

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) ХІІІ

№ 9

1971

УДК 541.64:542.65

О СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СИСТЕМЫ ПОЛИМЕР — НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЕЩЕСТВО

Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Е. Г. Мойся,
Ю. В. Пасечник, Р. Л. Савченко, Г. М. Семенович

Известно, что при кристаллизации полимеров в присутствии растворителей последним отводится главным образом роль кинетического стимулятора процесса кристаллизации благодаря вызываемому им изменению свободного объема системы. Однако уже ранее наблюдалось случаи, когда растворитель, войдя в кристаллическую решетку природных высокомолекулярных соединений, становился составной частью их кристаллической структуры.

Так, было установлено [1, 2], что поглощение воды коллагеном и нуклеиновыми кислотами сопровождается усилением экваториальных рефлексов. Образование высокомолекулярных «кристаллосольватов» наблюдалось и для синтетических высокомолекулярных соединений, например для системы поли-2,2'-октаметилен-5,5'-дibenзимида — муравьиная кислота [3], или системы поли-N-изо-бутилмалеинимид — дибутилфталат [4].

Цель данной работы — выяснение механизма сокристаллизации системы 4,6-полиуретан — фенантрен. Наши предварительные опыты показали, что при кристаллизации из расплава системы, содержащей 10% фенантрена, последний не выкристаллизовывается в виде отдельной фазы. Следует отметить, что такое явление уже наблюдали для системы полиформальдегид — дифениламин [5], где последний не выкристаллизовывается даже при 80% его содержания в системе. Однако выдвинутое авторами работы [5] предположение о сольватации молекул полимера низкомолекулярным веществом для нашего случая не применимо вследствие неполярности фенантрена, хотя фенантрен способен к специфическим взаимодействиям [6].

Для выяснения механизма кристаллизации нами была исследована структура системы 4,6-полиуретан — фенантрен и фазовое состояние фенантрена в этой системе.

Объекты и методика исследования

В данном исследовании был использован линейный полиуретан, синтезированный на основе 1,4-бутандиола и 1,6-гексаметилендиизоцианата (4,6-полиуретан) с $[\eta] = 0,8 \text{ дL/g}$ и $T_{\text{пл}} = 173^\circ$, а также фенантрен марки х.ч.

Для исследования температурных и тепловых характеристик фазовых превращений системы 4,6-полиуретан — фенантрен был применен метод дифференциального термического анализа. Исследовали как системы, представляющие исходную механическую смесь, так и системы, полученные охлаждением до комнатной температуры исходных смесей, нагретых предварительно до температуры, превышающей на 20° температуру плавления полиуретана. Таким образом, последовательно записывали термограммы первичного нагревания, охлаждения и повторного нагревания исследуемых систем. Скорость нагревания и охлаждения составляла $2 \pm 0,2 \text{ град/мин}$. Ме-

тодика записи термограмм и расчета теплот кристаллизации была такой же, как и в работе [7].

Структуру указанных систем изучали рентгенографическим и спектральным методами.

Рентгенографические исследования были проведены под большими углами как фотометодом, так и на дифрактометре УРС 50-ИМ в вакуумной камере с медным

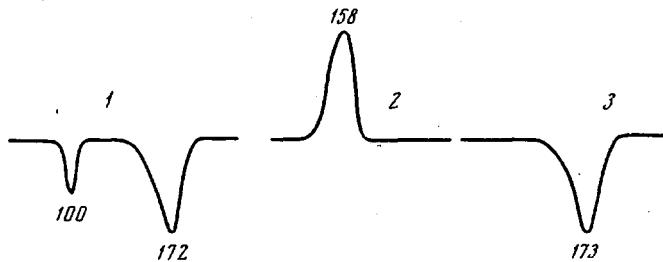


Рис. 1. Термограммы первичного нагревания (1), охлаждения (2) и повторного нагревания (3) системы фенантрен — 4,6-полиуретан (1 : 9)

излучением $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ (Ni-фильтр). Дифрагированное излучение регистрировали спиритуляционным счетчиком.

