

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:532.78

ОСОБЕННОСТЬ СФЕРОЛИТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ПОЛИЭТИЛЕНАДИПИНАТА ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

А. И. Тарасов, Т. А. Симицына, В. М. Серебрякова,  
А. Г. Суровцев

В работах [1, 2] показано, что в зависимости от условий кристаллизации полиэтиленадипнат (ПЭА) дает три типа сферолитных структур. В области температур 0–20° образуются радиальные низкотемпературные сферолиты, 20–40° – кольцевые и выше 40° – высокотемпературные радиальные сферолиты. Двойное лучепреломление, определенное с помощью компенсатора Берека [1], является отрицательным вдоль радиуса в низкотемпературных сферолитах и положительным в высокотемпературных; в кольцевых сферолитах происходит изменение знака от слоя к слою.

Исследуя кристаллизацию пересаженных образцов ПЭА (молекулярный вес по концевым группам от 1000 до 5000), мы обнаружили новую особенность кристаллизации при температуре ниже 20°, не отмеченную другими исследователями. Нами было установлено, что сферолиты, полученные при температуре до 2–3°, являются отрицательными, а сферолиты, полученные в области температур 3–20°, – положительными.

Для изучения кристаллизации были использованы как промышленные образцы ПЭА (M=2000 и 5000), так и синтезированные нами. Образцы пересадили из раствора в диоксане петролейным эфиром, затем высушивали до постоянного веса.

Для получения сферолитов готовили расплав ПЭА между покровными стеклами при 70°, далее проводили кристаллизацию в изотермических условиях от –8 до 20° при температурах, отличающихся на 1° на одном и том же образце с последовательным переплавлением. Толщина образца обычно составляла 20–30 мкм. Наблюдения проводили на микроскопе МИН-8 в поляризованном свете. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 при температурах кристаллизации (таблица). Образцы готовили в виде тонкой пленки расплава полиэфира между окнами КВг.

Некоторые характеристики полиморфных модификаций ПЭА  
(мол. вес 5000)

Т. крист., °С	Т. пл., °С	ρ, г/см³	α, %	ΔH, кал/моль	ΔS, кал/моль·град
40	49	1,280	43	11 550	36
35	49	1,275	38	10 010	31
10	46	1,270	34	13 000	41
–8	44	1,268	32	15 400	49

Калориметрические определения проводили на дифференциальном калориметре, описанном в [3]. Температуры плавления всех модификаций ПЭА определяли с помощью оптического микроскопа по исчезновению двулучепреломления. Плотность образцов определяли пикнометрическим методом. Степень кристалличности α для всех модификаций находили путем определения плотности закристаллизованных и аморфного (закаленного) образцов ПЭА, которую рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{P - P_a}{P_k - P_a} \cdot P / P_k \cdot 100\%, [4]$$

где  $P$  — плотность испытуемого образца,  $P_a$  — аморфного,  $P_k$  — кристаллического образцов.  $P_k$  находили, пользуясь графиком зависимости  $P_k$  от  $P_a$  для полимеров, приведенным в работе [5].

Если кристаллизацию проводить вначале при температуре выше  $3^\circ$ , а затем ниже этой температуры, то получается сферолит с положительным оптическим знаком в центре и отрицательным на периферии. Оба вида низкотемпературных сферолитов устойчивы при повышении температуры вплоть до температуры плавления.

С целью выяснения природы обнаруженного полиморфизма при низких температурах кристаллизации мы сочли целесообразным исследовать некоторые свойства модификаций ПЭА ( $M=5000$ ).

Известно [6], что в полимерах различают две категории полиморфизма: 1) полиморфизм, связанный с различными способами упаковки конформационно идентичных макромолекул (полиморфизм упаковки); 2) полиморфизм, связанный с различными конформациями макромолекул (конформационный полиморфизм).

В работе [2] показано, что конформационный полиморфизм в ПЭА, обусловленный поворотной изомерией в гликольной части макромолекул, может быть исследован при помощи ИК-спектроскопии. Нами были сняты ИК-спектры полиморфных модификаций, полученных при  $40, 35, 10$  и  $-8^\circ$ . Различия в спектрах образцов, закристаллизованных при  $40, 35, 10^\circ$ , соответствовали описанному в литературе [2]. ИК-спектры образцов, закристаллизованных при  $-8^\circ$ , снятые при комнатной температуре и температуре кристаллизации, оказались идентичными спектру ПЭА, закристаллизованному при  $10^\circ$ , что свидетельствует об отсутствии конформационных различий в этих двух модификациях.

Представляло интерес сопоставить некоторые термодинамические характеристики всех полиморфных структур. С этой целью по данным калориметрии определяли теплоту плавления образцов ПЭА, а величину энтропии плавления рассчитывали по соотношению  $\Delta S = \Delta H / T_{пл}$ .

