

УДК 541.64:532.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИЭФИРА
С КАРБОРАНОВЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

***В. П. Лебедев, Т. М. Бабчиницер, Н. И. Бекасова,
Л. Г. Комарова, Д. Я. Цванкин, В. В. Коршак***

Обнаружено, что полизэфир на основе *m*-карборандикарбоновой кислоты и гидрохинона способен к образованию кристаллических структур. Кристаллизация полизэфира изучена методом электронографии, электронной микроскопии и рентгенографии. Найдены условия кристаллизации и аморфизаций; показано, что наиболее эффективно полимер кристаллизуется в присутствии ряда органических веществ. Определены степени кристалличности образцов и плотности полимера в различных фазовых состояниях и получены микродифракционные электронограммы монокристаллов, на основе которых подсчитаны параметры элементарной ячейки.

В последнее десятилетие синтезировано большое количество полимеров, содержащих карборановые группы в основной цепи [1, 2]. Введение этих групп в большинстве случаев повышает термическую устойчивость полимеров, а также положительно влияет на их технологические и эксплуатационные свойства. В то же время работ по исследованию структуры карборановых полимеров не проводилось, в связи с чем нами предпринято электронографическое и электронно-микроскопическое исследование одного из представителей карборановых полимеров — полизэфира на основе *m*-карборандикарбоновой кислоты и гидрохинона — $(-\text{COCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCOOC}_6\text{H}_4\text{O}-)_n-$.

Полимер синтезирован методом акцепторно-катализитической поликонденсации дихлорангидрида *m*-карборандикарбоновой кислоты и гидрохинона [2]. $\eta_{\text{пп}} 0,5\%$ -ного раствора в ДМФА составляет $0,20-0,49 \text{ дL/g}$. Молекулярный вес образца с $\eta_{\text{пп}} = 0,2 \text{ дL/g}$, определенный методом светорассеяния, равен 10 000. Температуры стеклования и размягчения полностью аморфного образца, определенные из термомеханической кривой, составляют 150 и 200° соответственно.

Полимер устойчив к действию высоких температур: при нагревании на воздухе со скоростью 4,5 град/мин до 400° потери в весе не превышают 5%. Полимер растворяется в ДМФА, ТГФ, хлороформе, метиленхлориде, дихлорэтане, тетрахлорэтане, нитробензоле.

Рентгенографическое изучение кристаллизуемости карбонового полизэфира. Характерной особенностью исследуемого полимера является его способность к кристаллизации. Из реакционной среды полимер осаждается в виде частично кристаллического порошка. Аморфизовать порошок можно кратковременным нагреванием при 280–300° с последующим быстрым охлаждением в ледяной воде или в жидким азотом.

Рентгеновские исследования образцов, аморфизованных и закристаллизованных различными способами, проводили на дифрактометре УРС-50И с CuK_α -излучением и дифференциальным фильтром. Кривые распределения интенсивности рентгеновского рассеяния I (рис. 1) показывают, что аморфный полимер имеет гало с центром $2\theta=15,5^\circ$ (кривая 1), кристаллизация полимера приводит к появлению четырех рефлексов с центрами $2\theta=14, 15,5, 17$ и 20° (кривая 2). С повышением степени кристаллич-

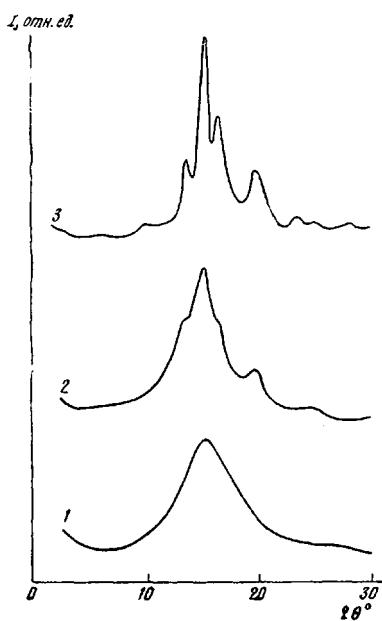


Рис. 1

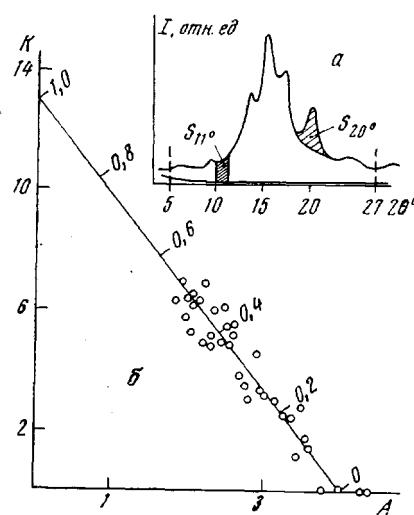


Рис. 2

Рис. 1. Кривые распределения интенсивности рентгеновского рассеяния для аморфного образца (1) и образцов, закристаллизованных на 20% (2) и 55% (3); пояснения в тексте

