

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1976

УДК 541(64+24) : 539.2

### О ЗАВИСИМОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНАДИПИНАТА ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

*B. И. Коваленко, Н. П. Аношина, Н. А. Палихов,  
А. А. Мухутдинов, Б. Я. Тейтельбаум*

Исследованы комплексом методов кристаллические состояния ряда образцов полиэтиленадипината с  $\bar{M}_n=300-4000$ . Показано, что для всех них характерны те же кристаллические модификации, что и для ранее изученного препарата с  $\bar{M}_n=2000$ . Однако температурные пределы областей образования  $\alpha$ -либо  $\beta$ -модификаций изменяются в зависимости от величины  $\bar{M}_n$ . В то же время отсутствует прямая зависимость между типом сферолитной структуры и фазовым состоянием полимера. Для препаратов наименьших значений  $\bar{M}_n$  наблюдались проявления инверсии термодинамической стабильности модификаций как следствие образования сильнодефектных структур при низкотемпературной кристаллизации.

Полиэтиленадипинат (ПЭА) является одним из кристаллизующихся полимеров, способных существовать в нескольких полиморфных модификациях. К настоящему времени хорошо известны две его кристаллические формы [1, 2]. Для ПЭА с  $M_n \sim 2000$  было показано [3], что этот олигомер при кристаллизации из расплава выше  $40^\circ$  образует  $\alpha$ -форму, а ниже  $20^\circ$  —  $\beta$ -форму. Существование обеих форм отмечено для образцов, зафиксированных в промежуточном температурном интервале. Соответственно наблюдали разные сферолитные структуры, а именно «игольчатую», радиальную и кольцевую.

До сих пор, однако, не было известно, являются ли указанные температурные области характерными для образования полиморфных модификаций ПЭА независимо от  $M_n$ , так же как неизвестно, во всех ли случаях существует отмеченное соответствие между кристаллическими формами и морфологическими образованиями. Более того, пока вообще нет данных по изучению зависимости проявлений полиморфизма от  $M_n$  и корреляции между кристаллическими формами и морфологией полимеров. Тем не менее показанные для ПЭА-2000 особенности априори переносятся иногда на ПЭА других  $M_n$  [4].

Для выяснения зависимости характера полиморфных модификаций и морфологических структур от длины полимерной цепи мы изучили \* серию ПЭА различных  $M_n$  — от 300 до 4000, полученных и охарактеризованных, как описано в [5]. Методами исследования явились ИК-спектроскопия, ДТА, оптическая микроскопия и термооптический анализ; в ряде случаев изучалась рентгеновская дифракция.

ИК-спектры и рентгенограммы регистрировали при заданных температурах кристаллизации, используя термостатируемые кюветы. Имея в виду высокую кристаллизационную способность ПЭА, все процедуры по приготовлению образцов проводили таким образом, чтобы по возможности исключить, либо свести к минимуму преждевременную кристаллизацию. ИК-спектры образцов ПЭА в виде тонких пленок между пластиинками из КВг и пленок на латунной фольге получали на спектрофотометре UR-10. Каждый образец плавили прогревом при  $100^\circ$  в течение 10 мин., затем быстро

\* При участии Т. Г. Куршевой и Г. Г. Степановой.

охлаждали до температуры кристаллизации. Неизотермический период для образцов на фольге не превышал 15 сек., тогда как для образцов между пластиинками из КВг он длился ~ 1 мин. Важно, однако, отметить полное совпадение результатов обеих методик.

При исследовании аморфизованных образцов спектры регистрировали в интервале температур -150–100°, т. е. последовательно для всех фазово-агрегатных состояний ПЭА. Закалку образцов проводили непосредственно в кювете VLT-2 фирмы RIIC (Англия). Переход от 100° (температура расплава) до -196° завершался за 2 мин. Отсутствие кристалличности в застеклованных таким образом образцах контролировали по ИК-спектрам. Затем кювету постепенно нагревали при периодическом сканировании спектра до появления полос кристалличности на фоне спектра аморфного ПЭА, и далее – вплоть до полного их исчезновения.

Дифрактограммы получали на рентгенодифрактометре УРС-50И с  $\text{Cu}K\alpha$ -излучением.

