

УДК 678.674.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИКАРБОНАТОВ
РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

П. В. Козлов, А. Н. Перепелкин

Известно, что регулярное строение, надлежащая конформация и сегментальная подвижность цепных молекул являются необходимыми условиями кристаллизации полимера [1]. Стереорегулярная полимеризация и поликонденсация обеспечивают регулярное строение полимерных молекул, тогда как два других обязательных условия кристаллизации зависят от химического состава мономерного звена макромолекулы. Систематическое исследование возможности протекания процессов кристаллизации в полимерах с регулярным строением цепей при постепенном введении различных химических заместителей представляет существенный научный и практический интерес.

Настоящая работа посвящена изучению влияния химического состава на кристаллизацию и структурообразование в полимерах. С этой целью в качестве объектов были использованы поликарбонаты, для которых характерны кинетически замедленные релаксационные процессы структурных превращений, что приближает их по свойствам к жесткоцепным полимерам.

Экспериментальная часть

Исследуемые поликарбонаты были синтезированы методом фосгенирования 4,4'-диоксидифенилалканов различного химического состава, которые получают конденсацией фенола, о- или м-крезола и галоидопроизводных фенола или о-крезола с различными альдегидами и кетонами (см. табл. 1, 2 и 3) *).

Исходные образцы подвергали тщательной очистке посредством многократного фракционирования. Для эксперимента отбирали фракции с одинаковым молекулярным весом ~ 40000 . Молекулярные веса определяли методом светорассеяния. Для идентификации исследуемых образцов поликарбонатов были сняты ИК-спектры. Сравнительная характеристика ИК-спектров мономера и полимера позволила выявить полосы поглощения соответствующих химических заместителей. Исследованию были подвергнуты 16 типов поликарбонатов различного химического состава. В ходе исследования удалось изготовить закристаллизованные поликарбонатные пленки, которые получали медленным испарением метиленхлорида или тетрахлорэтана из растворов одинаковой концентрации. Во всех случаях была обеспечена одинаковая скорость испарения растворителя. Аморфные пленки получали формированием из растворов с последующим плавлением и закалкой при 0° . Толщина полученных пленок колебалась в пределах от 55 до 75 μ .

Рентгенографическое исследование осуществляли на приборе УРС-55 с использованием Си-К α -излучения и никелевого фильтра. Межплоскостные расстояния рассчитывали по известной формуле Бульфа — Брегга. Интенсивности оценивали по специальной отфотометрированной шкале. Исследование структуры проводили в поляризационном микроскопе.

*). Выражаем глубокую благодарность О. В. Смирновой, Е. В. Коровиной и Эль Сайд Али Хасану за предоставленные образцы поликарбонатов.

Для измерения плотности образцы пленок предварительно откачивали в глубоком вакууме. Определение вели на аналитических весах, используя в качестве вытесняющей жидкости воду. Вычисления производили по следующим формулам: $d = m_1 / V$; $V = (m_1 - m_2) / d_{ж}$, где d — плотность исследуемого образца; m_1 — вес образца в воздухе; m_2 — вес образца в воде; $d_{ж}$ — плотность вытесняющей жидкости при 20° .

Температуру плавления кристаллизующихся образцов определяли по исчезновению двулучепреломления в поляризованном свете.

Таблица 1

Характеристика аморфных образцов поликарбонатов

№ пп	Поликарбонаты на основе 4,4'-диоксидифенилалканов	d_{20° $\text{г}/\text{см}^3$	Температура плавления, $^\circ\text{C}$
I	4,4'-диоксидифенил-1,1-бутан	1,17	158—170
II	4,4'-диоксидифенил-2,2-бутан	1,18	203—218
III	4,4'-диокситрифенилметан	1,24	221—231
IV	4,4'-диоксидифенил-1,1-циклогексан	1,21	239—248
V	4,4'-диоксидифенил-1,1-циклогексан	1,20	248—259
VI	4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенил-2,2-пропан	1,22	156—172
VII	4,4'-диокси-2,2'-диметилтрифенилметан	1,26	211—222
VIII	4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенил-1,1-циклогексан	1,22	221—232
IX	4,4'-диокси-3,3-дихлор-5,5-диметилфенил-2,2-пропан	1,24	158—167
X	4,4'-диокси-3,3'-дихлордифенил-1,1-циклогексан	1,29	232—241

Примечание. В дальнейшем, в статье вместо химического названия будет указываться порядковый номер соответствующего поликарбоната из табл. 1, 2 и 3.

