

УДК 541.64:536.656

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИГЛИКОЛИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ БЛОЧНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ МОНОХЛОРАЦЕТАТА НАТРИЯ РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

© 2001 г. В. И. Селихова, Д. К. Поляков, М. А. Щербина, Ю. А. Зубов, В. С. Щирец

Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 12.10.2000 г.  
Принята в печать 29.01.2001 г.

Приготовлены образцыmonoхлорацетата натрия в крупно- и мелкокристаллической формах, с помощью рентгенографического анализа исследована их структура, установлено наличие двух различных кристаллографических модификаций. Методом ДСК изучены процессы плавления и отжига полигликолидов, полученных путем блочной поликонденсации обеих форм monoхлорацетата натрия. Показано, что поликонденсаты, синтезированные из крупнокристаллического monoхлорацетата натрия, имеют более высокие температуры и теплоты плавления и по теплофизическим характеристикам близки к полигликолиду, полученному полимеризацией расплава гликолида.

Одним из перспективных путей получения биоразлагаемых алифатических полиэфиров является поликонденсация monoхлорацетата натрия (**МХАН**). Процесс инициируется термически (130–190°C), протекает, по-видимому, в твердой фазе, характеризуясь высоким активационным барьером (~170 кДж/моль) [1], и приводит к образованию полимера, по структуре близкого к соответствующему полимеризационному аналогу [2]. Обращает на себя внимание тот факт, что оптимальная температура поликонденсации по нашим (145°C) [1] и литературным (180°C) [3] данным существенно различна, что, несомненно, должно отражаться на структурных и теплофизических характеристиках полученного полигликолида (**ПГ**).

Ранее мы отмечали [1], что кристаллические примеси, обычно присутствующие в МХАН (хлористый натрий, гликоловокислый натрий и т.д.), практически не влияют на процесс поликонденсации, следовательно, различие в свойствах ПГ должно быть обусловлено другими причинами, в частности, возможно, структурными особенностями исходного МХАН.

E-mail: chvalun@cc.nifhi.ac.ru (Чвалун Сергей Николаевич).

Недавно предпринята попытка рентгенографического исследования кристаллической структуры МХАН [4]. Элементарная ячейка, рассчитанная из порошковых дифрактограмм, имела параметры  $a = 7.12 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.36 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.82 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.44^\circ$ .

С целью изучения возможной взаимосвязи между структурными особенностями исходного МХАН и полученного из него полимера нами были опробованы разные способы кристаллизации этой соли, проведен рентгенографический анализ образующихся кристаллических структур и исследован теплофизическое поведение полигликолидов, синтезированных из образцов МХАН различной кристаллической структуры.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Найдено, что наиболее существенные структурные различия в МХАН наблюдаются при разных режимах кристаллизации промышленной соли [1] из раствора в этиловом спирте. Обычная быстрая кристаллизация из пересыщенного раствора дает мелкокристаллические образцы со средним размером кристаллических агрегатов ~0.1 мм, причем отдельные палочкообразные кри-