ДТА-кривые регистрировали на установке с применением двухкоординатного самописца ПДС-021 и усилителя И-37. Навеска образца составляла 20 мг, скорость на-

#### Рентгеновские и спектральные признаки полиморфных модификаций ПЭА

Кристаллическая форма	Рефлексы $2\theta^\circ$	Полосы кристалличности, $\text{см}^{-1}$
$\alpha$	21,6	588, 698, 735, 747, 793, 903, 907, 914, 985,
	24,7	1285, 1463
$\beta$	20,5	700, 704, 735, 747, 835, 842, 862, 901, 914,
	21,6	942, 961, 1259, 1280, 1438, 1462, 1467
	24,7	

гревания – 2,5 град/мин. Расплав ПЭА, полученный выдерживанием в течение 10 мин. микропробирки с образцом в масляной бане при 100°, немедленно закаливали погружением микропробирки в жидкий азот (для получения аморфизованных образцов), либо переносили для кристаллизации в термостат, где выдерживали при заданной температуре в течение времени, достаточного для завершения процесса (от 10 мин. до десятков часов в зависимости от температуры и ММ).

Поляризационно-микроскопические исследования выполнены с помощью универсального микроскопа МБИ-6, оснащенного нагревательным столиком. Интенсивность деполяризованного света в зависимости от температуры (термооптические кривые) регистрировали по описанной методике [6]. Скорость нагреваний – 4 град/мин. Полученные микрофотографии сферолитовых структур в основном подобны уже известным [3, 7] и здесь не приводятся.

Прежними исследованиями выяснено [3], что каждая кристаллическая модификация ПЭА-2000 характеризуется собственными наборами рефлексов в рентгенодифрактограммах и полос кристалличности в ИК-спектрах (таблица). Если предположить, что упаковка цепей ПЭА в каждой кристаллической форме не зависит от ММ, то можно ожидать, что эти наборы сохранятся и для изучаемых ПЭА.

Мы провели исследование всех образцов, закристаллизованных из расплава при 41°, параллельно методами ИК-спектроскопии и рентгенографии. При этом выяснили, что положения рефлексов в дифрактограммах действительно совпадают с теми, которые наблюдали для ПЭА-2000.

Однако из рентгеновских данных (рис. 1) видно, что ПЭА-600, 970, 1500 закристаллизованы при указанной температуре, как и ПЭА-2000, в  $\alpha$ -форме, поскольку на рентгенограмме отсутствует пик  $2\theta=20,5^\circ$ , присущий  $\beta$ -форме. В ИК-спектрах этих образцов наблюдаются полосы кристалличности  $\alpha$ -формы – 985, 903, 793  $\text{см}^{-1}$  соответственно (рис. 2). В тоже время в дифрактограммах ПЭА-2500 и 3500 наблюдаются три рефлекса, характерные для  $\beta$ -формы, и ИК-спектры этих образцов имеют уже другой, по сравнению с ПЭА меньших ММ, набор полос кристалличности, в частности полосы  $\beta$ -формы 862 и 842  $\text{см}^{-1}$ . В спектре одной модификации иногда наблюдаются очень слабые полосы примеси другой модификации, которые могут быть обусловлены некоторой полидисперсностью образцов ПЭА [5].

Спектральное исследование, аналогичное проведенному для ПЭА различных ММ, закристаллизованных при  $41^\circ$ , выполнено также для образцов, кристаллизовавшихся из расплава при  $10$  и  $27^\circ$  – температурах, характерных для образования определенных форм ПЭА-2000. Выявленный при этом фазовый состав в сочетании с данными о низкотемпературной кристаллизации и с результатами изучения стеклования и плавления методами ДТА и поляризационной микроскопии позволил построить своеобразную «диаграмму состояний» ПЭА (рис. 3). Для уточнения границ полей кристаллизации были исследованы дополнительно несколько образцов,