Таблица 2

Характеристика закристаллизованных образцов поликарбонатов

№ пп	Поликарбонаты на основе 4,4'-диоксидифенилалканов	Физическое состояние	Межплоскостные расстояния, Å		d_{20° $\text{г}/\text{см}^3$	Темпе- ратура плав- ления, $^\circ\text{C}$
			1	2		
XI	4,4'-диокси-3,3'-диметилдифе- нилметан	Исходный	5,20	—	1,23	224—236
		То же	Закристаллизо- ванный	5,20	3,18	1,27
XII	4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрахлор- дифенил-2,2-пропан	Исходный	4,43	—	1,39	253—264
		То же	Закристаллизо- ванный	4,43	3,15	1,41
XIII	4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрабром- дифенил-2,2-пропан	Исходный	4,43	—	1,25	238—256
		То же	Закристаллизо- ванный	4,43	3,15	1,27

Таблица 3

Характеристика кристаллизующихся образцов поликарбонатов

№ пп	Поликарбонаты на основе 4,4'-диокси- дифенилалканов	Фазовое состояние	Межплоскостные расстояния, Å									d_{20° , $\text{г}/\text{см}^3$	Темпе- ратура плав- ления, $^\circ\text{C}$
			1	2	3	4	5	6	7	8	9		
XIV	4,4'-диоксидифе- нилметан	Аморфный	4,66	—	—	—	—	—	—	—	—	1,22	236—253
		Закристаллизованный	4,66	3,64	3,11	2,67	2,49	2,25	2,07	—	—	1,28	275—278
XV	4,4'-диоксидифе- нил-2,2-пропан	Аморфный	5,26	—	—	—	—	—	—	—	—	1,20	220—235
		Закристаллизованный	5,26	3,91	3,29	2,51	2,32	1,96	1,81	1,64	1,47	1,27	255—260
XVI	4,4'-диокси-3,3'- дихлордифенил- 2,2-пропан	Аморфный	4,66	—	—	—	—	—	—	—	—	1,22	192—214
		Закристаллизованный	4,66	3,24	2,88	2,49	2,29	1,93	—	—	—	1,27	224—230

Результаты исследования и их обсуждение

Для выяснения характера структурообразования и установления степени упорядочения полимерных цепей в зависимости от химического состава все типы поликарбонатов были подвергнуты кристаллизации из раствора с последующим проведением рентгенографических и оптических исследований, а также определением их плотностей и температурных интервалов плавления. Из полученных рентгенограмм были оценены интенсивности и рассчитаны межплоскостные расстояния (табл. 2 и 3).

В результате рентгеноструктурного анализа обнаружены три типа дифракционных картин (рис. 1). Первый тип рентгенограмм с широкими диффузными кольцами дают большинство поликарбонатов I—X (табл. 1), для которых характерно аморфное состояние полимера, несмотря на благоприятные условия кристаллизации (замедленное испарение растворителя) (рис. 1, II). Для указанных поликарбонатов имеет место наименее совершенный порядок в расположении цепных молекул. Однако не следует думать, что наличие подобной картины свидетельствует о полном беспорядке в аморфном жесткоцепном поликарбонате. В этом случае, как было показано в работах [3—5], макромолекулы уложены в пачечные образования. Рентгенограммы второго типа содержат два четких интерференционных кольца (рис. 1, XI, XII, XIII). Такая дифракционная картина не может быть создана ни аморфным, ни кристаллическим порядком. Очевидно, данный тип рентгенограмм отражает газокристаллическое состояние, когда полимеры обладают резко выраженной пачечной структурой при упорядоченном расположении осей макромолекул, но при беспорядочных азимутальных ориентациях [6]. По-видимому, образование таких структурных элементов характерно для поликарбонатов XI—XIII (табл. 2).