Рис. 2. Определение степени кристалличности образцов полизифира:

а — схема определения координат экспериментальных точек, б — градуировочная шкала;

$$A = \frac{S_{11^\circ}}{S_{5-27^\circ}} \cdot 10^2, K = \frac{S_{20^\circ}}{S_{5-27^\circ}} \cdot 10^2$$

ности интенсивность этих рефлексов растет, а полуширина уменьшается (кривая 3). Количественную оценку степени кристалличности проводили по методу Германса и Вейдингера [3]. В соответствии с этой методикой на дифрактограмме (рис. 2, а) выбраны два участка с центрами $2\theta=20^\circ (S_{20^\circ})$ и $11^\circ (S_{11^\circ})$, площади которых можно считать пропорциональными интенсивностям рассеяния только (или главным образом) кристаллической и аморфной частью соответственно. Значения площадей этих участков для различных образцов, отнесенные к суммарной площади дифрактограммы в интервале $2\theta=5-27^\circ (S_{5-27^\circ})$, приведены на рис. 2, б, на котором построена градуировочная шкала кристалличности таким образом, что пересечение прямой, проходящей через экспериментальные точки, с осью абсцисс, соответствует полностью аморфному, а с осью ординат — полностью кристаллическому образцу. Степень кристалличности каждого образца определяется по положению соответствующей ему точки на градуировочном графике.

С целью выявления условий кристаллизации и аморфизации порошкообразный полимер подвергали последовательно воздействию паров органических веществ, прогреву на воздухе и в вакууме, кроме того, порошок переосаждали из различных растворов. Для фиксирования структуры, полученной путем отжига, после прогрева полимер резко охлаждали в ледяной воде или жидким азотом. Степень кристалличности определяли также и для пленок, отлитых из растворов.

Измерения показали следующее.

1. Кристалличность порошка полизифира, взятого тотчас после синтеза, обычно составляет 20—30%, кристалличность пленок, отлитых из раствора — 40—50%.

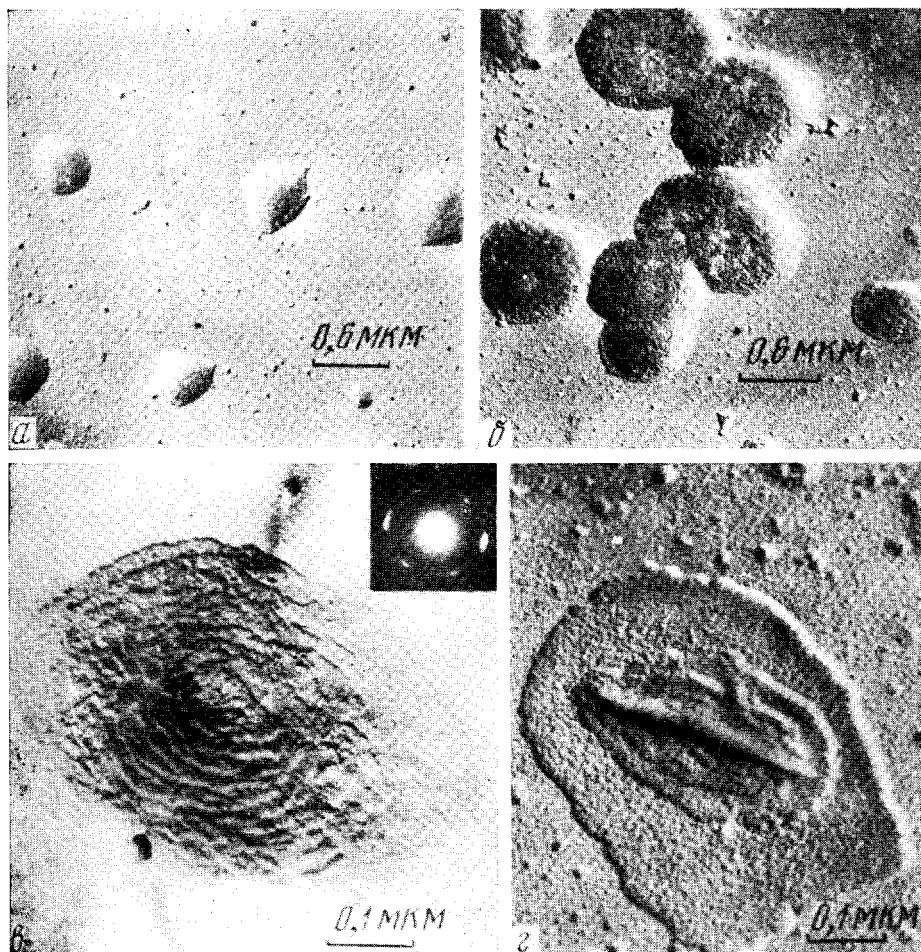


Рис. 3. Электронные микрофотографии карбонированного полиэфира:
а — аморфная пленка, б — пленка, закристаллизованная в парах ТХЭ, в — монокристалл и
микродифракционная электронограмма и г — коллапс кристалла

