

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ФОРМАЛЬДЕГИДА С 1,3-ДИОКСОЛАНОМ

Бассель О. А., Саламатина О. Б., Азриэль А. Е.,
Кедрина Н. Ф., Вольфсон С. А.

Методом ДСК изучены сополимеры формальдегида, обогащенные 1,3-диоксоланом по сравнению с традиционно применяемыми, в широком диапазоне ММ. Установлена взаимосвязь композиционного состава и морфологии сополимеров. Обнаружено явление двухстадийного плавления сополимеров, закристаллизованных из расплава. Характер плавления остается неизменным при удалении отдельных фракций сополимера. Высказано предположение, что наблюдаемое явление обусловлено двухступенчатым механизмом кристаллизации не регулярных по составу макромолекул сополимеров мономерного формальдегида с 1,3-диоксоланом.

В последние годы резко возрос интерес к высоко- и сверхвысокомолекулярным полимерам благодаря открытию их уникальных свойств и развитию новых способов формования изделий из этих материалов.

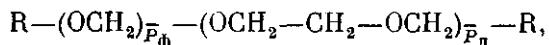
Однако для ряда полимеров, в частности сополимеров ацетального строения, получение высокомолекулярных образцов представляет определенные трудности из-за сильного влияния реакций передачи цепи на примеси к сомономерам и растворителю [1].

В работе [2] был предложен способ синтеза сополимеров мономерного формальдегида (Φ) с 1,3-диоксоланом (Δ) в присутствии фторированных сульфокислот в качестве катализатора, позволяющий без изменения прочих условий получить термостабильные сополимеры с содержанием Δ до 10 мол. % и $M=6 \cdot 10^6$ [2].

Настоящая работа посвящена исследованию морфологических особенностей кристаллической структуры пленок из этих сополимеров в широком диапазоне ММ методом динамической калориметрии.

Структура сополимеров Φ с Δ (СФД) практически не изучена, в то время как сополимерам циклического тримера Φ — триоксана с Δ (СТД) удалено большое внимание [3—9]. Одной из причин этого является идентичность химической структуры звеньев сополимеров Φ и триоксана с Δ . Однако условия синтеза СФД и СТД значительно различаются [1]. Это может приводить к различиям в структуре и свойствах сополимеров; например, при одинаковом составе температура плавления СФД на 6—7° выше, чем СТД [1].

Композиционный состав ацетальных сополимеров с малым содержанием Δ (1—2 мол. %) изучен методом пиролитической хроматографии в работе [3]. Химическое строение их может быть представлено следующей формулой:



где \bar{P}_Φ и \bar{P}_Δ — степень полимеризации блоков Φ и Δ соответственно. У всех изученных сополимеров \bar{P}_Δ находится в пределах 1,5—3.

Расчет, проведенный по данным о композиционном составе фракций СФД в предположении наиболее вероятного распределения по степени полимеризации макромолекул и блоков, показал, что найденным величинам \bar{P}_Δ соответствует нахождение от 80 до 50% Δ в виде единичных звеньев.

Таблица 1

Микроструктура СФД

СФД	$[\eta]_{In}$, дл/г	$\bar{M}_{\eta} \cdot 10^{-5}$	Содержание D , мол. %	Степень полимеризации блоков	
				\bar{P}_d	\bar{P}_f
1	0,5	0,4	1,2	2	170
2	0,8	0,8	6,8	3	40
3	1,4	2,0	6,7	1,5	25
4	2,2	4,0	6,0	2	30
5	3,0	6,3	7,4	3	30

Доля D в блоках большей степени полимеризации убывает по экспоненциальному закону.

Величина \bar{P}_f изменяется от 100 до 400. Известно, что ПОМ при кристаллизации из расплава образует складчатые ламелярные кристаллы, размер складки которых в зависимости от условий кристаллизации составляет величину 150–600 Å [10, 11]. Нижний предел 150 Å приблизительно соответствует полиоксиметиленовой последовательности из 90 мономерных единиц. Следовательно, введение малой доли звеньев D в цепь ПОМ не должно существенно влиять на процесс кристаллизации. Кристаллическая структура таких сополимеров и гомополимеров должна быть практически одинакова по морфологии. Действительно, подобные сополимеры по физико-химическим и механическим свойствам достаточно близки к гомополимеру.