Наконец, третий тип рентгенограмм, в отличие от дифракционных картин типов I и II, содержит значительное число резких колец, что говорит о дальнем порядке в расположении молекул поликарбонатов XIV, XV и XVI*) (рис. 1). Такой вид рентгенограмм характерен как для пачек цепей, так и для сферолитов.

Дифракционная картина закристаллизованного поликарбоната XIV на основе 4,4'-диоксидифенилметана, свидетельствует о том, что данный полимер обнаруживает большую склонность к упорядочению. Отсутствие объемных заместителей в бензольных ядрах и симметричное расположение атомов водорода при центральном углеродном атоме обеспечивают плотную упаковку полимерных цепей и обусловливают протекание глубоких процессов кристаллизации с образованием в пленках сферолитных структур (рис. 2, XIV). По всей вероятности, симметричное расположение заместителей у центрального атома углерода является необходимым условием для возникновения высокого молекулярного порядка в поликарбонатах. Красноречивым доказательством этого также служит рассмотрение рентгенограмм образцов XV и XVI. Симметрично расположенные метильные группы у центрального углеродного атома в поликарбонате XV не являются препятствием для упаковки цепных молекул необходимой плотности при процессах кристаллизации. Присутствие вышеуказанных атомных групп придает повышенную жесткость полимерным цепям, снижая их подвижность, тем не менее мы получили кристаллический полимер с наивысшей, по сравнению с другими типами поликарбонатов, степенью упорядочения. Отсюда можно заключить, что влияние алкильных групп по месту центрального атома углерода не является препятствующим фактором для кристаллизации, если при этом будет соблюдена симметрия в расположении атомных групп. Действительно, асимметрия всего на одну метиленовую группу в случае поликарбоната II (рис. 1), уже не

*) На оригинальных снимках интерференционные рефлексы заметны в большем количестве и с более резкими границами.

К статье П. В. Козлова, А. Н. Перепелкина

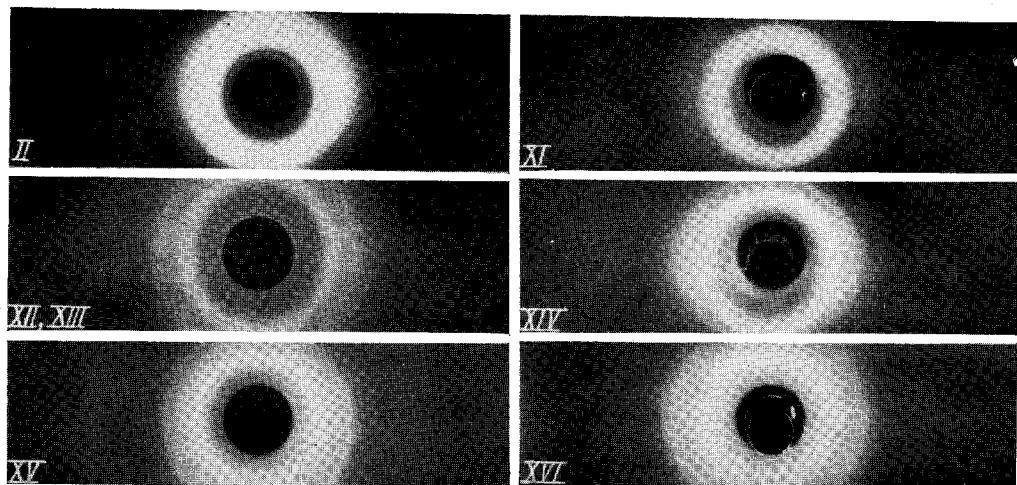


Рис. 1. Рентгенограммы ароматических поликарбонатов (цифры соответствуют таблицам)

