

УДК 541.64:539.21

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМОРФНОГО  
ПРЕВРАЩЕНИЯ И СТЕКЛОВАНИЯ  
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА**

*B. P. Привалко*

Полимер этиленгликоля и адипиновой кислоты являлся объектом исследования во многих работах [1—7]. Структурные исследования [1, 2, 4] показали, что конформация молекул этого полимера в кристаллическом состоянии является почти идеально вытянутой, однако имеются значительные отклонения от плоской конформации в гликольной части цепи. Было обнаружено [4] существование трех полиморфных модификаций полиэтиленгликольадипината (ПЭА), относительное содержание которых зависит от режима механической или термической обработки. В обстоятельной работе [5] было показано, что образцы ПЭА с молекулярным весом  $M = 2000$  кристаллизуются из расплава в высокотемпературную ( $\alpha$ ) форму при температурах выше  $40^\circ$ , в то время как в результате закалки расплава или кристаллизации при температурах ниже  $20^\circ$  образуется низкотемпературная ( $\beta$ ) модификация. При кристаллизации в интервале  $25$ — $35^\circ$  образующиеся кристаллы представляют собой смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций [5]. Аналогичные результаты были получены вами при предварительных калориметрических исследованиях ПЭА-1000 и ПЭА-2000 [7]. В данной работе оценена термодинамическая стабильность  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм, а также проанализирован процесс стеклования этого полимера.

Исследовали ПЭА с  $M = 2770$  (ПЭА-2770) \*. Как и в предыдущей работе [7], были исследованы «отожженные» и «закаленные» образцы. Отожженные образцы ПЭА получали путем изотермической кристаллизации при  $41^\circ$  из расплава, предварительно нагревшего до  $100^\circ$ . Закаленные образцы получали мгновенным охлаждением в жидким азотом расплавов, нагретых до  $100^\circ$ . Таким образом, при выбранном режиме термообработки отожженные образцы соответствовали  $\alpha$ -модификации, а закаленные —  $\beta$ -модификации [5] (рис. 1). Калориметрические исследования проводили в соответствии с методикой, использованной в предыдущей работе [7]. Точность измерения теплоемкости  $C_p$  и тепловых эффектов фазовых превращений находилась в пределах 3%.

#### Экспериментальная часть

Как видно из графиков теплоемкости отожженного и закаленного образцов ПЭА-2770 (рис. 2), характер температурной зависимости, а также абсолютные значения теплоемкости ПЭА-2770 очень близки к аналогичным значениям для ПЭА-2000 [7]. В таблице приведены некоторые данные, полученные при анализе кривых теплоемкости исследованных образцов. Интересно отметить, что в интервале температур  $-80$ — $50^\circ$  абсолютные значения теплоемкости отожженного образца в пределах 2—3% совпадают с расчетными значениями по аддитивной схеме Вундерлиха [8]. Тепловой эффект плавления отожженного образца ПЭА-2770 практически совпадает с соответствующим значением для образца ПЭА-2000, закристаллизованного в иден-

\* ПЭА-2770 был любезно предоставлен Н. П. Апухтиной.

тических условиях [7]. С другой стороны, поскольку при нагревании закаленного образца наблюдается наложение процессов кристаллизации и плавления (рис. 2, кривая 2), то тепловой эффект плавления в этом случае рассчитывали по площади эндоцермического эффекта, ограниченного кривой теплоемкости и прямой, проведенной через точки, соответствующие началу кристаллизации и концу плавления (на рис. 2 показана пунктиром). Заметим кстати, что при исследовании закаленных образцов мы обнаружили, что при повышении температуры расплава до 180° скачок теплоемкости при стекловании  $\Delta C_p$  и тепловой эффект первой кристаллизации (при -19°) заметно уменьшаются, в то время как тепловой эффект кристаллизации при 19° несколько возрастает.