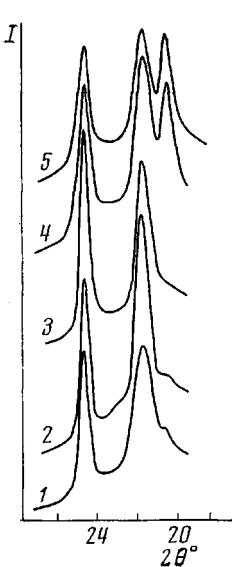


Рис. 1

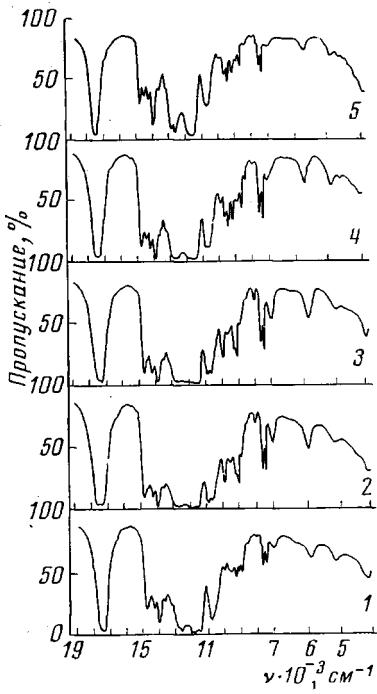


Рис. 2

Рис. 1. Рентгенидифрактограммы образцов ПЭА, закристаллизованных из расплава при  $41^\circ$  с ММ = 600 (1), 970 (2), 1500 (3); 2500 (4) и 3500 (5)

Рис. 2. ИК-спектры тех же образцов, что и на рис. 1

закристаллизованных при температурах иных, нежели названные. Соответствующие точки также отмечены на рисунке.

Диаграмма показывает, что температурные пределы образования той или иной модификации существенно изменяются в зависимости от ММ. Действительно, если для ПЭА-300  $\beta$ -форма не образуется при кристаллизации ни при одной из исследованных температур, то для ПЭА-3500 образование ее наблюдается в обширном температурном интервале. По мере роста ММ верхняя граница кристаллизации  $\beta$ -формы сближается с кривой плавления ПЭА. По-видимому, при ММ выше 4000 из расплава кристаллизуется практически только одна  $\beta$ -модификация.

Из рис. 3 можно видеть, что имеется широкая область совместного существования обеих кристаллических форм. Как было показано [3], различия в упаковке макромолекул обусловлены различием конформаций гликольных фрагментов. Небольшая разница в энергиях обеих форм предопределяет возможность сосуществования их кристаллитов в значительном диапазоне ММ и температур.

Ход плавления ПЭА различных ММ должен определяться конкретными температурными условиями образования кристаллов, задающими как внутреннюю их геометрию, так и степень дефектности. Последняя зависит, естественно, также от молекулярно-весовых характеристик образца. При одних и тех же температурах могут плавиться более совершенные кристаллиты низкотемпературной и менее совершенные высокотемпературной модификаций. Это затрудняет суждение о фазовом составе по данным термического анализа [8].

На рис. 4 приводятся некоторые из полученных нами ДТА-кривых для образцов ПЭА, кристаллизованных из расплава при достаточно долгом выдерживании их при 10, 27 или 41°. В ходе охлаждения образцов перед началом ДТА имеет место нередко и дополнительная кристаллизация. Об этом можно судить, например, по кривым для ПЭА-300: некоторые из эндотермических пиков приходятся на

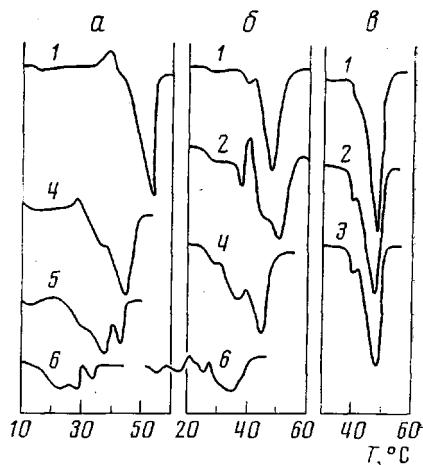
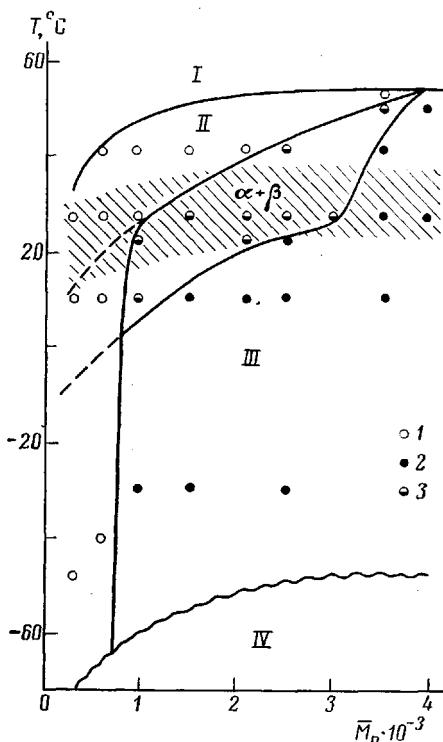