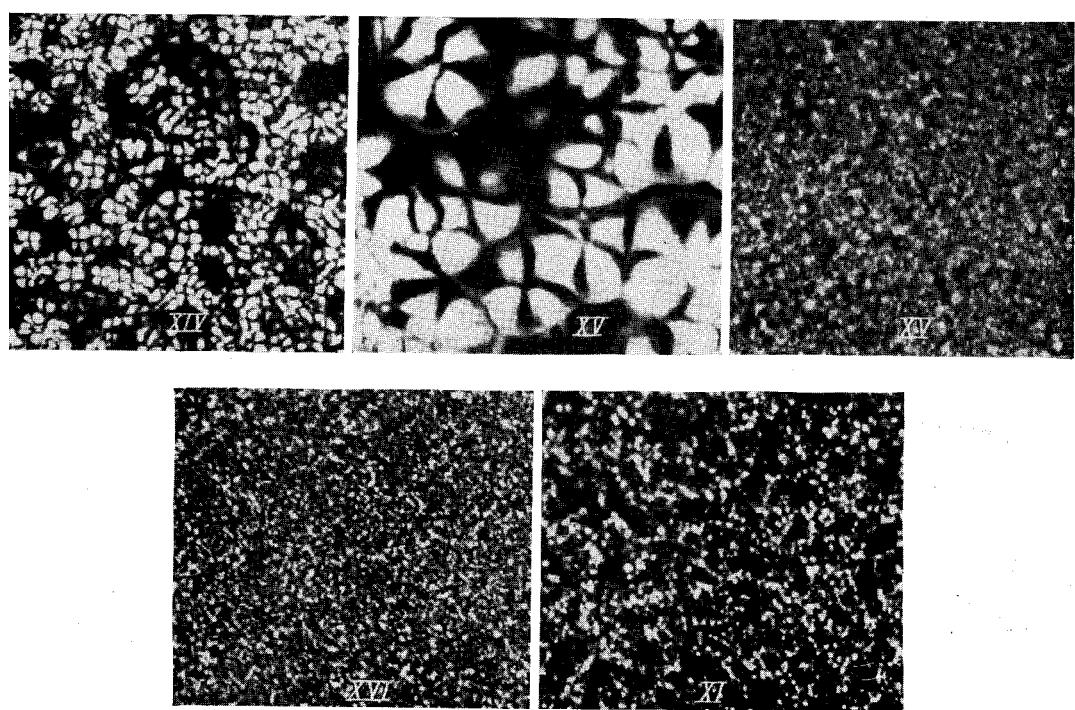


Рис. 2. Структура поликарбонатных пленок в поляризованном свете
(цифры соответствуют таблицам)

обеспечивает образования кристаллической структуры. Рентгенограмма такого полимера носит чисто аморфный характер. Исследование в поляризационном микроскопе пленок, полученных медленным испарением метиленхлорида, показало, что поликарбонат XV (рис. 2) образует высокоорганизованные сферолиты радиального типа. При увеличении скорости испарения растворителя картина меняется в сторону образования мелкокристаллической структуры без четких границ раздела (рис. 2, XV).