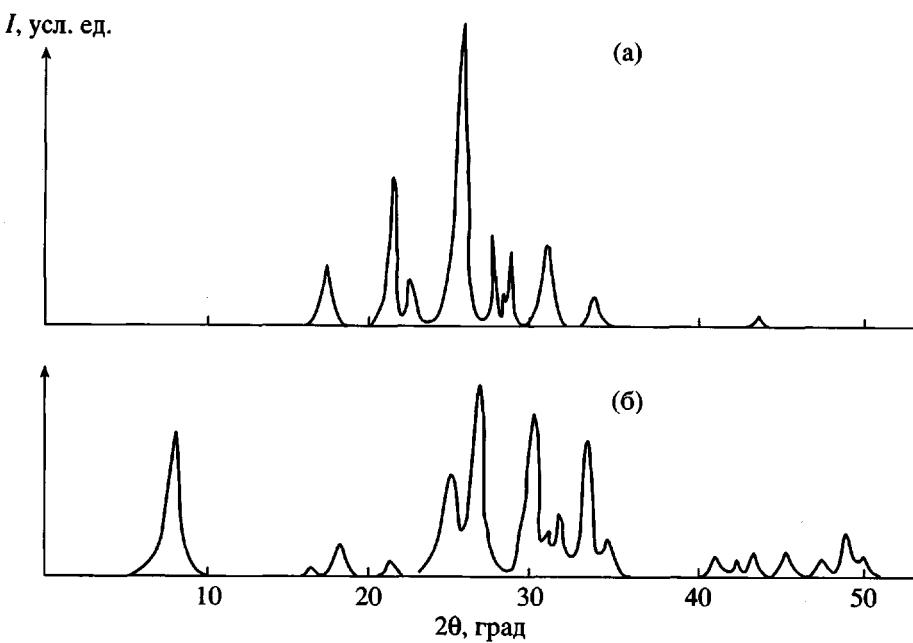


Рис. 1. Дифрактограммы крупнокристаллического (а) и мелкокристаллического МХАН (б).

стали имели длину до 0.01 мм. Медленное формирование кристаллов (в течение не менее 1 суток) при 20°C и минимальном перенасыщении раствора с введением микрозатравки  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , соотношение которой к МХАН составляло 1 : (1000–3000), приводит к существенно более крупным сросткам и наслоениям кристаллов в пределах 1–4 мм, а отдельные пластинчатые кристаллы имели длину до 1.5 мм и ширину до 0.5 мм. Однако ввиду того, что на поверхности крупных кристаллов находились более мелкие, для структурного и теплофизического изучения использовали сростки и наслоения кристаллов. Мелкокристаллические и крупнокристаллические образцы соли (образцы 1 и 2 соответственно) подвергали вакуумированию и хранили в запаянных ампулах.

Было обнаружено, что образцы существенно различаются по плотности (дилатометрическое определение, дилатометрические жидкости толуол и изопропиловый спирт). Мелкокристаллические образцы имели плотность 1.6–1.7 г/см<sup>3</sup>, в то время как плотность крупнокристаллических – 2.0–2.1 г/см<sup>3</sup>, причем при выдерживании образца 1 в дилатометрической жидкости при 20°C обнаружена тенденция к повышению плотности, вероятно, за счет рекристаллизации соли.

Рентгенографическое исследование поликристаллических образцов проводили при съемке на прохождение фотометодом и на дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение, толщина образцов

0.5 мм). Методики рентгенографических измерений изложены в работах [5, 6].

Индцирование межплоскостных расстояний производили с помощью разработанных программных средств, моделирование кристаллической решетки – в программе HyperChem с учетом принципа плотнейшей упаковки и измеренной плотности образцов МХАН.

Поликонденсацию осуществляли в запечатанных алюминиевых чашечках (навески 10–20 мг) при нагревании в дифференциальном сканирующем калориметре “Меттлер ТА-3000” в динамическом и изотермическом режимах. Охлаждение образцов осуществляли с постоянной скоростью в калориметре или на воздухе при комнатной температуре (закалка). Отжиг продуктов поликонденсации также проводили непосредственно в калориметре.

Температуру пиков  $T_g$  поликонденсации МХАН, плавления и кристаллизации полученных образцов ПГ, а также тепловых эффектов  $\Delta H$  поликонденсации, плавления и кристаллизации определяли по соответствующим термограммам процессов нагревания или охлаждения, при этом ошибки составляли  $\pm 2^\circ\text{C}$  и  $\pm 5 \text{ Дж/г}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны дифрактограммы исследованных образцов МХАН. На дифрактограмме образца 2 нет сильного первого рефлекса ( $2\theta = 8.16^\circ$ ),

