

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 8

УДК 678.674:678.01.53

К ВОПРОСУ О ПОЛИМОРФИЗМЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПАТА

**Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Л. И. Маклаков,
Н. П. Аношина, И. О. Муртазина, В. И. Коваленко**

Существование полиморфизма в полимерах до недавнего времени считалось лишь вероятным [1], но в последние годы оно было экспериментально подтверждено на примере значительного числа кристаллизующихся полимеров. Найдено, в частности, что ряд полиэфиров: полиэтиленгликольадипат, себацинат и др.— образуют в зависимости от условий сферолиты различной структуры [2, 3]. Было известно, что некоторые полиэфиры, приготовленные в виде волокон, дают рентгенограммы, отличающиеся в зависимости от условий получения [4].

Нам представлялось интересным выяснить вопрос о соотношении морфологического строения образующихся сферолитов и особенностей укладки молекулярных цепей, обусловливающей рентгеновской полиморфизм этих полимеров.

Объектом исследования явился полиэтиленгликольадипат (ПЭА) (мол. вес около 2000 *). Методами исследования были термография, рентгеноструктурный анализ, оптическая и электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия.

Термограмма ПЭА (рис. 1) была получена для образца, аморфизованного нагреванием при 80° и закаленного жидким азотом. При нагревании от низких температур наблюдается экзотермический эффект кристаллизации при -32° . В области $+15^\circ$ наблюдается второй экзотермический пик, который естественно приписать образованию кристаллитов новой модификации. Эти новые кристаллиты могут возникнуть в результате превращения ранее образованных или же за счет оставшейся незакристаллизованной аморфной массы. Термография не может дать ответа на вопрос о природе процесса, но без сомнения указывает на наличие двух областей кристаллизации и ограничивает их температурные пределы. Эти пределы могут существенно изменяться в зависимости от скорости нагревания. Термографические данные послужили ориентиром для исследований, проведенных другими методами.

Кристаллооптическое исследование выполнено на микроскопе МБИ-6, позволившем наблюдать один и тот же участок образца (нанесенного в виде толстого мазка расплава на предметное стекло) на просвет в обыкновенном либо поляризованном свете, а также на отражение. Достаточная четкость микроскопической картины делала излишним использование метода травления [5]. Наблюдавшиеся структуры в общем соответствуют описанным в литературе [2]. Опыты на нагревательном столике показали неизменность микроскопической картины вплоть до плавления, которое наступает в зависимости от типа сферолитов при $49-53^\circ$.

* Был использован образец ПЭА, приготовленный Н. П. Апухтиной и А. Г. Синайским для работы [9].