Из рентгенограммы поликарбоната XVI (рис. 1) видно, что замещение водорода фенильных ядер атомами хлора в *o,o'*-положениях по отношению к гидроксильным группам при условии сохранения симметрии в алифатической части мономерного звена не мешает протеканию процессов упорядочения. Как было показано нами ранее [7], такое введение двух атомов хлора не приводит к увеличению внутри- и межмолекулярного взаимодействия, т. е. внутримолекулярная подвижность цепей сохраняется. В этом случае, атомы галоидов с их небольшими атомными радиусами не препятствуют реализации достаточно плотной упаковки для получения высокого порядка в расположении полимерных цепей. Рентгенограмма указывает на очевидную кристаллическую структуру, хотя и с менее четкой дифракционной картиной, чем в поликарбонате XV. В поляризованном свете наблюдали поликристаллическую полимерную систему (рис. 2, XVI). В то же время, при симметричном введении четырех атомов галогена в бензольные кольца химического звена поликарбонатов XII и XIII сказывается их полярный характер, что приводит к увеличению внутренних и межмолекулярных сил и высоким значениям температуры стеклования [7]. Тем самым происходит дополнительное ожесточение полимерной цепи, что является фактором, снижающим способность к кристаллизации. Действительно, при рентгенографическом исследовании указанных объектов мы не обнаружили дифракционной картины, характерной для кристаллической структуры поликарбонатов XIV, XV и XVI. Была получена рентгенограмма с двумя четкими кольцами, характерная для газокристаллического состояния полимера XII и XIII. По-видимому, благодаря сравнительно небольшим размерам атомов галогена и наличию достаточной подвижности молекулярных цепей в поликарбонатах XII и XIII возникает дальний порядок в отношении осей молекул при хаотичном расположении боковых групп. Ввиду близости величин атомных радиусов хлора и брома, рентгенограммы поликарбонатов XII и XIII имеют идентичный характер с очень близкими значениями межплоскостных расстояний. В поляризационном микроскопе для данных образцов наблюдали бесструктурную картину оптически пустого темного поля.

Замещение атомов водорода в бензольных кольцах более объемными заместителями, например метильными группами, в значительной степени затрудняет протекание процессов кристаллизации в поликарбонатах VI и IX. Вероятнее всего в этом случае присутствие метильных групп является «разрыхляющим» фактором, т. е. необходимая плотность упаковки не может быть получена. Некоторое отклонение от этого правила наблюдается для поликарбоната XI, на основе 4,4'-дикси-3,3-диметилдифенилметана, однако, это связано, по всей вероятности, с отсутствием алкильных групп при метановом углероде. В результате этого удается преодолеть пространственные затруднения в расположении полимерных цепей и достигается высокая упорядоченность, которая характеризуется на рентгенограмме двумя интерференционными кольцами, одно из которых представляет собой резкий, интенсивный рефлекс (рис. 1, XI). Это позволяет сделать предположение о газокристаллическом состоянии исследуемого полимера. В то же время оптические исследования закристаллизованных пленок этого поликарбоната показали мелкокристаллическую структуру (рис. 2, XI).

Интересно отметить, что наличие третьего бензольного кольца в мономерном звене поликарбонатов по месту центрального атома углерода

или введение последнего в насыщенный алифатический цикл, по-видимому, исключает получение поликарбонатных пленок в кристаллическом состоянии. Присутствие в макромолекуле поликарбонатов таких громоздких заместителей приводит к невозможности преодоления стерических препятствий и образования плотной молекулярной упаковки. В силу этого, несмотря на благоприятные условия кристаллизации, рентгенограммы поликарбонатов I—X содержат типичные для аморфных полимеров диффузные гало. При рассмотрении указанных объектов в поляризованном свете мы наблюдали одинаковую картину оптически пустого темного поля.

Сравнительные данные по определению плотностей аморфных и за-кристаллизованных образцов, приведенные в табл. 1—3, являются дополнительным доказательством возникновения высокого порядка в поликарбонатах XIV—XVI. Значительное число интерференционных колец с интенсивными рефлексами, характеризующее кристаллическую структуру, хорошо согласуется со значениями плотностей соответствующих образцов. На рентгенограммах кристаллизующихся поликарбонатов мы наблюдали одновременно с резкими дифракционными линиями наличие диффузного рассеяния, что указывает на присутствие некоторого количества аморфной фазы, т. е. упорядочение не распространяется на весь образец. В этом случае степень кристалличности может быть определена при предположении, что плотность частично закристаллизованного образца складывается аддитивно из плотностей кристаллических и аморфных областей [8]. Например, плотность полностью кристаллического образца поликарбоната XV, на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана, равна 1,30 [9]. Отсюда по формуле

$$\lambda = d_k(d - d_a)/d(d_k - d_a),$$

Рис. 3. Распределение интенсивности в зависимости от углов скольжения рентгеновских лучей для поликарбоната XIV в кристаллическом (a) и аморфном (b) состояниях