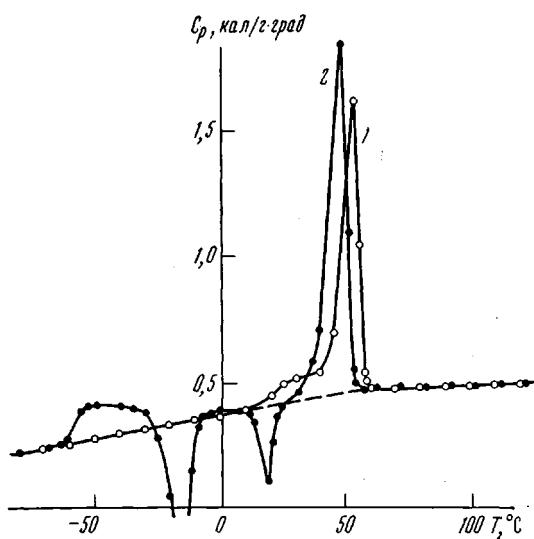


Рис. 2. Теплоемкость образца, полученного изотермической кристаллизацией при 41° (1) и закаленного (2) образца ПЭА-2770

сти от которой переход может рассматриваться либо как монотропный, либо как энантиоморфный [9]. Исходя из критериев термодинамической стабильности фаз,  $T_p$  можно определить как температуру, при которой свободные энергии кристаллов обеих модификаций равны между собой, что

#### Термодинамические параметры плавления отожженных и закаленных образцов ПЭА-2770

Образец	$T_c$ , °C	$\Delta C_p$ , кал/г·град	$T_{kp}$ , °C	$T_{pl}$ , °C	$\Delta H_{pl}$ , кал/г	Параметры уравнения $C_p = a + bT$		
						$a$	$b \cdot 10^3$	температу- рный интервал, °K
Отожженный	-	-	-	53	16,95	-0,102 0,326	1,74 0,44	190—280 340—400
Закаленный	-57	0,138	-19 19	50	18,15	-0,102 0,326	1,74 0,44	180—205 335—395

эквивалентно утверждению о равенстве свободных энергий плавления этих модификаций при  $T_p$ . Обычно свободная энергия плавления кристалла при температуре  $T$  рассчитывается по формуле

$$\Delta F_{pl} = \frac{\Delta H_{pl} \cdot \Delta T}{T_{pl}}, \quad (1)$$

где  $\Delta T = T_{pl} - T$ . Эта формула является достаточно точной при малых  $\Delta T$ , однако при возрастании степени переохлаждения  $\Delta T$  рекомендуется использовать более точное выражение [10]

$$\Delta F_{pl} = \frac{\Delta H_{pl} \cdot \Delta T}{T_{pl}} \cdot \frac{T}{T_{pl}} \quad (1a)$$

*К статье В. П. Привалко*

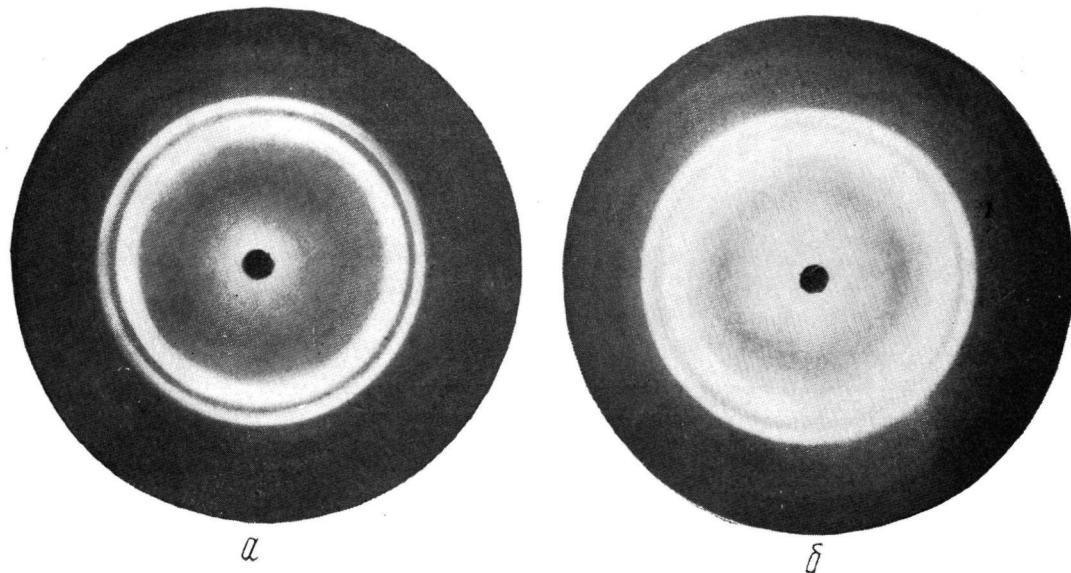


Рис. 1. Рентгенограммы закаленного, закристаллизованного путем нагрева до 0° (a) и отожженного (б) образцов ПЭА-2770