Исследование пленок СФД с содержанием $D < 10$ мол. % и относительно невысокой ММ дилатометрическим методом показало, что повышение содержания D в сополимере сопровождается как аморфизацией полимера, так и изменением структуры аморфной фазы. Вместе с тем в интервале концентраций до 10 мол. % структура элементарной ячейки кристаллической фазы, по рентгеновским данным, остается неизменной и соответствует ячейке гексагонального ПОМ с ничтожным отклонением размеров по осям [4, 5].

Калориметрическим методом (ДСК) показано, что термограммы плавления СФД при любом содержании D имеют один эндотермический пик [6–8]. Для СФД характерно падение температуры плавления, удельной теплоты плавления, степени кристалличности с ростом содержания D . Это обусловлено образованием дефектных кристаллов, включающих в кристаллическую решетку помимо формальдегидных и диоксолановые звенья [5, 9]. Наличие метастабильных дефектных кристаллов не позволяет провести количественное описание кристаллизации СФД.

Описание метода синтеза СФД приведено в работе [2]. Процесс осуществляют при 40° при непрерывной подаче газообразного Φ в раствор, содержащий катализатор и D , последний в концентрации ниже предельной. СФД 1 и 2 получены в присутствии катализатора $BF_3O(C_4H_9)_2$, СФД 3–5 – в присутствии фторированных сульфокислот (табл. 1).

Измерения вязкости проводили при 150° в растворе в ДМФА при концентрации 0,3 г/дл, определяли логарифмическое число вязкости. ММ рассчитывали по уравнению Марка – Куна – Хаувинка для ПОМ [12].

Композиционный состав сополимеров определяли методом пиролитической хроматографии [3].

Пленки толщиной 0,025–0,035 мм получали прессованием смеси порошкообразного СФД с 0,5 вес. % антиоксиданта НГ-2246 и 0,5 вес. % дициандиамида в формах с электробогревом на лабораторном прессе при давлении 15 МПа. Плотность пленок определяли методом флотационного титрования в смесях четыреххлористого углерода с этиловым спиртом; точность измерения ±0,002 г/см³.

Термограммы плавления СФД сняты на сканирующем калориметре фирмы «DSC Poni» модель 910 при скорости нагревания 20 град/мин. Температуру плавления определяли по положению максимума кривых плавления; точность измерения ±0,5°.

Рентгеновские измерения проводили на приборе «Дрон-3», применяли CuK_{α} -излучение; использовали никелевый фильтр и дискриминацию в аналитическом канале. На дифрактограмме наблюдали один сильный рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию 100 гексагональной фазы. Параметр кристаллической ячейки a определяли по положению максимума пика 100. Точность определения ±0,005 Å.

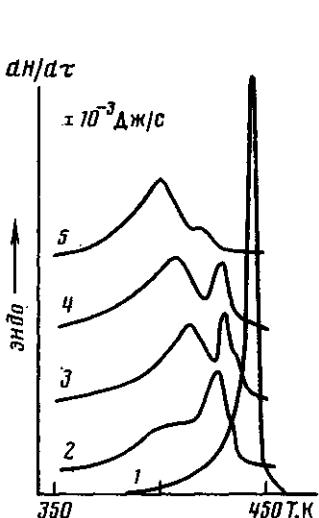


Рис. 1

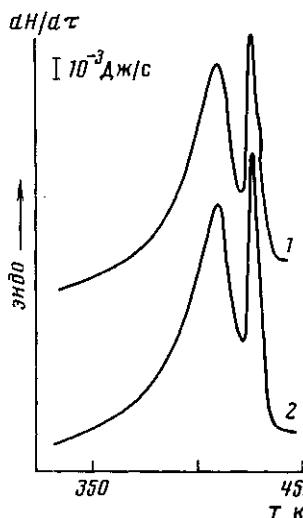


Рис. 2

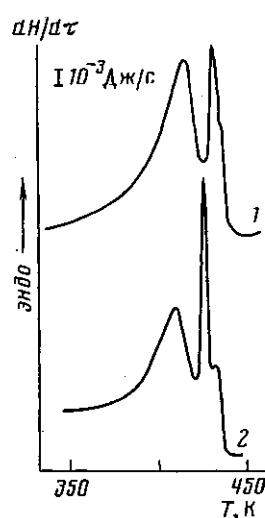


Рис. 3

Рис. 1. Термограммы плавления пленок СФД. Цифры у кривых – обозначения образцов

Рис. 2. Термограммы плавления СФД 3, закристаллизованного при скорости охлаждения расплава 6 град/мин в виде пленки (1) и 2 град/мин в ячейке калориметра (2)