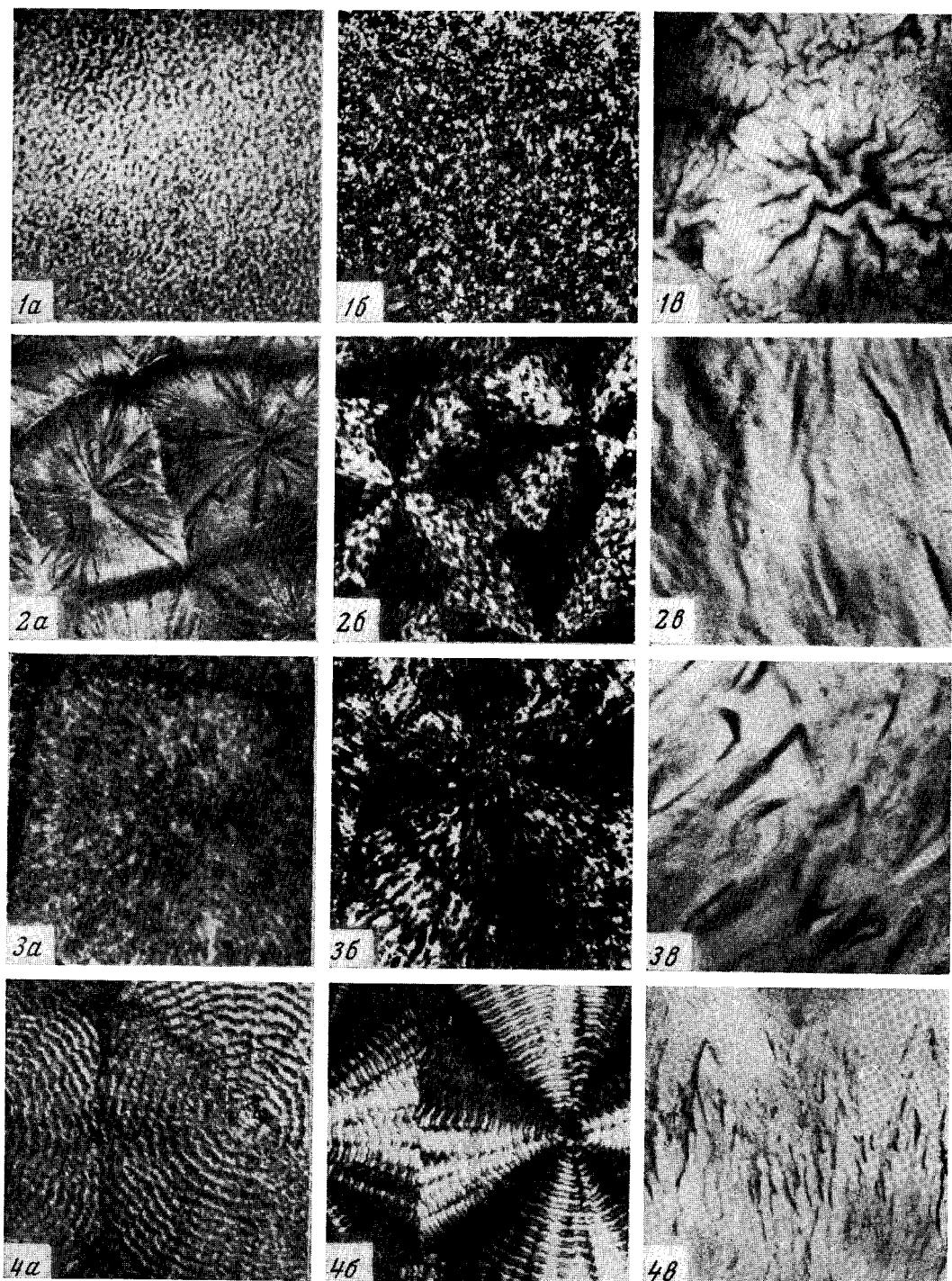


Рис. 2. Структура сферолитов ПЭА:

a — микрофотография в отраженном свете $\times 200$; *б* — тот же участок в проходящем поляризованном свете; *в* — электронные микрофотографии реплик (*1—3* — $\times 30\,000$, *4* — $\times 20\,000$);
1 — мелкокристаллическая структура; *2* — радиальные сферолиты; *3* — игольчатые сферолиты; *4* — кольцевые сферолиты