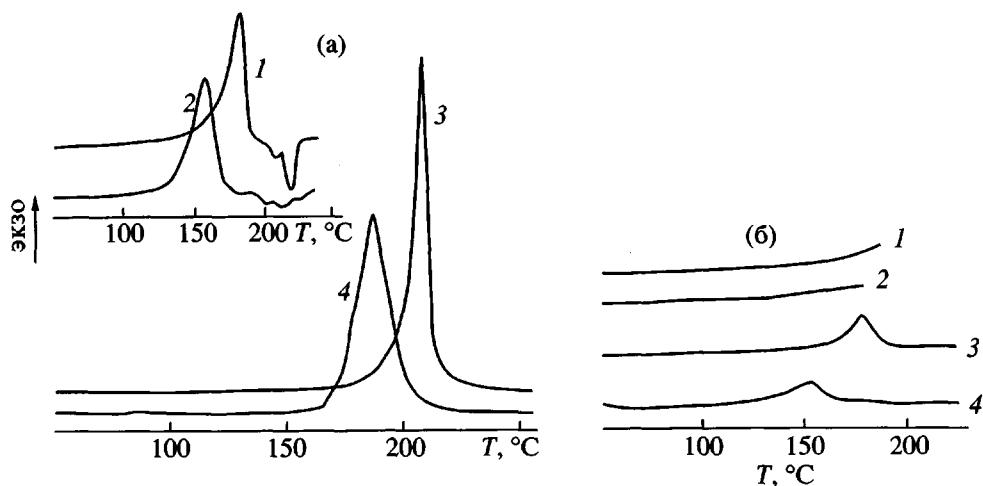


Рис. 2. Термограммы нагревания (а) и охлаждения (б) крупнокристаллического (1, 3) и мелкокристаллического МХАН (2, 4) при  $v_h = 1$  (1, 2), 20 град/мин (3, 4) и  $v_0 = 1$  град/мин.

характерного для образца 1. Существенное различие картин рентгеновского рассеяния от двух типов образцов позволило предположить наличие в них разных кристаллических модификаций и индицировать их независимо друг от друга.

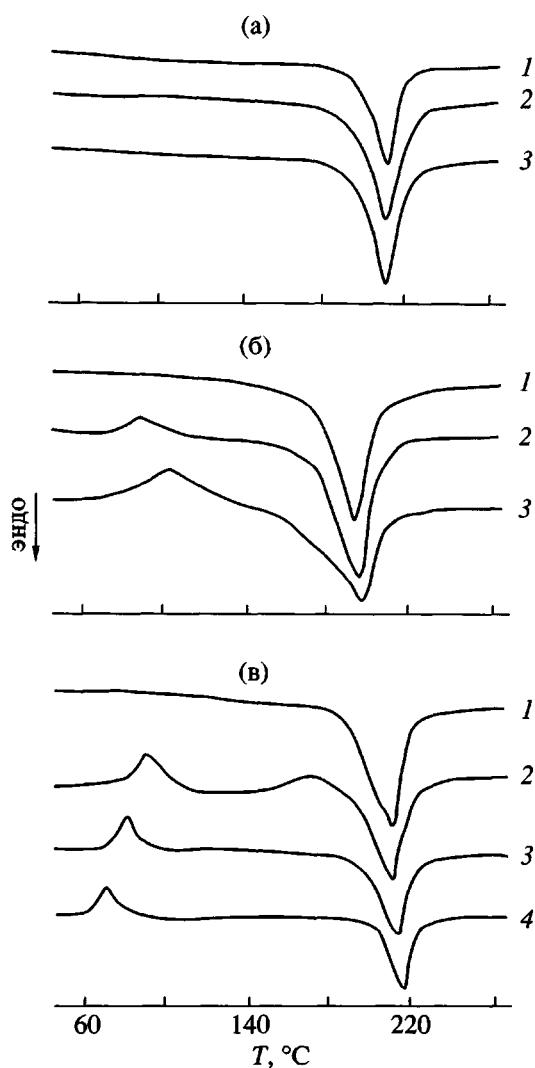
Установлено, что кристаллическая ячейка образца 1 – орторомбическая с параметрами  $a = 9.62 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.24 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.85 \text{ \AA}$ . Ячейка образца 2 – триклинина с параметрами  $a = 2.69 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.36 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.34 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 11.5^\circ$ ,  $\beta = 114^\circ$ ,  $\gamma = 36.3^\circ$ . Обнаружено также, что образец 1 содержит примесь образца 2.