*К статье В. В. Коршака и др., к стр. 1306*

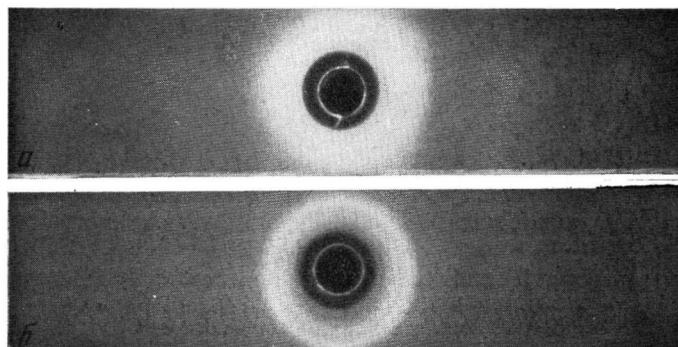


Рис. 1. Дебаеграммы полиарилатов 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и 1,2-бис-(4-карбоксифенил)карборана (а) и 1,7-бис-(4-карбоксифенил)карборана (б), полученных акцепторно-катализитической поликонденсацией

Таким образом, приравнивая уравнения (1а), записанные для а- и β-модификаций ПЭА-2770, и используя необходимые для расчета данные, приведенные в таблице \*, можно определить  $T_p$ , которая в данном случае оказалась равной 308° К. Расчет энтропий плавления а- и β-модификаций дает соответственно значения 8,95 и 9,65 кал/моль·град. Далее, считая, что энтропии расплавов обеих модификаций одинаковы, получаем, что полиморфное превращение  $\beta \rightarrow \alpha$  сопровождается выигрышем энтропии  $S$  в 0,7 кал/моль·град и энталпии  $H$  в 200 кал/моль. Таким образом, на основании всех полученных выше результатов можно сделать вывод о том, что переход при  $T_p = 35^\circ$  из β- в α-форму в ПЭА является энантиоморфным, причем ниже 35° устойчивой является β-модификация, а выше этой температуры — α-модификация.

Этот вывод, сделанный исходя из данных термодинамического анализа, полностью согласуется с результатами прямых структурных измерений [5]. В то же время несколько неожиданным представляется факт отсутствия заметных эндотермических эффектов вблизи 35° на графике теплоемкости закаленного образца (рис. 2, кривая 2), что свидетельствует о стабильности β-формы вплоть до ее плавления даже при сравнительно медленной скорости нагрева (в наших экспериментах не более 1 град/мин). Такое явление, которое также наблюдалось для низкомолекулярных органических веществ [9], по-видимому, обусловлено кинетическими эффектами, приводящими к торможению перехода. Представляло интерес проанализировать некоторые возможные причины такой заторможенности полиморфного превращения. Как было показано в работах [1, 2, 4, 5], полиморфизм ПЭА связан с поворотной изомерией в гликольной части молекулы. С другой стороны известно [11], что вклад конфигурационной теплоемкости, связанной с поворотной изомеризацией, можно записать в виде

$$\frac{C_p^{\text{конф}}}{R} = \left( \frac{\omega}{RT} \right)^2 \frac{e^{\omega/RT}}{(1 + e^{\omega/RT})^2}, \quad (3)$$

где  $\omega$  — разность энергий между различными изомерными состояниями. Максимум конфигурационной теплоемкости наблюдается при температуре  $T_{\max}$ , при которой  $\omega / 2RT_{\max} \cong 1,2$  и  $C_p^{\text{конф}} / R \cong 0,4$ . Вводя условие  $T_{\max} = T_p$ , получаем, что в нашем случае  $\omega \cong 1,5$  кал/моль и  $C_p^{\text{конф}} = 0,8$  кал/моль·град. Таким образом из результатов приближенных расчетов следует, что в отсутствие кинетических затруднений в закаленном образце при нагревании в области 35° должна была бы реализоваться поворотная изомеризация в гликольной части молекулы ПЭА, сопровождающаяся появлением на термограмме пика теплоемкости относительной высотой около 0,8 кал/моль·град с тепловым эффектом 200 кал/моль. Величины такого порядка вполне находятся в пределах чувствительности экспериментальной методики, и поэтому отсутствие эндотермического эффекта при 35°, по-видимому, можно связать с тем, что энергия, препятствующая поворотной изомеризации, превышает  $\omega$ , т. е. больше 1,5 ккал/моль. Разумно предположить, что торможение изомеризации в гликольной части цепи и как следствие стабилизация β-формы ПЭА обусловлена сильным межмолекулярным взаимодействием в жидкой и твердой фазах этого полимерного полимера. В частности, это может проявляться в образовании водородных связей с участием концевых гидроксильных групп, прочность которых имеет порядок 2—6 ккал/моль [12].