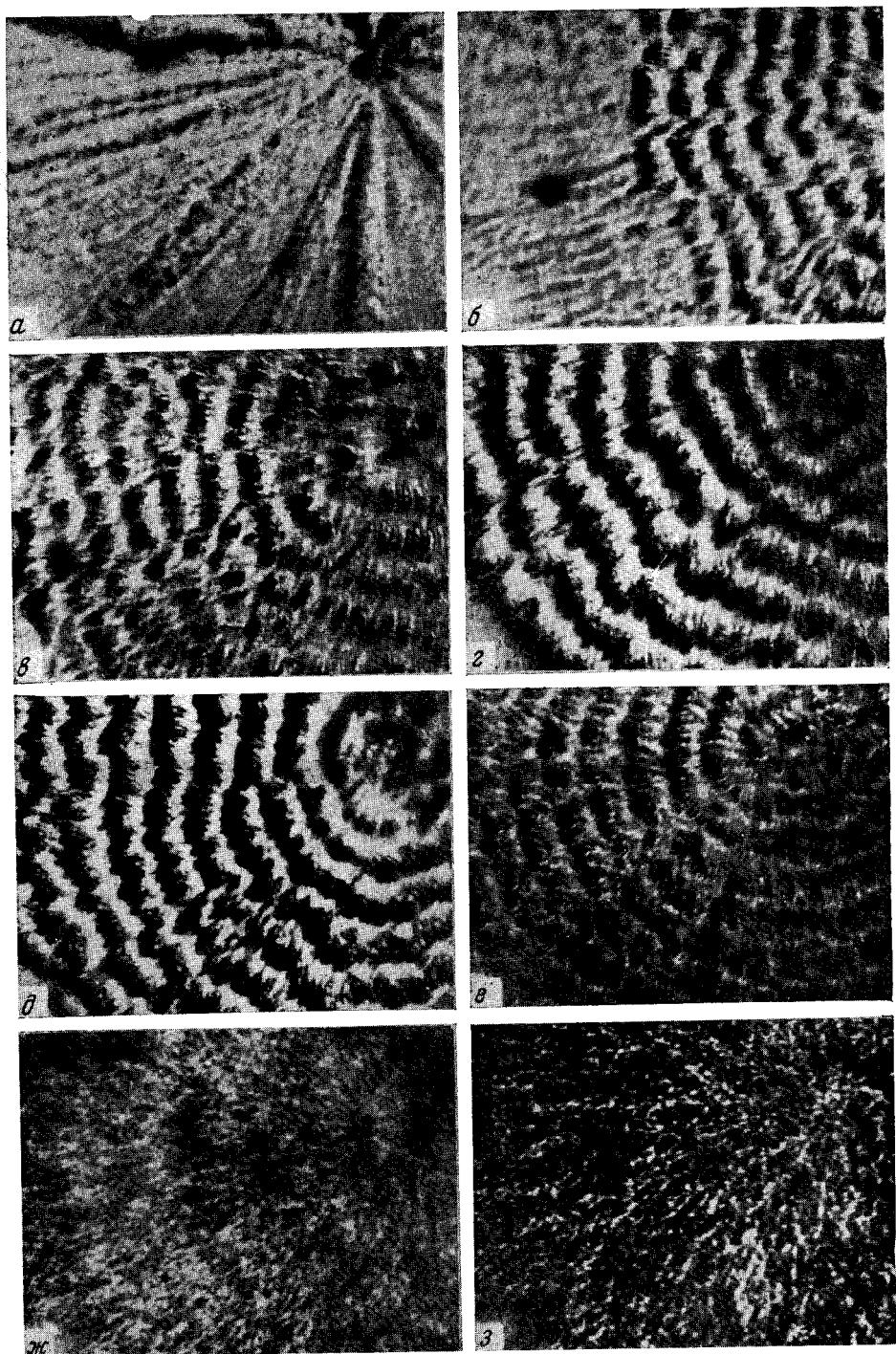


Рис. 5. Микрофотографии в отраженном свете ($\times 1600$) сферолитов, закристаллизованных:

a — при 16° ; *b* — последовательно при 26 и 16° ; *c* — при 21° ; *d* — при 26° ; *e* — при 30° ; *f* — при 36° ; *ж* — при 39° ; *з* — при 40°

Для выявления тонких деталей строения сферолитов с поверхности микроскопических препаратов снимали угольные реплики. Остатки ПЭА смывали с реплик горячей водой и крезолом, после чего их промывали водой, сушили и оттеняли хромом. Наблюдение проводили в электронном микроскопе УЭМБ-100.

На рис. 2 приводятся микрофотографии ПЭА, закристаллизованного при различных условиях. При -8° наблюдается мелкокристаллическая картина; сферолитный характер кристаллических зерен хорошо раскрывается лишь при электронномикроскопических увеличениях. В области температур от 0 до $+20^{\circ}$ кристаллизуются нормальные (радиальные) сферолиты, для которых электронная микроскопия выявляет довольно гладкую ламеллярную структуру. Выше этой температуры образуются сферолиты кольцевого типа. Наконец, по достижении 40° сферолиты приобретают игольчатую структуру; на электронных микрофотографиях ей соответствует поверхность с большим числом как бы торчащих из нее выступов.

Особо следует остановиться на микроструктуре сферолитов кольцевого типа, вопрос о природе которых не может считаться разрешенным. Согласно существующим воззрениям, образование кольцевых сферолитов объясняется одним из двух механизмов: чередованием слоев с взаимно-перпендикулярной ориентацией кристаллитов (либо чередованием кристаллических и аморфных слоев) [6] или же спиральной ориентацией вдоль радиусов сферолита его структурных элементов, причем фаза поворота спиралей одинакова на равных расстояниях от центра [7]. Полученные нами оптические микрофотографии большого увеличения и, в особенности, электронномикроскопические снимки обнаруживают чередование в радиальном направлении участков с относительно гладкой структурой, свойственной нормальному сферолитам, и шероховатой структурой, характерной для игольчатых сферолитов. Это позволяет предполагать наличие в кольцевых сферолитах кристаллитов двух типов, что может быть проверено путем рентгеновских и спектральных исследований. Рентгеновское исследование проведено на установке УРС-50И с излучением $\text{CuK}\alpha$. Было применено специальное приспособление для нагревания образца и терmostатирования при заданной температуре в процессе съемки. Исследование велось в двух направлениях: 1) были исследованы при комнатной температуре образцы ПЭА, ранее закристаллизованные из расплава при $-14, 8, 20, 36, 41, 46^{\circ}$; 2) снимали рентгенограммы одного и того же образца в ходе нагрева с длительным выдерживанием при температурах измерений.