Рис. 3. Изобарическая диаграмма состояний ПЭА в зависимости от ММ: 1 —  $\alpha$ -форма, 2 —  $\beta$ -форма, 3 —  $\alpha+\beta$ . Заштрихована область формирования сферолитов кольцевой морфологии; пунктир — ориентировочные границы области, в которой наблюдается частичный переход  $\alpha \rightarrow \beta$  для образцов, полученных при низкотемпературной кристаллизации: I — расплав, II —  $\alpha$ -форма, III —  $\beta$ -модификация, IV — стекло

Рис. 4. ДТА-кривые ПЭА, закристаллизованного из расплава в условиях термостатирования при 10 (а), 27 (б) и 41° (в); ММ=4000 (1), 2500 (2), 1500 (3), 970 (4), 600 (5) и 300 (6)

температуры ниже тех, при которых происходило термостатирование (рис. 4, б). Впрочем и сама кристаллизация в режиме термостатирования отнюдь не является (из-за выделения теплоты кристаллизации) изотермической и соответствующей заданной температуре [9]\*. Нетрудно видеть, что форма ДТА-кривых зависит как от температуры, так и от ММ; она отражает определенным образом особенности кристаллизации, с одной стороны, и рекристаллизационные процессы — с другой [8].

\* В связи с этим следует подчеркнуть, что и на рис. 3 по оси ординат отложены номинальные температуры переохлажденного расплава, но не истинные, трудно определимые температуры, которые имели растущие в нем кристаллы.

Известным своеобразием термического режима отличаются эксперименты с аморфизованными (закаленными) образцами, кристаллизация и плавление которых обусловлены лишь скоростью нагревания в процессе ДТА. Кривые, полученные для ПЭА различных ММ, в общем однотипны (рис. 5). На них наблюдаются: обычный скачок в области стеклования, два экзотермических пика (большой и малый) и эндотермический пик

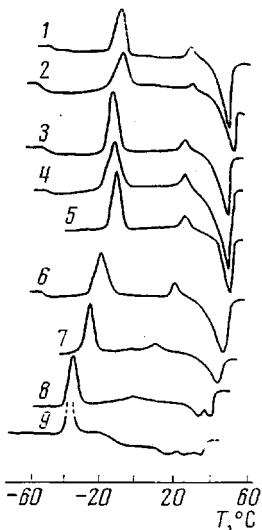


Рис. 5

Рис. 5. ДТА-кривые аморфизованных образцов ПЭА с  $MM=4000$  (1), 3500 (2), 300 (3), 2500 (4), 2100 (5), 1500 (6), 970 (7), 600 (8) и 300 (9)

Рис. 6. Зависимость  $\alpha$ - (1) и  $\beta$ -форм (2) от температуры для низкомолекулярного ПЭА, кристаллизующегося из закаленного состояния в  $\alpha$ -форме (схема) ( $m$  — произвольные единицы)

Рис. 7. Зависимость температуры плавления образцов ПЭА от ММ по данным термооптических исследований. Кристаллизация из расплава проводилась при 27 (1), 41 (2) и  $10^\circ$  (3)

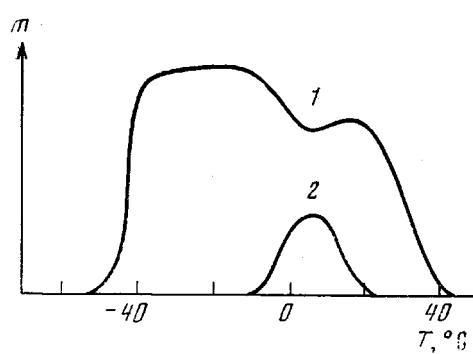


Рис. 6

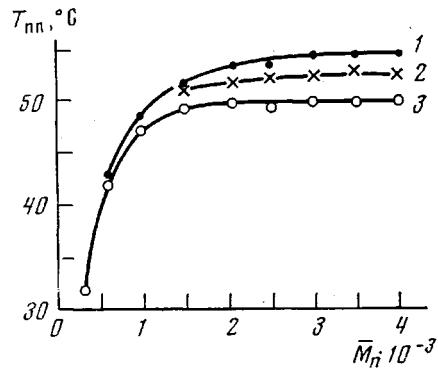


Рис. 7

(при меньших ММ — мультиплет) плавления. Появление малого экзотермического пика перед плавлением объясняется особенностями термокинетики низкотемпературной кристаллизации, которой соответствует большой экзотермический пик [10].