Рис. 3. Термограммы плавления СФД 3 при скорости нагревания 20 (1) и 2 град/мин (2)

Степень кристалличности определяли несколькими методами: по рентгеновским данным, как соотношение площади пика ко всей площади спектра на основании данных о плотности по методу, приведенному в работе [4]; по калориметрическим данным, как отношение удельной теплоты плавления образца к удельной теплоте плавления полностью кристаллического ПОМ, принятой равной 315 Дж/г [13]. Удельную теплоту плавления образца рассчитывали по площади термограмм.

В табл. 1 приведены данные о ММ и композиционном составе изученных СФД. Видно, что степень полимеризации блока Д имеет близкие значения независимо от содержания Д и ММ сополимеров. Длина оксиметиленовых блоков зависит от содержания Д и при содержании Д 6–7 мол. % оказывается значительно меньше размера складки кристаллов гомополимера, что исключает возможность образования кристаллов, подобных по морфологии гомополимеру.

Все образцы СФД изучены рентгенографическим методом. Их спектры соответствуют структуре гексагонального ПОМ. Величина параметра a кристаллической ячейки СФД 1, равная 4,479 Å, практически соответствует таковой у гомополимера (4,476 Å по данным работы [14]). Увеличение содержания Д приводит к увеличению a , т. е. к увеличению объема кристаллической ячейки. При содержании Д 6,8 мол. % (СФД 2) $a = -4,514$ Å. Эти данные свидетельствуют о том, что молекулы Д входят в кристаллическую решетку ПОМ и возмущают ее. Увеличение ММ при постоянном содержании Д сопровождается дальнейшим ростом значения a ; у СФД-5 $a = 4,546$ Å. По сравнению с СТД наблюдали большую разупорядоченность кристаллической структуры при увеличении доли Д в продукте [5].

На рис. 1 представлены термограммы плавления пленок СФД 1–СФД 5. Следует отметить, что идентичные термограммы плавления получены и при кристаллизации СФД из расплава при охлаждении непосредственно в ячейке калориметра. Термограмма СФД 1 с малым содержанием Д имеет единичный узкий пик с максимумом при 444 K. Форма термограммы плавления сходна с таковой у гомополимера ПОМ.

Как следует из приведенных на рис. 1 данных, термограммы плавления СФД 2–СФД 5, с высоким содержанием Д, смешены в область более низких температур и обнаруживают более широкий интервал плавления

Таблица 2

Температура плавления и степень кристалличности СФД

СФД	$T_{\text{пл1}}$, К	$T_{\text{пл2}}$, К	d , кг/м ³	Степень кристалличности *, %
1	—	444	1,417	72/48/60
2	410	428	1,380	59/40/45
3	414	430	1,373	56/36/40
4	408	429	1,370	57/34/38
5	402	420	1,366	60/37/37

* Первая величина получена рентгеновским методом, вторая — по плотности, третья — калориметрическим методом.

по сравнению с СФД 1. Одновременно происходит снижение степени кристалличности, фиксируемое всеми используемыми методами (табл. 2).

Изменение ММ практически не оказывает влияния на температуру плавления и степень кристалличности СФД, однако имеется небольшое различие в форме термограмм плавления.

Специфической особенностью этих сополимеров оказался двухстадийный характер плавления, выражавшийся в появлении двух пиков на термограмме плавления. Известно, что вид термограммы плавления может быть связан как с особенностями кристаллической структуры полимера, обусловленными его химическим строением, так и с условиями кристаллизации и плавления образцов. Существенную роль при плавлении кристаллических полимеров играют процессы реорганизации и (или) рекристаллизации, а также перегрев образцов. Эти явления могут приводить к многостадийному плавлению полимеров [15].

Для выяснения влияния условий кристаллизации и плавления на характер плавления СФД провели сравнение термограмм, полученных при различных скоростях охлаждения и нагревания и отжиге образцов. Далее приведены результаты исследования пленок СФД 3, которые иллюстрируют поведение всех изученных СФД с повышенным содержанием Д.