Исследовали пленки толщиной 0,5 мм, полученные путем холодного и горячего прессования. Сравнивали свойства образцов с одинаковой термической предысторией, для чего образцы с различным составом прессовали и термообрабатывали одновременно в отдельных ячейках одной и той же пресс-формы. Рентгенограммы и дифрактограммы были получены на «просвет». Исследовали также электронные спектры поглощения и люминесценции систем. Электронные спектры снимали на спектрографе ИСП-28 с лампой ГСВД-120, а спектры люминесценции регистрировали на ИСП-28 со специальной фотоэлектрической приставкой. Источником возбуждения служила лампа ПРК-7. Пленки для спектральных исследований готовили двумя способами. Первый из них заключался в том, что фенантрен вводили в заранее приготовленную полимерную пленку через промежуточный растворитель (ксилол). Второй способ заключался в горячем прессовании (190°) исходной механической смеси. Концентрацию фенантрена в полиуретане меняли от 0,1 до 20%, а толщину пленки от 0,02 до 1 мм.

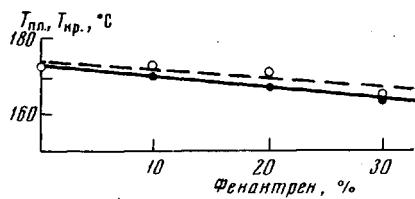


Рис. 2. Зависимость температуры плавления 4,6-полиуретана от содержания фенантрена при первичном (1) и повторном нагревании (2)

Результаты и их обсуждение

Изучение полученных нами термограмм показало, что все термограммы первичного нагревания систем 4,6-полиуретан — фенантрен содержат по два четких эндотермических пика. Первый, в области 100°, отвечает плавлению фенантрена, а второй, в области 173°, плавлению кристаллической фазы полиуретана. При этом уже в ходе первичного нагревания присутствие фенантрена обусловливает понижение температуры плавления полиуретана. Характерным является то обстоятельство, что в ходе охлаждения расплавов систем экзотермический пик кристаллизации в области кристаллизации фенантрена проявляется только для систем с 20% и более высоким процентом содержания последнего. А при повторном нагревании для систем с 10%-ным содержанием фенантрена наблюдается только эндотермический пик в области температуры плавления полиуретана (рис. 1).

Существенным является тот факт, что при повторном нагревании температура плавления полиуретана во всех системах на 1—3° выше наблюдаемой при первичном нагревании, что четко видно из рис. 2.

Поскольку вследствие высокой температуры кипения фенантрена его улетучивание из системы не происходит, что было подтверждено нами экспериментально, то повышение температуры плавления полиуретана при повторном плавлении системы можно объяснить образованием в нем более совершенной кристаллической структуры.

С целью доказательства этого предположения нами определены теплоты кристаллизации исследованных систем. Теплоты определяли по площадям пиков термограмм, как описано ранее [7]. В таблице приведены значения теплот кристаллизации отдельных систем, отличающихся содержанием исходных компонентов. Теплоты даны в расчете на один грамм системы. Наряду с экспериментально полученными значениями теплот для каждой системы приводятся и их расчетные значения, отвечающие различному содержанию компонентов в каждой из приведенных систем. Расчеты производили по экспериментально полученным значениям теплот кристаллизации 4,6-полиуретана (21,0 кал/г) и чистого фенантрена (36,7 кал/г).

Теплоты кристаллизации системы 4,6-полиуретан — фенантрен

Фенантрен, %	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	Интервал кристаллизации, $^\circ\text{C}$	Q_1 4,6-полиуретана, кал/г		Q_2 фенантрена, кал/г		$Q^* = Q_1 + Q_2$, кал/г	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
0	159	20	21,0	—	—	—	—	—
10	158	22	27,0	18,9	0,0	3,6	27,0	22,5
20	154	20	23,2	16,8	1,0	7,3	24,2	24,1
30	150	20	22,5	14,7	2,6	11,0	25,0	25,7
100	100	—	36,7	—	—	—	—	—

Как видно из таблицы, для всех систем экспериментально полученные значения теплот кристаллизации полиуретана выше рассчитанных. Для фенантрена наблюдается обратное явление. С одной стороны, увеличение теплоты кристаллизации полиуретана может свидетельствовать о возрастании в нем доли кристаллической фазы, но в то же время, исходя из понижения теплоты кристаллизации фенантрена, можно сделать заключение о сокристаллизации последнего с полиуретаном.