Рентгенограммы образцов, закристаллизованных при $+8^{\circ}$, независимо от того, сняты ли они при той же температуре или же при комнатной, тождественны. Дифрактограммы кристаллитов, сформированных при более низких температурах, снятые при комнатной температуре, также не отличаются от упомянутых ранее. Следовательно, в области температур ниже 20° обнаруживается одна вполне стабильная структура. При более высоких температурах кристаллизации на рентгенограммах наблюдается изменение относительной интенсивности пиков, что можно приписать полиморфному переходу. Образцы, полученные кристаллизацией из распла-

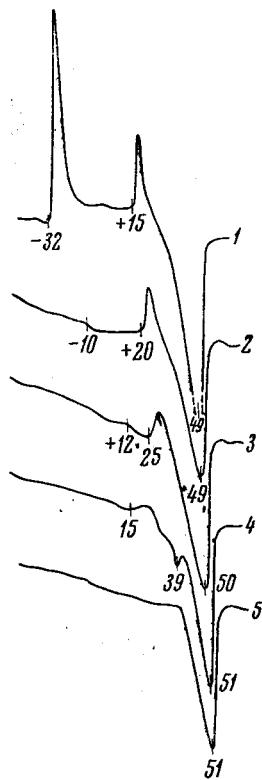


Рис. 1. Термограммы ПЭА при скорости нагревания 1,25 град/мин:

1 — аморфованный образец; образцы, закристаллизованные в течении: 2 час. при -10° (2), 2 час. при 10° (3), 5 час. при 20° (4) и 15 час. при 40° (5)

ва при 36, 41, 46 и 51°, дают при комнатных температурах дифрактограммы, идентичные дифрактограммам от образца, закристаллизованного на холода и нагретого до соответствующих температур. Следовательно, наблюдаемые переходы необратимы.

На дифрактограммах ПЭА, полученных при нагреве (рис. 3), рефлекс $2\theta = 20^{\circ}30'$ постепенно уменьшается, а интенсивности пиков $21^{\circ}41'$ и $24^{\circ}42'$ увеличиваются. Полное плавление образца происходит при 53°. Наблюдаемые факты можно объяснить, приняв существование двух кристаллических модификаций. По-

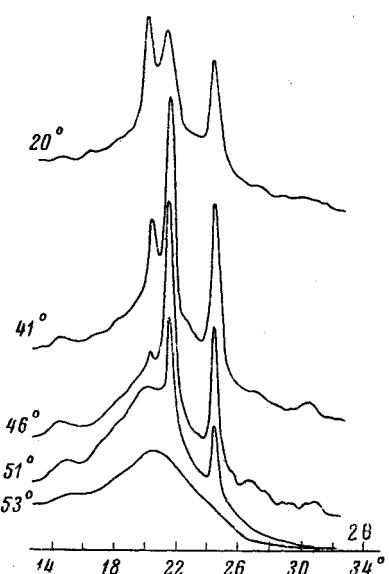


Рис. 3. Рентген-дифрактограммы ПЭА. На кривых указана температура опыта

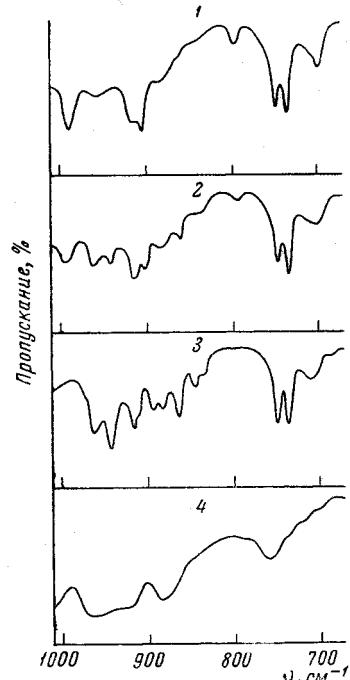


Рис. 4. ИК-спектры ПЭА:

1 — игольчатая структура; 2 — кольцевая; 3 — радиальная; 4 — расплав

видимому, исходный образец (при 20° и ниже) представляет собой низкотемпературную модификацию (β -форма). Высокотемпературная модификация (α -форма) характеризуется дифрактограммой, полученной при 46°. Промежуточные рентгенограммы отвечают смесям обеих кристаллических форм.