Пленка СФД, полученная обычным методом — охлаждением расплава под давлением со скоростью 6 град/мин, была подвергнута плавлению при стандартной скорости нагревания 20 град/мин, охлаждена в ячейке калориметра со скоростью 2 град/мин и вновь расплавлена при первоначальной скорости нагревания (рис. 2, кривые 1 и 2). Как следует из данных рис. 2, при снижении скорости охлаждения расплава наблюдается лишь более четкое разделение пиков и некоторое сужение высокотемпературного пика. Таким образом, изменение условий кристаллизации практически не приводит к изменению двухстадийного характера плавления СФД.

На рис. 3 представлены термограммы плавления СФД 3 при различных скоростях нагревания. При снижении скорости нагревания также наблюдается более четкое разделение пиков, кроме того, происходит смещение температуры плавления на несколько градусов в сторону низких температур. Эти данные свидетельствуют о незначительном влиянии перегрева при стандартной скорости нагревания 20 град/мин. Следовательно, вид термограмм плавления не связан с явлением перегрева.

Отжиг сополимеров проводили в течение 1 ч при различных температурах, перекрывающих область низкотемпературного пика термограмм (рис. 4). Отжиг при 393 и 408 К приводит к разделению этого пика на два, что свидетельствует о совершенствовании кристаллических структур, температура плавления которых близка к температуре отжига. Высокотемпературный пик при этом изменений не претерпевает. Отжиг при температуре, соответствующей минимуму на термограмме плавления — 423 К, приводит только к более четкому разделению и сужению исходных пиков, причем максимумы пиков смещены в область высоких температур. Таким образом, изменение формы кривых плавления при отжиге свидетельствует о некотором совершенствовании кристаллической структуры, т. е. о наличии процессов реорганизации и (или) рекристаллизации, однако роль их

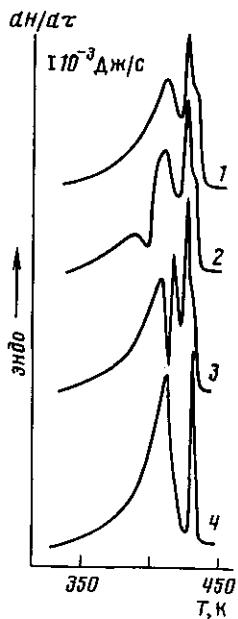


Рис. 4

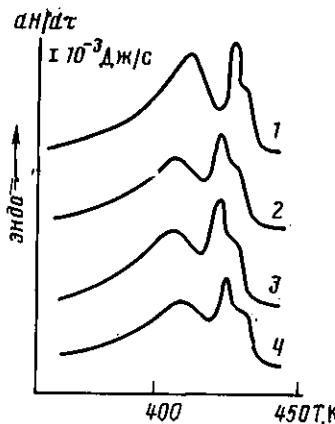


Рис. 5

Рис. 4. Термограммы плавления исходного пленочного образца СФД 3 (1) и образцов после отжига в течение 1 ч при 393 (2), 408 (3) и 423 К (4)

Рис. 5. Термограммы плавления исходного пленочного образца СФД 3 (1) и образцов после частичного растворения в течение 10 (2), 20 (3) и 120 мин (4) в ДМФА при 403 К и кристаллизации из расплава в ячейке калориметра. Потеря веса в результате растворения 12,7 (2); 28,7 (3) и 82 вес. % (4)

невелика. Следует отметить, что отжиг не приводит к существенному увеличению площади высокотемпературного пика за счет низкотемпературного, т. е. к образованию относительно совершенной и однородной структуры из менее совершенной. Следовательно, процессы реорганизации и(или) рекристаллизации не ответственны за двухстадийный характер плавления.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что специфика плавления СФД с повышенным содержанием Д связана не с кинетическими факторами кристаллизации и плавления, а с особенностями структуры макромолекул СФД. Термограммы плавления этих сополимеров указывают на наличие структур двух типов и по виду напоминают термограммы плавления смеси кристаллических полимеров [16]. Можно было бы предположить наличие примеси ПОМ в СФД. Однако изученные образцы СФД обладали высокой термической стабильностью (98–99 вес. %), что исключает присутствие примеси термически нестабильного ПОМ.