Если выразить теплоты кристаллизации 4,6-полиуретана в калориях на грамм полимера, то они для отдельных систем примут значение в пределах 29—32 кал/г. В то же время, в соответствии с [8] значение теплоты плавления ΔH_c кристаллической фазы (полимера со 100%-ной кристалличностью) 4,6-полиуретана равно 30 кал/г. Таким образом, полученные нами теплоты кристаллизации 4,6-полиуретана близки к теоретически возможным или даже превышают их. А это дает основание к однозначному заключению о том, что возможное в присутствии фенантрена повышение доли кристаллической фазы 4,6-полиуретана или же повышение ее совершенства непременно должно сопровождаться и сокристаллизацией фенантрена с полиуретаном.

Сопоставление приведенных в таблице экспериментально полученных и рассчитанных суммарных теплот кристаллизации Q^* исследованных систем указывает на отсутствие баланса в теплотах при 10%-ном содержании фенантрена. При этом экспериментальная суммарная теплота выше рассчитанной, что также свидетельствует о повышении доли кристаллической фазы полиуретана и его сокристаллизации с фенантреном.

Далее, для получения дополнительных сведений о системе 4,6-полиуретан — фенантрен и проверки высказанных предположений нами были проведены рентгенографические и спектральные исследования.

4,6-Полиуретан имеет триклиновую ячейку с параметрами $a = 9,56$, $b = 8,23$, $c = 19,10 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 73^\circ$, $\gamma = 63^\circ$ [9—12]. Кристалл полимера обладает резко выраженной анизотропией свойств, так как между

плоскостями (200) действуют водородные связи, плоскости же (002) связаны более слабыми Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Поэтому полуширина и интенсивность рефлексов (200) и (002) по-разному зависят от термической предыстории и условий кристаллизации образца [10].

Как оказалось, дифрактограммы чистого 4,6-полиуретана и полиуретана, совместно закристаллизованного с 10% фенантрена (рис. 3, а), идентичны. Максимумы, характерных для кристаллического фенантрена (рис. 3, в), не наблюдается. Таким образом, фенантрен из системы не выкристаллизовывается (фенантрен образует моноклинную ячейку с параметрами $a = 8,46$, $b = 6,16$, $c = 9,47$ Å; $\beta = 97,7^\circ$ [13, 14]). Чтобы выявить кристаллические рефлексы и в том случае, если они очень слабы, мы провели регистрацию рентгенограмм с различными экспозициями. Результаты оказались теми же. Дифракционные максимумы кристаллического фенантрена наблюдаются только при содержании фенантрена в 4,6-полиуретане в количестве 20% и выше (напомним, что термографические исследования также свидетельствуют о том, что фенантрен выкристаллизовывается из полимера, начиная с его 20%-ного содержания).

Было проведено рентгенографическое исследование влияния присутствия фенантрена на кристаллическую решетку полимера. Оказалось, что до концентрации 10% межплоскостные расстояния 4,6-полиуретана остаются неизменными в пределах ошибок эксперимента ($d_{200} = 4,04 \pm 0,02$, $d_{002} = 3,66 \pm 0,02$ Å, как и в [10]). Присутствие фенантрена в системе проявляется лишь в том, что ширины рефлексов (200) и (002) несколько уменьшаются: для чистого 4,6-полиуретана полуширины составляют $\varphi_{200} = 0,88$, $\varphi_{002} = 0,91^\circ$; для 4,6-полиуретана с фенантреном — 0,81 и 0,82° соответственно (различия в полуширинах максимумов незначительны, однако, как видно из ряда проведенных измерений, они определенно имеются, несмотря на некоторую неоднозначность в определении фона).