где d_a — плотность аморфного полимера; d_k — плотность полностью кристаллического полимера; d — плотность за-кристаллизованного образца; доля кристаллической фазы исследуемого объекта составляет 71,6 %.

Для ароматических поликарбонатов с высокой кристалличностью, имеющих размер кристаллита больше, чем длина видимого света, температурный интервал, при котором исчезает двойное лучепреломление, считали интервалом плавления. Необходимо отметить, что найденный диапазон плавления, во-первых, сужает свои границы, а во-вторых, лежит выше диапазона плавления оптически прозрачных аморфных образцов (табл. 2 и 3). Рассмотренный факт еще раз говорит о возможности фазового перехода для поликарбонатов XIV, XV и XVI.

При детальном рассмотрении значений межплоскостных расстояний оказалось, что диффузные кольца для аморфных образцов соответствуют тем же углам скольжения, которые характерны для рентгенограмм закристаллизованных объектов, где интерференции сужаются. Это также отчетливо проясняется при рассмотрении зависимости интенсивности от углов скольжения для всех типов кристаллизующихся поликарбонатов, в частности образца XIV (рис. 3). Сравнительно малая подвижность макромолекул поликарбонатов объясняется наличием громоздких фенильных ядер в полимерной цепи, а также сильным межмолекулярным взаимодействием. Достигнув увеличения сегментальной подвижности в течение достаточного периода времени путем регулирования скорости испарения

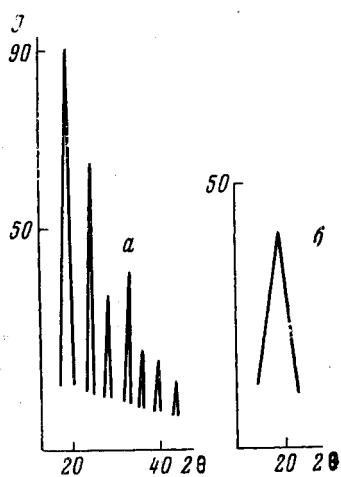


Рис. 3. Распределение интенсивности в зависимости от углов скольжения рентгеновских лучей для поликарбоната XIV в кристаллическом (a) и аморфном (b) состояниях

где d_a — плотность аморфного полимера; d_k — плотность полностью кристаллического полимера; d — плотность за-кристаллизованного образца; доля кристаллической фазы исследуемого объекта составляет 71,6 %.

Для ароматических поликарбонатов с высокой кристалличностью, имеющих размер кристаллита больше, чем длина видимого света, температурный интервал, при котором исчезает двойное лучепреломление, считали интервалом плавления. Необходимо отметить, что найденный диапазон плавления, во-первых, сужает свои границы, а во-вторых, лежит выше диапазона плавления оптически прозрачных аморфных образцов (табл. 2 и 3). Рассмотренный факт еще раз говорит о возможности фазового перехода для поликарбонатов XIV, XV и XVI.