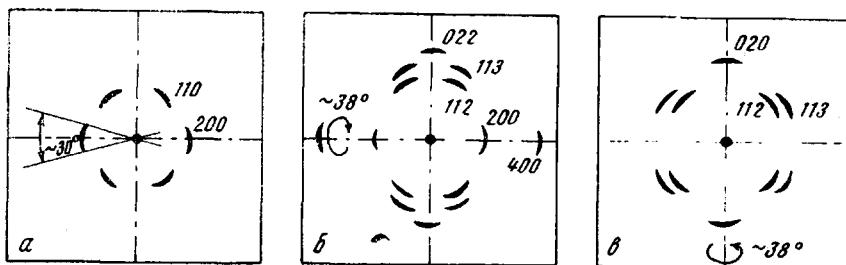


Рис. 4. Типы микрофракционных электронограмм кристаллов полиэфира:
а — сечение обратной решетки плоскостью $h\bar{k}\bar{0}$, б — сечение обратной решетки плоскостью, проходящей через $\bar{h}00$ под углом 38° к плоскости $h\bar{k}\bar{0}$, в — сечение обратной решетки плоскостью, проходящей через $0\bar{k}0$ под углом 38° к плоскости $h\bar{k}\bar{0}$

2. Термическая обработка при $100\text{--}200^\circ$ на воздухе и в вакууме либо не изменяет степень кристалличности, либо приводит к некоторому ее снижению. Прогрев до $280\text{--}300^\circ$ с последующей закалкой в ледяной воде или жидким азотом приводит к аморфизации полимера. Температура плавления кристаллитов составляет $\sim 280^\circ$.

3. Кристаллизация имеет место в присутствии паров ряда органических веществ ниже температуры стеклования полимера. Данные турбодинамического титрования $0,1\%$ -ных растворов полимера этиловым спиртом позволили расположить вещества, вызывающие кристаллизацию, в следующий ряд по уменьшению растворяющей способности: ТГФ, ДМФА \rightarrow хлороформ, метиленхлорид, дихлорэтан, тетрахлорэтан \rightarrow четыреххлористый углерод, бензол. Последние два вещества не растворяют полимер, но и не являются его осадителями из растворов. Кристаллизующая способность веществ не зависит от их растворяющей способности. Так, измерения показали, что максимальная степень кристалличности, достигаемая при воздействии паров всего приведенного выше ряда веществ, составляет $\sim 45\%$. Не вызывают кристаллизацию пары осадителей — воды, а также метилового, этилового и изопропилового спиртов.

Механизм кристаллизующего действия паров органических веществ связан, по-видимому, с повышением подвижности макромолекул в процессе набухания полимера. При этом органические кристаллизующие вещества не входят в кристаллическую решетку полимера. На это указывает тот факт, что пары веществ могут быть удалены из образцов в вакууме без существенного снижения степени кристалличности. Кроме того, выявлена способность вызывать кристаллизацию полимера с качественно неизменной дебаеграммой в ряду веществ близкого химического строения, но со все увеличивающимися размерами молекул



Электронно-микроскопическое и электронографическое исследование полиэфира. Способность исследуемого полиэфира к кристаллизации сочетается с невозможностью одноосной ориентации пленок ввиду их хрупкости, что затрудняет использование рентгеновского анализа для изучения кристаллической структуры. В связи с этим для исследования структуры были привлечены методы электронной микроскопии и электронографии. Электронно-микроскопические объекты готовили в виде тонких пленок, отлитых из $0,5\text{--}0,25\%$ -ных растворов на стекло или кристалл NaCl , с использованием кристаллизующего действия паров органических веществ [4]. Тонкие пленки исследовали в электронном микроскопе на просвет с одновременным получением микрофракционных картин.

На рис. 3, а представлена микрофотография пленки, отлитой на стеклянную пластинку, покрытую углеродной подложкой, из $0,5\%$ -ного

раствора полимера в тетрахлорэтане. Каплеобразные структуры, размером 0,3–1,0 мкм, наблюдаемые в пленке, являются аморфными. При выдержке этой пленки в парах тетрахлорэтана в течение 1 часа при комнатной температуре происходит кристаллизация аморфных структур (рис. 3, б).