Далее проведенные нами исследования показали, что в совместно закристаллизованной системе 4,6-полиуретан — фенантрен по сравнению с чистым 4,6-полиуретаном становится несколько более интенсивным кристаллический рефлекс (002) по сравнению с (200), что видно из рис. 4 и что свидетельствует, по-видимому, об образовании кристаллитов полимера, более совершенных в направлениях, связанных Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Возможность того, что этот эффект может быть обусловлен наложением кривой рассеяния от аморфного фенантрена или от кристалла фенантрена (т. е. что это не увеличение относительной роли определенных плоскостей в полимере, а кажущиеся изменения за счет того, что фенантрен, хоть и в небольшом количестве, выкристаллизовывается или выделяется в виде аморфных областей), исключается, ибо приведенные нами рентгенографические исследования кристалла и расплава (аморфного состояния) фенантрена показали, что учет их кривых рассеяния мог привести только к обратному изменению интенсивности рефлексов (002) и (200) по сравнению с наблюдаемым экспериментально.

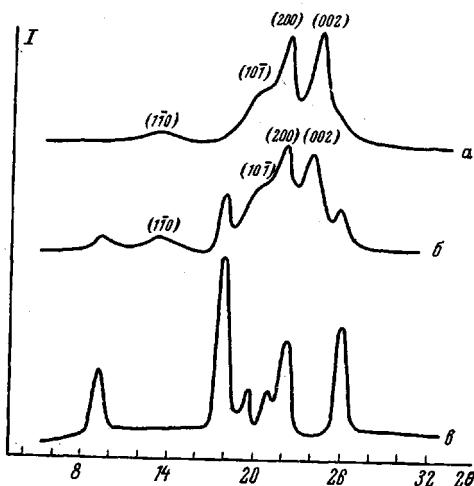


Рис. 3. Дифрактограммы чистого 4,6-полиуретана (а), механической смеси 4,6-полиуретана с 10% фенантрена (б) и чистого поликристаллического фенантрена (в)

Исследование электронных спектров поглощения и люминесценции фенантрена, закристаллизованного с 4,6-полиуретаном, позволили получить еще ряд сведений о системе. Установлено, во-первых, что в электронных спектрах не наблюдается полос, достаточно смешенных в длинноволновую область, чтобы их можно было отнести к молекулам, сильно взаимодействующим с окружением [15, 16]. Таким образом, нет оснований предполагать наличие в системе ассоциатов, комплексов фенантрена с 4,6-полиуретаном или включение фенантрена во взаимодействие с водородными

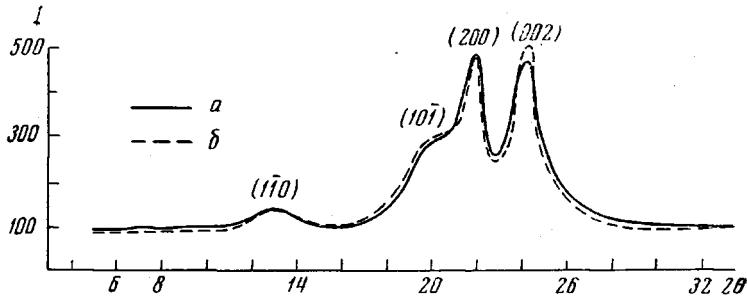


Рис. 4. Дифрактограммы чистого 4,6-полиуретана (a) и полипуридана, закристаллизованного совместно с 10% фенантрена (б)

связями 4,6-полиуретана. Более того, положение 00-полос первого электронного перехода фенантрена, а также 00-полос первого электронного перехода антрацена в 4,6-полиуретане (исследованного для сравнения) практически совпадает с положением полос тех же молекул в полиэтилене [17–19]. Отсюда следует, что исследованные ароматические молекулы в 4,6-полиуретане находятся в окружении алифатических участков макромолекул.

Проведенные дифференциально-термические, рентгенографические и спектральные исследования позволили нам получить ряд важных сведений о совместно закристаллизованной системе 4,6-полиуретан — фенантрен. Остался лишь невыясненным вопрос о причинах высокого сродства 4,6-полиуретана и фенантрена, в результате которого последний не выкристаллизовывается вплоть до 10% его содержания в полимере. Ответ на этот вопрос мы получили из исследования и сопоставления двух первых электронных переходов молекул фенантрена в 4,6-полиуретане.

Рассмотренные два первых электронных перехода фенантрена имеют различную вероятность — сила осциллятора первого перехода $f_1 = 0,003$, второго перехода $f_2 = 0,18$, энергетическое положение их чистоэлектронных переходов $\nu_{00}^1 = 29\ 160$, $\nu_{00}^2 = 35\ 260\ cm^{-1}$ [20–22] для свободных молекул. Кроме того, различны поляризации переходов: первый переход поляризован вдоль короткой оси, второй — вдоль длинной оси молекулы фенантрена [20, 21].