Характерно, что все пики закономерно смещаются в сторону низких температур по мере уменьшения ММ, начиная с 1500. Происходящее при этом уменьшение величины пика плавления указывает на понижение степени кристалличности, что может быть объяснено увеличением в макромолекулах относительного числа концевых групп, которые должны рассматриваться как дефекты в полимерном кристалле.

Для ПЭА наименьших ММ выявляется новая особенность: в области плавления наблюдаются множественные пики. Необходимо специально отметить, что форма этих кривых строго воспроизводима, т. е. не вызвана случайностью. Не исключено, что в случае ПЭА-300 и 600, ММ которых уже соизмерима с ММ мономера, мы имеем дело со смесью небольшого

числа индивидуальных гомологов, которые могут образовывать самостоятельные фазы и эвтектики. Это может явиться причиной усложнения рассматриваемых кривых.

С целью изучения полиморфных переходов в образцах ПЭА, полученных низкотемпературной кристаллизацией, использовали метод регистрации ИК-спектров в обогреваемой кювете. Проведенные наблюдения свидетельствуют о том, что с повышением температуры выше определенных ее значений происходит (как и для образцов, закристаллизованных при термостатировании) ранее описанный необратимый переход  $\beta$ -формы в  $\alpha$ -форму [3, 11].

Однако поведение ПЭА с наименьшими ММ (300 и 600) оказалось неожиданным. Низкотемпературная кристаллизация их при нагревании закаленного стекла становится заметной около  $-45^\circ$ . При этом появляются полосы кристалличности 985, 902, 793  $\text{см}^{-1}$  одной лишь  $\alpha$ -формы. Выдерживание образцов в течение 1 часа при этой температуре приводит к завершению кристаллизации, о чем можно судить по прекращению роста интенсивности упомянутых полос (образцы всех других ММ в аналогичных условиях кристаллизуются в  $\beta$ -форме).

Нагревание закристаллизованных при низких температурах ПЭА-300 и 600 до  $-5^\circ$  приводит к появлению и затем заметному увеличению интенсивности полос  $\beta$ -формы, например 862  $\text{см}^{-1}$ , наряду с некоторой убылью интенсивности полос  $\alpha$ -формы. При  $20^\circ$  появившаяся  $\beta$ -форма исчезает и в спектре вплоть до плавления сохраняются только полосы кристалличности  $\alpha$ -формы. Качественная схема изменения содержания кристаллических фаз в этих образцах ПЭА приведена на рис. 6. Можно предполагать, что около  $-5^\circ$  весьма несовершенные кристаллы  $\alpha$ -модификации начинают плавиться и происходит рекристаллизация с образованием  $\beta$ -модификации, но область устойчивости этой модификации для ПЭА-300 и 600 невелика, и при повышении температуры новообразованные кристаллы плавятся, частично переходя вновь в  $\alpha$ -форму, представленную на этот раз кристаллитами большей степени совершенства, нежели исходные. Плавление их завершается  $\sim 40^\circ$ .

Различия в свободной энергии, вызванные неодинаковой степенью совершенства (дефектностью) кристаллитов, могут намного превзойти различия, обусловленные принадлежностью к разным модификациям. Именно поэтому, как мы видим, менее совершенные кристаллы модификации, имеющей более высокую температуру термодинамически равновесного плавления ( $\alpha$ ), плавятся ниже, чем кристаллы модификации с более низкой равновесной температурой ( $\beta$ ), однако закристаллизовавшиеся с большей степенью совершенства. Подобное обстоятельство известно под названием инверсии термодинамической стабильности и наблюдалось для полибутилена-1 [12], а также, по-видимому, для полиуретана на основе ди- $n$ -бутиленгликоля и гексаметилендиизоцианата [13]. То, что температура плавления зависит как от природы модификации, так и от совершенства структуры, находящего свое выражение в размерах кристаллических областей внутри данной фазы, было показано недавно также при изучении ПВДФ [14].

Все отмеченные переходы в ПЭА происходят без изменения морфологической структуры, которая задается исключительно условиями первоначальной кристаллизации. Наблюдения, проведенные с помощью поляризационного микроскопа, показали, что ранее описанное разделение температурного интервала кристаллизации ПЭА по типам сферолитных структур (3) сохраняется для всех ММ (лишь с некоторым сдвигом значений температур в сторону понижения для полимеров меньших ММ (рис. 3)) и, видимо, прямо не связано с фазовым состоянием кристаллитов. Таким образом, наблюдается независимость упаковки цепей в кристаллите, с одной стороны, и организации кристаллитов в сферолите — с другой.