Монокристальный характер этих образований подтверждается микродифракционной картиной, представленной на рис. 3, в (см. вклейку к стр. 971).

На большинстве микродифракционных электронограмм кристаллов полиэфира наблюдается шесть дугообразных рефлексов, соответствующих сечению обратной решетки плоскостью $hk0$. Эти рефлексы образуют прямоугольную сетку с параметрами $a = 11,4$ и $b = 7,7 \text{ \AA}$ (рис. 4, а).

В ряде случаев удалось зафиксировать электронограммы, соответствующие другим сечениям обратной решетки (рис. 4, б, в), что позволяет найти третий параметр ячейки. Причиной появления электронограмм косых сечений, по-видимому, является коллапс кристаллов в пленке. Электронная микрофотография коллапсованного кристалла приведена на рис. 3, г.

Межплоскостные расстояния рефлексов микроэлектронограмм и дифрактограмм полиэфира

hko	d, Å		
	найдено		вычислено
	электронная микродифракция кристаллов	рентгенограмма порошка	
002	—	9,1	9,00
110	6,38	6,34	6,38
200	5,70	5,75	5,70
112	5,23	5,21	5,21
004	—	4,46	4,50
113	4,40	—	4,37
020	3,85	—	3,85
114	—	3,79	3,69
022	3,51	—	3,54

Используя данные таблицы и расположение рефлексов на электронограммах (рис. 4), было проведено индицирование рефлексов.

Элементарная ячейка полимера оказалась ромбической с параметрами $a = 11,4$, $b = 7,7$ и $c = 18,0 \text{ \AA}$.

Электронно-микроскопические картины дают возможность предполагать, что в процессе кристаллизации полиэфира, содержащего карборановые группы в основной цепи, происходит складывание макромолекул. Так, высота ступени монокристалла, определенная по микрофотографиям оттененных объектов, составляет $60\text{--}70 \text{ \AA}$, расчетная длина вытянутой макромолекулы с молекулярным весом 10 000 составляет $\sim 300 \text{ \AA}$, следовательно, при расположении макромолекул перпендикулярно базисной плоскости образование ступенчатого монокристалла должно сопровождаться складыванием цепей.

Плотность полиэфира в различных фазовых состояниях. Как известно, плотность кристаллизующихся полимеров может изменяться в некоторых пределах в зависимости от фазового состояния. Для измерения плотности полиэфира в аморфном состоянии исходный порошкообразный полимер был спрессован под давлением 500 кг/см^2 при 285° . Рентгенографически такой образец оказался полностью аморфным. Значение плотности ρ_a , определенное гидростатическим взвешиванием, составило для него $1,172 \text{ г/см}^3$. Плотность полиэфира в закристаллизованном состоянии определяли на исходном порошке (рентгенографическая степень кристалличности составляла 27%) пикнометрическим методом с вакуумированием пикнометра при смешении полимера с метанолом. Измеренное значе-

ние плотности ρ оказалось равным $1,198 \text{ г}/\text{см}^3$. Расчетная плотность кристаллов, исходя из параметров элементарной ячейки полиэфира, определяется соотношением $\rho_k=0,3225 z$, где z — число мономерных звеньев в ячейке. Учитывая также, что должно выполняться неравенство $\rho_k \geq \rho \geq \rho_a$, находим $\rho_k=1,290 \text{ г}/\text{см}^3$ при $z=4$.

Дополнительной проверкой найденных величин может явиться сравнение значений степени кристалличности, рассчитанной из рентгеновских данных k_1 и по плотности k_2 . Расчет по формуле $k_2=\rho_k/\rho \cdot (\rho-\rho_a)/(\rho_k-\rho_a)$ для $\rho_a=1,172$, $\rho=1,198$ и $\rho_k=1,290 \text{ г}/\text{см}^3$ дал значение $k_2=24\%$, что находится в соответствии с рентгеновскими данными $k_1=27\%$. Таким образом, проведенное определение степени кристалличности полиэфира показало, что наиболее эффективным способом кристаллизации является воздействие паров органических веществ. Совместное применение рентгено- и электронографии дало возможность найти элементарную ячейку и определить значения плотностей полимера в различных фазовых состояниях.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, И. Г. Саришвили, А. Ф. Жигач, М. В. Соболевский, Успехи химии, 36, 2068, 1967.
2. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Высокомолек. соед., A12 1866, 1970.
3. P. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 64, 135, 1965.
4. G. N. Patel, H. D. Patel, J. Polymer Sci., 8, A-2, 47, 1970.