В растянутых волокнах ПЭА, где, по данным Фуллера и Эриксона [8], цепи упаковываются в моноклинную решетку, пик $20^{\circ}30'$ не наблюдается, что соответствует картине высокотемпературной модификации. Какому типу решетки отвечает низкотемпературная модификация — на данном этапе исследования разрешить не удалось.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10; тонкую пленку расплава полиэфира кристаллизовали между пластинками в условиях, обеспечивающих получение сферолитов определенного типа. Полученные спектры, а также спектр расплава приведены на рис. 4. Спектры мелко-кристаллического ПЭА (температура кристаллизации — 14 и 0°) и радиальных сферолитов идентичны. При повышении температуры кристаллизации в спектрах ПЭА наблюдаются заметные изменения в области $800-1000 \text{ см}^{-1}$. Так, в спектре радиальных сферолитов присутствуют полосы $862, 941, 962 \text{ см}^{-1}$, а в спектре игольчатых сферолитов — полосы $793, 902, 985 \text{ см}^{-1}$; в спектре кольцевых сферолитов имеются как те, так и другие полосы. В области $800-1000 \text{ см}^{-1}$ лежат маятниковые колебания групп $-(\text{CH}_2)_2-$, и изменения, происходящие в этой области, свя-

заны, по-видимому, с явлением поворотной изомерии в указанном участке цепи. Маятниковым колебаниям групп $-(\text{CH}_2)_4-$ соответствует дублет $735, 747 \text{ см}^{-1}$, у которого для различных типов сферолитов лишь незначительно изменяются относительные интенсивности компонент, что связано, вероятно, с изменением межмолекулярного взаимодействия в различных кристаллических модификациях. Таким образом, при переходе от одного типа сферолитов к другому конфигурация группы $-(\text{CH}_2)_4-$ остается без изменений, тогда как в группе $-(\text{CH}_2)_2-$ имеет место внутренний поворот. В радиальных и игольчатых сферолитах реализуются различные поворотные изомеры в этой группе, поскольку частоты полос в области $800-1000 \text{ см}^{-1}$ в их спектрах взаимно исключены. Однако в спектрах кольцевых сферолитов наблюдаются полосы, характерные как для игольчатых, так и для радиальных сферолитов и поэтому здесь имеется смесь поворотных изомеров *.

Сопоставление результатов микроскопического исследования с данными рентгенографии и ИК-спектроскопии показывает, что в рассматриваемом случае различные формы сферолитов связаны с явлением диморфизма. Низкотемпературной β -модификации соответствуют радиальные сферолиты (оптически отрицательные), высокотемпературной α -модификации — сферолиты игольчатой формы (оптически положительные). Сферолиты кольцевого типа образуются при кристаллизации в той температурной области, для которой наблюдаются одновременно обе модификации. Таким образом, структуру кольцевых сферолитов представляется возможным не только объяснить чередующейся ориентацией кристаллитов [6], но и связать с фазовым состоянием полимера, с явлением диморфизма.

На рис. 5 приводятся оптические микрофотографии, полученные при большом увеличении. Снимок *а* соответствует радиальной структуре, полученной при 16° . На снимке *б* показана часть сферолита, который выращивался сначала при 26 , а затем при 16° . Охлаждение привело к тому, что рост колец прекратился и на периферии сферолита появилось светлое поле с довольно гладким рельефом, характерным для радиальной структуры. Это подтверждает ту мысль, что светлые гладкие кольца в сферолите соответствуют низкотемпературной фазе, а темные кольца игольчатой структуры — высокотемпературной. Соответственно этому, при повышении температуры кристаллизации (что приводит, как было отмечено, к увеличению относительного содержания высокотемпературной формы) площадь, занимаемая на снимках темными кольцами, последовательно возрастает, что можно видеть на снимках *в*, *г*, *д* и *е*. Кольца эти, поначалу прерывистые, становятся все более сплошными и широкими. При 39° (снимок *ж*) образуется почти одна лишь игольчатая структура, хотя еще можно различить кольцевое расположение закристаллизованного материала. При 40° (снимок *з*) следы кольцевой структуры уже полностью отсутствуют.