Исходя из выявленных различий кристаллической структуры образцов 1 и 2, можно было ожидать и существенной разницы в протекании процессов поликонденсации этих солей.

На рис. 2а приведены кривые ДСК для образцов 1 и 2, полученные в динамическом режиме при различных скоростях нагревания  $v_h$  (1 и 20 град/мин). Видно, что экзотермические максимумы поликонденсации образца 2 по сравнению с образцом 1 сдвинуты в сторону более высокой температуры как при низкой, так и при высокой  $v_h$ . Смещение пиков в высокотемпературную область при увеличении  $v_h$  характерно для обоих образцов, причем последующие эндотермические пики плавления кристаллической фазы полимера появляются только в случае низкой скорости сканирования. Такое поведение системы отмечено нами и ранее [2]. Различие состоит в том, что в образце 2 экзотермический пик поликонденсации при  $v_h = 20$  град/мин наблюдается при 213–215°C, приближаясь к температуре плавления полигликолида.

Кроме того, следует отметить, что эндотермические пики плавления полигликолида, наблюдавшиеся при небольшой скорости нагревания (рис. 2а, кривые 1 и 2), существенно отличаются для двух исходных солей – полимер, полученный из образца 2 имеет более высокую температуру и теплоту плавления. Множественность эндо-пиков связана, по-видимому, с протеканием в образовавшемся полигликолиде рекристаллизационных процессов в ходе сканирования. На рис. 2б (кривые 1 и 2) представлены термограммы охлаждения образцов ПГ, полученных путем медленного нагревания образцов 2 и 1 до температуры окончания экзотермического эффекта 190 и 180°C соответственно (рис. 2а, кривые 1 и 2), а далее охлаждаемых со скоростью  $v_0 = 1$  град/мин. Кривые не имеют максимумов, что указывает на отсутствие жидкой фазы в синтезированном ПГ при 190 и 180°C и может служить свидетельством твердофазного характера поликонденсации. В то же время для образцов ПГ, полученных путем быстрого нагревания образцов 1 и 2 до 230°C – температуры окончания экзо – эффекта (рис. 2а, кривые 3 и 4), на термограммах охлаждения видны пики кристаллизации расплавленного ПГ (рис. 2б, кривые 3 и 4).

Термограммы плавления медленно охлажденных ( $v_0 = 1$  град/мин) и закаленных образцов ПГ, полученных из образцов 2 и 1 в динамическом режиме нагревания, приведены на рис. 3. Полигликолид, синтезированный из образца 2 при медленном ( $v_h = 1$  град/мин) нагревании до 190°C и столь же медленном охлаждении со 190°C до комнатной температуры, дает эндотермический пик с  $T_{\text{пл}} = 215^\circ\text{C}$  и началом плавления 150°C (рис. 3а,



**Рис. 3.** Термограммы плавления полигликолида, полученного из крупнокристаллического (а, в) и мелкокристаллического МХАН (б) при нагревании со скоростью 1 (а, б) и 20 град/мин (в) с последующим охлаждением со скоростью 1 град/мин (1) и закаленных образцов (2–4). а, б:  $v_h = 20$  град/мин; в:  $v_h = 20$  (1, 2), 5 (3) и 2 град/мин (4).

кривая 1). Теплота плавления  $\Delta H_{пл}$  этого образца составляет 130 Дж/г. Такая же  $T_{пл}$ , но более низкие значения  $\Delta H_{пл}$  (120 и 106 Дж/г) имеют и поликонденсаты, закаленные от 190 и 230°C (рис. 3а, кривые 2 и 3).