**Анализ процесса стеклования.** Как видно из рис. 2 (кривая 2), при нагревании закаленного образца в области от -61 до -54° на

\* При расчете были использованы экспериментальные значения  $\Delta H_{\text{пл}}$  для а- и β-форм, т. е. мы предполагаем, что различие между  $\Delta H_{\text{пл}}$  для этих форм обусловлено исключительно термодинамическими причинами.

термограмме наблюдается резкий скачок  $C_p$ , связанный с переходом полимера из стеклообразного в жидкое состояние. Величина скачка  $\Delta C_p = 0,138 \text{ кал/г}\cdot\text{град}$  (таблица) =  $23,8 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . В соответствии с эмпирическим правилом Вундерлиха [13], значение  $\Delta C_p^1$  в расчете на элементарную «бусинку» цепи полимера должно иметь «универсальную» величину порядка  $2,7-2,9 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$ . Полученное нами значение  $\Delta C_p^1 = 23,8/10 = 2,38 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$  бусинок несколько ниже универсального, что может быть связано с высокой скоростью кристаллизации ПЭА-2770 при закалке.

Как следует из статистической квазирешеточной теории стеклования Гиббса и Димарцио [14], в процессе охлаждения жидкости при некоторой температуре  $T_2 < T_c$  имеет место гипотетический равновесный переход второго рода, при котором конфигурационная энтропия жидкости  $\Delta S_{\text{конф}}$  обращается в нуль. Для определения  $T_2$  необходимо рассчитать температурную зависимость избыточной (конфигурационной) энтропии переохлажденной жидкости по отношению к кристаллическому состоянию [15] по формуле

$$\Delta S_{\text{конф}} = \Delta S_{\text{пл}} - \int_{T_c}^{T_{\text{пл}}} (C_a - C_k) d \ln T \quad (4)$$

Аналогично можно рассчитать температуру, при которой обращается в нуль конфигурационная энталпия  $\Delta H_{\text{конф}}$  по формуле

$$\Delta H_{\text{конф}} = \Delta H_{\text{пл}} - \int_{T_c}^{T_{\text{пл}}} (C_a - C_k) d T \quad (5)$$

В уравнениях (4) и (5)  $C_a$  и  $C_k$  — теплоемкость соответственно аморфной и кристаллической фаз. Графики зависимости  $\Delta S_{\text{конф}}$  и  $\Delta H_{\text{конф}}$  от температуры, построенные согласно уравнениям (4) и (5) с использованием экспериментальных данных из таблицы, приведены на рис. 3. Значения  $T_2$ , определенные из рис. 3 путем экстраполяции кривых  $\Delta S_{\text{конф}} = f(T)$  до значений  $\Delta S_{\text{конф}} = 0$ , равны соответственно 181 и 174°К, если использовать  $\Delta H_{\text{пл}}$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций. Согласно теории Адама и Гиббса [15], разность  $(T_c - T_2)$  должна быть величиной 50°, а отношение  $T_c / T_2 \approx 1,3$ . Считая, что для расплавов  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм  $T_c$  одинакова и равна 217°К (таблица), получаем для ПЭА-2770 значения  $(T_c - T_2)$  и  $T_c / T_2$  соответственно 36° и 1,2 ( $\alpha$ -форма) и 43° и 1,25 ( $\beta$ -форма). Эти величины близки к теоретическим [15]. Значения избыточной энтропии при  $T_c$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций равны соответственно 3,1 и 3,8 кал/моль·град, что удовлетворительно согласуется с аналогичными величинами, полученными для других полимеров [16, 17].