Обращаясь к рассмотрению термограмм образцов закристаллизованного при различных температурах ПЭА (рис. 1, кривые 2—5), мы видим, что на них пик кристаллизации β -формы отсутствует, в отличие от кривой *1*, где кристаллизация этой модификации дает экзотермический подъем при -32° . Второй экзотермический эффект, который мы связываем с новой кристаллизацией, у всех образцов, закристаллизованных ниже 20° , четко проявляется и смещается в зависимости от температуры образования кристаллитов. На термограмме образца, закристаллизованно-

* В области $800-1000 \text{ см}^{-1}$ наблюдается значительно больше полос, чем можно было бы ожидать только для маятниковых колебаний. По нашему мнению, это можно объяснить двумя факторами: расщеплением полос вследствие резонансного взаимодействия в кристаллической решетке, а также присутствием полос, связанных с колебаниями других группировок ПЭА.

го при 39° , этот эффект полностью отсутствует. Образцы, закристаллизованные при 27° , для которых характерна структура кольцевых сферолитов, дали сложную термограмму, на основании которой можно предполагать одновременное присутствие двух кристаллических фаз.

Достойно внимания, что при нагревании сферолитов, сформированных при низких температурах, в них наблюдаются полиморфные превращения, фиксируемые рентгеновскими и спектральными исследованиями, но не происходит видимых изменений формы сферолитов вплоть до их плавления. Это свидетельствует о стабильности надмолекулярных структур высшего порядка, каковыми являются сферолиты, не изменяющиеся даже при перестройке первичных структур, определяемых характером укладки молекулярных цепей. В условиях же начальной кристаллизации из аморфного состояния форма возникающих кристаллитов задается структурой первичных надмолекулярных образований и определяется температурными областями существования полиморфных модификаций.

Выводы

1. Комплексом методов (рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, термография, оптическая и электронная микроскопия) исследованы явления кристаллизации в полиэтиленгликольадипате (ПЭА).

2. Установлено, что при нагревании ПЭА происходит монотропный фазовый переход (β -формы в α -форму), обусловленный поворотной изомерией в гликольной части молекулы.

3. В области температур до 20° , где стабильна β -форма, ПЭА кристаллизуется в виде радиальных сферолитов; выше 40° стабильна α -форма и получаются игольчатые сферолиты. В промежуточной температурной области, характеризуемой одновременным присутствием обеих форм, образуются сферолиты кольцевого типа.

4. Наличие полиморфного перехода не влечет за собой изменения формы первоначально образованных сферолитов.

5. Высказывается предположение, что своеобразная структура кольцевых сферолитов обусловлена ритмической кристаллизацией попаременно α - и β -форм ПЭА.

Институт органической и физической химии
АН СССР им. А. Е. Арбузова

Поступила в редакцию
4 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1960, стр. 118.
2. M. Takayanagi, T. Yamashita, J. Polymer Sci., 22, 552, 1956.
3. Ли Пан-тун, А. С. Кафтанова, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 3, 1734, 1961.
4. C. S. Fuller, G. L. Frosch, J. Phys. Chem., 43, 324, 1939.
5. П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев, Ли Пан-тун, А. С. Кафтанова, Высокомолек. соед., 2, 421, 1960.
6. G. Schiitt, J. Polymer Sci., 50, 191, 1961.
7. А. Келлер, Химия и технология полимеров, 1959, № 7, 3.
8. C. S. Fuller, C. L. Erickson, J. Amer. Chem. Soc., 59, 344, 1937.
9. Н. П. Аношина, Н. П. Апухтина, Э. Ф. Губанов, И. О. Муртазина, А. Г. Синайский, Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., А9, 815, 1967.

ABOUT POLYMORPHISM OF POLYETHYLENEGLYCOLEADIPATE

B. Ya. Teitel'baum, N. A. Palikhov, L. I. Maklakov, N. P. Anoshina,
I. O. Murtazina, V. I. Kovalenko

S ummary

In order to study relation between the shape of spherulites and their internal structure polyethyleneglycoleadipate crystallization has been studied by a number of techniques. At low temperatures crystallization proceeds to β -modification with normal radial spherulites. By heating polymorphic transition to α -modification occurs but without change of outer shape of the preformed spherulites. Above 40°C pin-like spherulites of α -modification are formed. At intermediate temperatures $21-39^\circ\text{C}$ spherulites of ring type considered as result of alternating α - and β -modification rising are formed. The dimorphism has been explained with rotatory isomerism in the glycole parts of the monomer units.