Полученные величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$  относятся к образцу в целом. Для нахождения истинных значений энтальпии и энтропии фазового перехода экспериментальные данные относили к степени кристалличности соответствующей модификации. Как видно из таблицы, величины  $\Delta H$  и  $\Delta S$  полиморфных модификаций значительно отличаются, что свидетельствует о различной степени упорядоченности не только в полученных нами новых модификациях, но и в тех, для которых имеет место конформационный полиморфизм. Свидетельством того, что для всех сферолитных структур характерен полиморфизм упаковки, является также тот факт, что при нагревании полученных модификаций наблюдаются полиморфные превращения, фиксируемые рентгеновскими и спектральными исследованиями, но вид и форма сферолитов стабильны вплоть до их плавления [2].

Обращает на себя внимание, что образцы, закристаллизованные при  $35^\circ$ , имеют наименьшие величины энтальпии и энтропии плавления, т. е. при образовании кольцевых сферолитов происходит выигрыш в энтальпии и энтропии фазового перехода по сравнению с другими сферолитными структурами.

Институт химии Уральского  
научного центра АН СССР

Поступила в редакцию  
3 V 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Takayanagi, T. Yamasita, J. Polymer Sci., 22, 552, 1956.
2. Б. Я. Тайгельбаум, Н. А. Палихов, Л. И. Маклаков, Н. П. Аношина, Н. О. Муртазина, В. И. Коваленко, Высокомолек. соед., А9, 1672, 1967.
3. М. А. Булатов, Л. А. Суровцев, Высокомолек. соед., А14, 2108, 1972.

4. Д. Ф. Каган, А. М. Кнебельман, Л. А. Кантор, *Высокомолек. соед.*, А14, 1207, 1972.  
 5. М. И. Бессонов, В. Е. Смирнова, *Высокомолек. соед.*, В13, 352, 1971.  
 6. В. Г. Дашевский, И. О. Мургазина, в Сб. *Итоги науки, Высокомолекулярные соединения*, 1969, Теоретические аспекты конформации макромолекул, под ред. А. И. Китайгородского, ВИНТИ, 1970.

УДК 541(64+127)

## КИНЕТИКА ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИКАПРОАМИДА, ИМЕЮЩЕГО ТОЛЬКО АМИНО- ИЛИ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ \*

Л. Н. Мизеровский, Ю. М. Базаров

Возможность деполимеризации поликапроамида (ПКА) за счет реакций внутримолекулярного переамидирования и отщепления капролактама (КЛ) с концов цепи обсуждается в ряде работ [1–3]. Однако количественные данные, позволяющие объективно оценить вклад этих реакций в общую скорость процесса, в литературе отсутствуют.

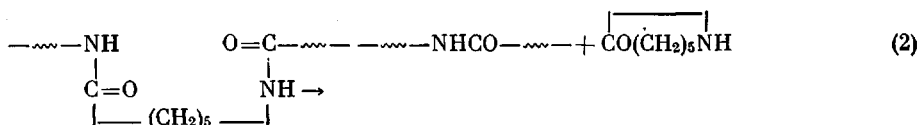
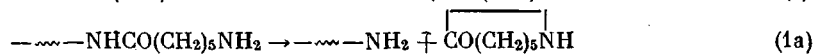
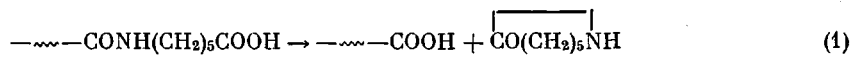
С целью получения таких данных мы исследовали кинетику деполимеризации ряда образцов ПКА, имевших только amino- или карбоксильные группы.

Объектами исследования служили образцы ПКА, полученные из КЛ методом двухстадийного синтеза [4] в присутствии 1–4 мол. % адипиновой кислоты (АК) и гексаметилендиамина (ГМД).

Деполимеризацию проводили при 260–290° в режиме необратимой реакции, для чего выделяющийся КЛ непрерывно удаляли из образца испарением в вакууме (остаточное давление  $6 \cdot 10^{-2}$  тор) с последующей конденсацией на холодной части реакционной пробирки [4].

Сконденсировавшийся мономер растворяли в хлороформе, разбавляли уксусным ангидридом и титровали потенциометрически раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте [5]. Относительная ошибка определения не превышала  $\pm 5,0\%$ . Концевые группы определяли потенциометрически по методике, описанной ранее [6].

При деполимеризации ПКА, имеющего только amino- или карбоксильные группы, образование КЛ возможно за счет двух реакций — внутримолекулярного ацидолиза или аминолиза концевой амидной связи (1) и (1а) и внутримолекулярного переамидирования (2)



Поэтому выражения для скоростей необратимой деполимеризации кислот и основных макромолекул ПКА по указанным реакциям можно представить в виде

$$v_k = k[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO-}] + k_k[-\text{COOH}] \quad (3)$$

$$v_0 = k[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO-}] + k_0[-\text{NH}_2] \quad (4)$$

Здесь  $k_k$ ,  $k_0$ ,  $k$  — константы скоростей реакций (1), (1а) и (2), а  $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO-}]$ ,  $[-\text{COOH}]$  и  $[-\text{NH}_2]$  — концентрации внутрицепных

\* В экспериментальной части работы принимала участие Н. Б. Матвеева.