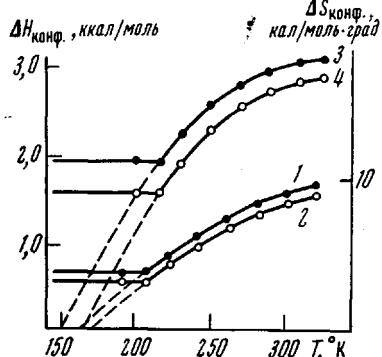


Рис. 3. Зависимость конфигурационных энтропии (1, 2) и энталпии (3, 4) от температуры для ПЭА-2770, полученного изотермической кристаллизацией при 41° (1, 3) и закаленного образца (2, 4)

Как видно из графика температурной зависимости конфигурационной энталпии (рис. 3), энталпия переохлажденной жидкости становится равной энталпии закристаллизованного ПЭА при температурах 162 и 149°К соответственно для  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций, т. е. ниже  $T_2$ , рассчитанных по уравнению (4). Этот результат, аналогичный данным других работ [16, 17], подтверждает предсказание теории [14] о том, что фундаменталь-

ной причиной стеклования является минимальное значение не энталпии, а конфигурационной энтропии жидкости \*.

Таким образом, проведенный нами термодинамический анализ ПЭА-2770 позволил установить равновесную температуру полиморфного перехода  $\beta \rightarrow \alpha$ , а также проверить применимость существующих теорий к описанию процесса стеклования в этом полимере.

Автор выражает искреннюю благодарность В. А. Виленскому за снятие рентгенограмм ПЭА-2770 и Ю. С. Липатову за внимание к работе.

### Выводы

1. Исследована теплоемкость олигоэтиленгликольадипината с молекулярным весом 2770 в температурном интервале от  $-80$  до  $120^\circ$ .

2. Определена равновесная температура полиморфного перехода  $\beta \rightarrow \alpha$ , равная  $\sim 35^\circ$ . Рассмотрены возможные причины кинетической устойчивости  $\beta$ -формы выше  $35^\circ$ .

3. Значения равновесной температуры перехода второго рода  $T_2$  и избыточной энтропии при температуре стеклования этого полимера находятся в разумном согласии с теорией Адама — Гиббса.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
25 V 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Fuller, C. L. Erickson, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 344, 1937.
2. C. S. Fuller, C. S. Frosch, J. Phys. Chem., **43**, 323, 1939.
3. M. Takayanagi, Mem. Fac. Engng, Kyushu Univ., **16**, 111, 1957.
4. A. Turner-Jones, C. W. Bunn, Acta Crystallogr., **15**, 105, 1962.
5. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Л. И. Маклаков, Н. Н. Аношина, И. О. Муртазина, В. И. Коваленко, Высокомолек. соед., **A9**, 1672, 1967.
6. S. Y. Hobbs, F. W. Billmeyer, J. Polymer Sci., **7**, A-2, 1119, 1969.
7. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., **A11**, 237, 1969; В. П. Привалко, Диссертация, 1969.
8. B. Wunderlich, Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints, **9**, 1206, 1968.
9. Э. Уэструм, Дж. Мак-Каллаф, Физика и химия твердого состояния органических соединений, изд-во «Мир», 1967, стр. 9.
10. J. D. Hoffman, J. Chem. Phys., **29**, 1192, 1958.
11. И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, изд-во «Наука», 1966, гл. XIX.
12. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964, гл. 7.
13. B. Wunderlich, J. Phys. Chem., **64**, 1052, 1960.
14. J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, J. Chem. Phys., **28**, 373, 1958.
15. G. Adam, J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., **43**, 139, 1965.
16. E. Passaglia, H. K. Kevoronian, J. Appl. Phys., **34**, 90, 1963.
17. F. E. Karasz, H. E. Bair, J. M. O'Reilly, J. Phys. Chem., **69**, 2657, 1965.

### THERMODYNAMIC ANALYSIS OF POLYMORPHIC TRANSFORMATION AND GLASS-TRANSITION OF POLY. (ETHYLENE GLYCOL ADIPATE)

V. P. Privalko

#### Summary

It has been established by calorimetric investigation of poly(ethylene glycol adipate) 2270 that the equilibrium polymorphic transition  $\beta \rightarrow \alpha$  occurs at  $35^\circ$ . Below  $35^\circ$  the  $\beta$ -form is stable and above  $35^\circ$  — the  $\alpha$ -form. The glass-transition temperatures and the hypothetic temperatures of the second-order transition  $T_2$  have been determined, which are in reasonable agreement with the predictions of the Adam — Gibbs theory.

\* Численные значения температур  $T_2$  являются не совсем строгими, поскольку при подстановке в уравнения (4) и (5) использовались значения  $C_k$  и  $\Delta H_{\text{пл}}$  без учета степени кристалличности.