При детальном рассмотрении значений межплоскостных расстояний оказалось, что диффузные кольца для аморфных образцов соответствуют тем же углам скольжения, которые характерны для рентгенограмм закристаллизованных объектов, где интерференции сужаются. Это также отчетливо проясняется при рассмотрении зависимости интенсивности от углов скольжения для всех типов кристаллизующихся поликарбонатов, в частности образца XIV (рис. 3). Сравнительно малая подвижность макромолекул поликарбонатов объясняется наличием громоздких фенильных ядер в полимерной цепи, а также сильным межмолекулярным взаимодействием. Достигнув увеличения сегментальной подвижности в течение достаточного периода времени путем регулирования скорости испарения

растворителя, ароматические поликарбонаты XIV, XV, XVI можно считать кристаллизующимися полимерами, а поликарбонаты XI, XII и XIII склонными к проявлению значительной упорядоченности макромолекул. В то же время, превалирующим фактором аморфного состояния другой группы поликарбонатов, по всей вероятности, является не жесткость полимерной цепи, а невозможность осуществления надлежащей плотности упаковки, необходимой для фазового перехода. Так, при рассмотрении химических аналогов поликарбонатов XV и VI, в работе [7] было показано, что меньшее значение температуры стеклования полимера VI обуславливается увеличением гибкости цепи. Поэтому, при достаточной гибкости макромолекул поликарбоната VI, на основе 4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенил-2,2-пропана ($T_c = 100^\circ$), мы не получили его в кристаллическом состоянии из-за объемного влияния метильных заместителей в бензольных кольцах, тогда как при значительной жесткости поликарбоната XV, на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана ($T_c = 150^\circ$), но в отсутствие также самых заместителей мы обнаружили высокоорганизованную систему с образованием сферолитных структур.

Выводы

1. Изучены вопросы кристаллизации поликарбонатов различного химического состава.
2. На основании данных рентгеноструктурного анализа и оптических исследований рассмотрена морфология кристаллических структур.
3. Установлено, что симметричное расположение заместителей у центрального атома углерода является необходимым условием для возникновения высокого молекулярного порядка в поликарбонатах.
4. При замещении атомов водорода в бензольных кольцах на метильные группы кристаллизации, как правило не наблюдается.
5. Высказано предположение, что введение четырех атомов галогена в ароматическую часть мономерного звена, при условии сохранения симметрии в алифатической части, приводит к газокристаллическому состоянию.
6. Найдено, что наличие объемных заместителей по месту центрального углеродного атома или введение последнего в насыщенный алифатический цикл является препятствующим фактором для протекания процессов кристаллизации.
7. Установлено, что основным фактором аморфного состояния некристаллизующихся поликарбонатов является не жесткость полимерной цепи, а невозможность осуществления надлежащей плотности упаковки, т. е. влиянием стерического (конформационного) фактора.

Всесоюзный научно-исследовательский
кинотеатральный институт

Поступила в редакцию
28 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Г. И. Брагинский, Химия и технология полимерных пленок, Изд. «Искусство», 1965.
2. H. Schell, Angew. Chemie, 68, 633, 1956.
3. В. А. Карагин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
4. В. А. Каагин, А. А. Эфендиев, З. Я. Берестнева, Тезисы XVII Всесоюзной конференции по полимерам, Л., 1964.
5. Н. Ф. Бакеев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 630, 1964.
6. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.
7. А. Н. Перепелкин, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 8, 51, 1966.
8. Л. Манделькерн, Успехи химии, 27, 193, 1958.
9. A. Prietzschk, Kolloid.-Z., 156, 8, 1958.

**STUDY OF CRYSTALLIZATION OF POLYABONATES OF DIFERENT
CHEMICAL STRUCTURE**

P. V. Kozlov, A. N. Perepelkin

Summary

It has been studied the effect of chemical structure of polycarbonates on their crystallization by means of X-ray, optical measurements, determination of the densities and melting temperatures. Symmetrical positions of substituents at central carbon atom favours high molecular order unlike presence of bulky substituents at central carbon atom, its introduction into aliphatic cycle, substitution of hydrogen atoms in benzene rings on methyl groups. Symmetrical substitution of aromatic hydrogens on to four halogen atoms results in gas — crystalline state of the polymer. On the basis of the data obtained it could be inferred that amorphous state of uncryallizable polycarbonates is conditioned not by the chain rigidity but by lack of compact packing and thus by sterical (conformational factor).