В свете сказанного может быть внесена ясность в вопрос о фазовой

структуре кольцевых сферолитов. Механизм их роста обсуждался в связи с исследованием ПЭА-2000 [15]: в сферолите чередуются слои с более низкой и более высокой фактической температурой образования. Этим температурам в случае ПЭА указанной ММ отвечают  $\beta$ - и  $\alpha$ -модификации, однако, как следует из существа рассматриваемого механизма, такое различие модификаций в чередующихся слоях отнюдь не является необходимым. В самом деле, результаты настоящего исследования показывают, что при меньших ММ получаются кольцевые сферолиты, сформированные из одной лишь  $\alpha$ -модификации, а при больших — из  $\beta$ -модификации.

Область формирования кольцевых сферолитов на рис. 3 заштрихована. Она может быть продолжена на том же уровне в сторону более высоких ММ. В самом деле, даже в ПЭА-9900 такие сферолиты возникали практически в тех же температурных пределах [7]. Из рис. 3 видно, что пределы эти и температурный интервал существования двух фаз почти совпадают для ПЭА средних ММ, чем и объясняется результат для ПЭА-2000, имеющий, как теперь ясно, лишь частное значение. Отметим, что на приведенной диаграмме (рис. 3) в области, выше заштрихованной, вплоть до линии плавления ПЭА кристаллизуется в виде «игольчатых» сферолитов, а ниже заштрихованной — в виде радиальных.

С помощью поляризационного микроскопа представилось возможным не только наблюдать морфологию кристаллических образований, но и оценивать скорость сферолитного роста. Оказалось, что при соответственных температурах — с понижением ММ скорость эта убывает. Полученные термооптические кривые позволяют определить точку исчезновения последних кристаллов, принимаемую обычно за температуру плавления (рис. 7). Рассматриваемая величина возрастает с ММ, но при  $MM > 2000$  становится почти неизменной. Значение температуры плавления зависит от температуры, при которой проводилась кристаллизация образца, как это вообще свойственно полимерным кристаллам. Кажется, тем не менее, на первый взгляд, удивительным, что температура плавления кристаллов, полученных при  $27^\circ$ , выше, чем полученных при  $41^\circ$ . Это объясняется, однако, тем фактом, что в ходе плавления образцов, кристаллизовавшихся при  $27^\circ$ , происходит интенсивная рекристаллизация. Судя по термооптическим кривым, характеризующимся подобно приведенным для ПЭА-2000 [6], S-образным ходом, этот процесс имеет наибольшую скорость за  $8-12^\circ$  до завершения плавления. Так что при температуре плавления последними исчезают кристаллы, не первоначально возникшие, а образовавшиеся в результате рекристаллизации. На рис. 3 кривая плавления отвечает наивысшим из полученных значений  $T_{\text{пл}}$ .

Институт органической и физической  
химии им. А. Е. Арбузова АН СССР  
Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
24 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Fuller, C. J. Fiosh, J. Phys. Chem., 43, 323, 1939.
2. A. Turner-Jones, C. W. Bunn, Acta crystallogr., 15, 105, 1962.
3. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Л. И. Маклаков, Н. П. Аношина, И. О. Муртазина, В. И. Коваленко, Высокомолек. соед., А9, 1672, 1967.
4. P. Schuster, Thermochim. Acta, 3, 487, 1972.
5. В. С. Минкин, А. А. Мухутдинов, В. Н. Ястребов, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., Б16, 162, 1974.
6. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Высокомолек. соед., А10, 1468, 1968.
7. M. Takayanagi, T. Yamashita, J. Polymer Sci., 22, 552, 1956.
8. B. Ya. Teitel'baum, J. Therm. Anal., 8, 511, 1975.
9. Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., Б16, 763, 1974.
10. Б. Я. Тейтельбаум, Докл. АН СССР, 222, 1115, 1975.
11. Б. Я. Тейтельбаум, В. И. Коваленко, Н. А. Палихов, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, Киев, 1971, № 9, стр. 55.
12. Ф. Дануссо, Успехи химии, 39, 304, 1970.
13. В. Н. Ватулев, С. В. Лаптий, Высокомолек. соед., Б13, 475, 1971.
14. Г. М. Бартенев, А. А. Ремизова, И. В. Кулешов, М. А. Мартынов, Т. Н. Сарминская, Высокомолек. соед., А17, 2063, 1975.
15. Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Высокомолек. соед., Б12, 3, 1970.