Здесь мы столкнулись с совершенно новым фактом. Действительно, исследования первого электронного перехода, как и рентгенографические исследования и исследования плавления и кристаллизации системы, показывают, что фенантрен выкристаллизовывается при его 20%-ном содержании. При этом в первом электронном переходе фенантрена наблюдается спектр собственного кристалла фенантрена с 00-полосой $28\ 640\ cm^{-1}$, как и в [23]. При 10%-ной и более низких концентрациях в первом электронном переходе фенантрена мы наблюдаем спектр раствора фенантрена, 00-полоса которого составляет $28\ 860\ cm^{-1}$ [17, 20]. Эти исследования показывают, что, начиная с концентрации 10%, фенантрен находится в 4,6-полиуретане в молекулярно-дисперсном состоянии. Однако электронные спектры поглощения второго электронного перехода тех же образцов неожиданно оказываются соответствующими спектрам кристаллического состояния фенантрена, 00-полоса спектра — $33\ 800\ cm^{-1}$, как и в [22]. Таким образом, обыч-

ные спектроскопические критерии выкристаллизации из раствора для первого и второго электронных переходов фенантрена оказываются в противоречии. Более того, во втором электронном переходе спектр кристалла наблюдается не только при концентрации 10%, но и при понижении концентрации на один и два порядка. Электронные спектры образцов полимера с более низким содержанием фенантрена (10^{-4} и ниже) не удалось зарегистрировать из-за сильного рассеяния в толстых образцах 4,6-полиуретана.

Подробно проанализировав все возможные причины аномального спектроскопического поведения фенантрена, закристаллизованного с 4,6-полиуретаном, мы пришли к выводу, что наиболее вероятно предположить образование дву- или одномерноупорядоченного расположения фенантрена в полимере. По-видимому, необходимым условием такого упорядочения фенантрена в полимере (или на кристаллической решетке полимера) является близость кристаллических параметров этих веществ, что действительно имеет место [13, 14], а само явление можно в определенном смысле считать близким к явлению эпитаксии [24—26].

Как уже указывалось, рентгенографические исследования показали, что фенантрен образует моноклинную кристаллическую решетку. При этом длинные оси молекул фенантрена располагаются вдоль кристаллографического направления *c*, а параметр *c* составляет 9,47 Å [13, 14].

Соответственно, для молекул 4,6-полиуретана вдоль направления оси цепных молекул период идентичности *b* = 19,1 Å [9—12], т. е. возможность устройства двух молекул фенантрена вдоль этого периода на таком же расстоянии, как это имеет место для фенантрена в собственном кристалле, очевидна.

И еще один существенный аргумент: речь идет именно о параметре решетки 4,6-полиуретана *b* = 19,10 Å (направление упорядочения вдоль цепи макромолекулы и в плоскости этой цепи) и направлении *c* в кристалле фенантрена [13, 14], вдоль которого располагаются данные оси молекул фенантрена в собственном кристалле, а именно такую поляризацию имеет второй электронный переход фенантрена [20—22], обнаруживающий в нашем случае аномальное спектроскопическое поведение.

Поэтому нам кажется обоснованным предположение о том, что фенантрен при сокристаллизации с 4,6-полиуретаном «достраивает» дефектные участки кристалла полимера вследствие «структурного средства» кристаллов этих двух веществ. Как уже отмечалось, рентгенографические исследования (некоторое сужение рефлексов и повышение относительной интенсивности рефлексов от плоскостей, связанных Ван-дер-ваальсовым взаимодействием), а также повышение теплот плавления действительно свидетельствуют об образовании в этом случае более совершенных кристаллов полимера. Из полученных в настоящее время спектральных данных мы не можем сделать вывода — имеем ли мы дело с одно- или двумерным упорядочением фенантрена при «достривании» им кристаллитов 4,6-полиуретана.

