное спасибо моему дедушке, Мельникову С.П., который со школы вдохновлял на занятие физикой.

Также выражается благодарность Московскому государственному университету имени М.В.Ломоносова и Министерству образования и науки России за финансовую поддержку в ходе выполнения работы.

Наконец, огромное спасибо членам диссертационного совета МГУ 01.01, оппонентам и рецензентам данной работы.

01.09.2017