Бимодальное или полимодальное распределение кристаллических образований по степени совершенства при кристаллизации сополимеров обычно бывает обусловлено фракционированием макромолекул в процессе кристаллизации по композиционному составу и(или) ММ. Последнее характерно и для гомополимеров с широким ММР [17]. Однако в случае СФД нельзя исключить вероятность нерегулярного строения цепи макромолекул. При этом возможно выделение и избирательная кристаллизация наиболее близких по составу фрагментов макромолекул.

Для выявления природы бимодального распределения кристаллов были сравнены термограммы плавления СФД, закристаллизованных из расплава после удаления фракций сополимеров путем растворения. В первом случае можно было ожидать исчезновения бимодальности из-за различной растворимости неоднородных по строению макромолекул, во втором вид термограмм должен оставаться неизменным.

Растворение пленок СФД 3 после предварительного отжига при 423 К проводили в ДМФА при 403 К в течение различного времени. После частичного растворения образец помещали в диэтиловый эфир на 1 сут, после чего промывали и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Образец плавили и кристаллизовали из расплава непосредственно в ячейке калориметра. На рис. 5 приведены соответствующие термограммы плавления. Как следует из приведенных данных, вид термограмм и положение пиков остается практически неизменным при растворении от 12 до 82 вес.% СФД.

Таким образом, совокупность приведенных данных позволяет сделать вывод о том, что относительно небольшое увеличение содержания Д в СФД приводит к образованию кристаллической структуры со специфическим бимодальным распределением кристаллов по степени совершенства, обусловленным двухступенчатым механизмом кристаллизации нерегулярных по составу макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М., 1968. 279 с.
2. Ениколопов Н. С., Кедрина Н. Ф., Бассель О. А., Куняныц И. Л., Герман Л. С., Стерлин С. Р., Черстков В. Ф., Паздерский Ю. А., Гида В. М., Бельферман А. Л. А. с. 1188182 СССР // Б. И. 1985. № 40. С. 83.
3. Минин В. А., Берлин Ал. Ал., Варшавская А. И., Ковтун Т. С., Кармилова Л. В., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. 1972. Т. 14. № 1. С. 9.
4. Wilski H. // Makromolek. Chem. 1974. B. 150. S. 209.
5. Holdsworth P. J., Fischer E. W. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. № 9. S. 2635.
6. Inoe M. // J. Appl. Polymer Sci. 1964. V. 8. № 5. P. 2225.
7. Garber C. A., Geil P. H. // Makromolek. Chem. 1968. B. 113. S. 236.
8. Dröscher M., Hertwig K., Rodriguez B., Wegner G. // Makromolek. Chem. 1976. B. 177. № 9. S. 2793.
9. Dröscher M., Hertwig K., Reiman H., Wegner G. // Makromolek. Chem. 1976. B. 177. № 6. S. 2793.
10. Hammer C. F., Koch T. A., Whitney J. F. // J. Appl. Polymer Sci. 1959. V. 1. № 2. P. 169.
11. Blais Y. B. P., Manley R. St. J. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1967. V. 1. № 3. P. 525.
12. Бельговский И. М., Ениколопян Н. С., Сахоненко Л. С. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 8. С. 1197.
13. Iguchi M. // Makromolek. Chem. 1976. B. 177. № 2. S. 549.
14. Carazzolo G. A. // J. Polymer Sci. 1963. V. 1. № 5. P. 1573.
15. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Плавление кристаллов. Т. 3. М., 1984. С. 182.
16. Newer Methods of Polymer Characterization/Ed. by Ko B. N. Y.; L., 1964. P. 347.
17. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Зарождение, рост и отжиг кристаллов. Т. 2. М., 1979. С. 128.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27.VIII.1987

FEATURES OF THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF COPOLYMERS OF FORMALDEHYDE WITH 1,3-DIOXOLANE

Bassel' O. A., Salamatina O. B., Azriel' A. Ye., Kedrina N. F.,
Vol'fson S. A.

Summary

Copolymers of formaldehyde enriched with 1,3-dioxolane comparing with usually used ones have been studied by DSC method in the wide MM range. The correlation between composition and morphology has been found. The phenomenon of two-stage melting of copolymers crystallized from the melt has been observed. The melting character does not change after removing of some fractions of the copolymer. This phenomenon is assumed to be related with the two-stage mechanism of crystallization of copolymers of monomer formaldehyde with 1,3-dioxolane of the irregular composition.