Выводы

1. Показано, что в совместно закристаллизованной системе 4,6-полиуретан с фенантреном последний выкристаллизовывается, лишь начиная с 20% его содержания. При более низких концентрациях наблюдается лишь один максимум на дифференциальной кривой термограммы нагревания, и рентгенографически наблюдается только кристаллическая структура 4,6-полиуретана.

2. Данные дифференциально-термического анализа и рентгенографические данные показывают, что 4,6-полиуретан, закристаллизованный совместно с фенантреном, обладает большей степенью упорядочения, чем исходный.

3. Сопоставление этих данных с результатами исследования электронных спектров фенантрена, совместно закристаллизованного с 4,6-полиуре-

таном, приводит нас к выводу, что фенантрен в этом случае «достраивает» дефектные участки кристалла полимера вследствие «структурного средства» кристаллов этих двух веществ.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
13 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. L. Zaides, Kolloid-Z., **16**, 265, 1954.
2. M. Feughelman, R. Laugridge, Dr. W. E. Seeds, Dr. A. R. Stokes, H. R. Wilson, Nature, **175**, 834, 1955.
3. Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, С. Я. Френкель, Л. А. Лайус, Н. А. Адррова, Высокомолек. соед., **8**, 278, 1966.
4. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Б. М. Гинзбург, Г. К. Ельяшевич, Докл. АН СССР, **179**, 1155, 1968.
5. М. В. Цебренко, Ю. Ю. Керча, А. В. Юдин, Изв. ВУЗов, Технология легкой пром-сти, 1968, № 6, 57.
6. Органические полупроводники, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 229.
7. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Укр. химич. ж., **34**, 158, 1968.
8. C. S. Marvel, J. N. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1674, 1950.
9. Р. Хаувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. I, изд-во «Химия», 1965, стр. 468.
10. H. G. Kiliau, E. Jenckel, Kolloid-Z., **165**, 25, 1959.
11. H. Zahm, Melliand Textilber., **32**, 534, 1951.
12. H. Zahm, U. Winter, Kolloid-Z., **128**, 142, 1952.
13. B. S. Basak, Indian J. Phys., **24**, 309, 1950.
14. J. Trotter, Acta Crystallogr., **16**, 605, 1963.
15. E. G. McRae, Austral J. Chem., **14**, 329, 1961.
16. Н. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, **20**, 976, 1966.
17. Е. Г. Мойся, Диссертация, 1967.
18. Е. Г. Мойся, Ю. П. Егоров, Ж. прикл. спектроскопии, **1**, 364, 1964.
19. Ю. П. Егоров, Е. Г. Мойся, И. А. Арьев, Ж. теорет. и экспер. химии, **3**, 772, 1967.
20. W. W. Robertson, O. E. Weigang, F. A. Matsen, J. Molec. Crystals, **1**, 1, 1957.
21. N. S. Ham, K. Ruedenberg, J. Chem. Phys., **25**, 1, 1956.
22. R. D. Gordon, J. Molec. Crystals, **1**, 441, 1966.
23. А. Ф. Прихолько, И. Я. Фуголь, Оптика и спектроскопия, **5**, 582, 1958.
24. А. В. Шубников, Как растут кристаллы, Изд-во АН СССР, 1935.
25. В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, Гостехиздат, 1954.
26. W. Kleber, Einführung in die Kristallographie, 6 Aufl., B. 1963.

COCRYSTALLIZATION OF THE SYSTEM POLYMER—LOW-MOLECULAR SUBSTANCE

*Yu. Yu. Kercha, Yu. S. Lipatov, E. G. Motsya,
Yu. V. Pasechnik, R. L. Savchenko, G. M. Semenovich*

Summary

The cocrystallized system 4,6-polyurethane-phenanthrene has been investigated by the differential-thermal and x-ray diffraction analyses and by spectroscopy. Phenanthrene crystallizes out of this system only starting with its 20% content. The data of the differential-thermal and x-ray diffraction analyses show that 4,6-polyurethane cocrystallized with phenanthrene has a larger degree of order than the initial product. The correlation of these data with the results of the examination of the electron spectra of phenanthrene cocrystallized with 4,6-polyurethane led to the conclusion that in this case phenanthrene «finishes building» of the defective portions of the polymer crystal owing to the «structural affinity» of the crystals of these two substances.