Полимер, полученный аналогичным образом при медленном нагревании образца 1 до 180°C и медленном охлаждении от 180 до 20°C, показывает более широкий пик плавления с  $T_{пл} = 197°C$  (рис. 3б, кривая 1). Плавление начинается со 100°C, а  $\Delta H_{пл} = 100$  Дж/г, что свидетельствует о меньшей степени кристалличности этого образца по сравнению с ПГ из образца 2. Закалка фиксирует в

полимере неупорядоченную фазу, которая кристаллизуется в процессе последующего сканирования при весьма низкой температуре, что следует из наблюдающегося экзо-эффекта с максимумом при 90°C (рис. 3б, кривая 2). При закалке с 230°C площадь низкотемпературного экзотермического пика увеличивается, а температура экзо-максимума повышается до 104°C (рис. 3б, кривая 3).

Можно утверждать, что наблюдаемый экзо-эффект обязан своим происхождением процессу "холодной" кристаллизации, хорошо изученному для ПЭТФ и ПУ [7, 8]. Аналогичный эффект "холодной" кристаллизации при температуре намного ниже, чем температура плавления полимера, наблюдается и для ПГ из образца 2 после быстрого ( $v_h = 20$  град/мин) нагревания до 230°C и последующей закалки. Если после медленного охлаждения от 230°C на кривой ДСК был виден только пик плавления ПГ (рис. 3в, кривая 1), то после закалки образца появлялся пик "холодной" кристаллизации при 91°C и экзотермический эффект дополнительной кристаллизации в области 170–180°C непосредственно перед пиком плавления ПГ (рис. 3в, кривая 2). При меньшей  $v_h$  пик "холодной" кристаллизации проявлялся, как и следовало ожидать, в более низкотемпературной области, а экзо-эффект "высокотемпературной" кристаллизации исчезал (рис. 3в, кривые 3 и 4). Терплота плавления возрастила со 106 до 130 Дж/г при понижении  $v_h$  с 20 до 2 град/мин. Таким образом, в процессе медленного нагревания происходила дополнительная кристаллизация образцов, при этом температура плавления также повышалась на 3–4°C. Следует отметить, что медленно охлажденные образцы ПГ, в отличие от закаленных, не показывали роста  $T_{пл}$  и  $\Delta H_{пл}$  при понижении  $v_h$ , т.е. их сканирование заметной рекристаллизацией не сопровождалось.

Поскольку закаленные образцы ПГ, полученные при быстром нагревании образца 2, нестабильны и рекристаллизуются при последующем сканировании, интересно проследить влияние изотермического отжига на их теплофизическое поведение. На рис. 4 представлены термограммы плавления таких образцов, отожженных в интервале 100–210°C, а потом закаленных при 20°C. Температуры отжига  $T_{отж}$  отмечены крестиками на кривой 1 для исходного неотожженного образца. Отожженные образцы ПГ показывали различные кривые плавления в зависимости от  $T_{отж}$ . По мере повышения  $T_{отж}$  исчезали пики "холодной" и "высокотемпературной" кристаллизации, появлялись двойные пики плавления, которые заменялись на одинарные при  $T_{отж} \geq 190°C$ . Образец

с наиболее высокой  $\Delta H_{пл} = 120$  Дж/г и  $T_{пл} = 222^{\circ}\text{C}$  получен в результате отжига при  $210^{\circ}\text{C}$ , однако в этом случае перед основным пиком плавления был виден небольшой дополнительный пик, свидетельствующий о частичном плавлении ПГ в результате столь высокотемпературного отжига.

В связи с изложенным выше интересно сопоставить образцы ПГ, полученные в динамическом и изотермическом режимах поликонденсации. На рис. 5а приведены изотермы поликонденсации образца 2. Все кривые показывают экзо-максимумы, возрастающие по площади и сдвигающиеся к началу координат с увеличением температуры. По нашему мнению, возникновение первичного экзо-эффекта связано с начинающейся поликонденсацией, а появление второго экзотермического пика обусловлено кристаллизацией образовавшегося ПГ. При  $200$  и  $210^{\circ}\text{C}$  виден один узкий пик вследствие того, что при столь высоких температурах процессы поликонденсации и кристаллизации протекают практически одновременно и быстро заканчиваются.

Наблюдаемые величины тепловых эффектов свидетельствуют о том, что при  $140^{\circ}\text{C}$  поликонденсация образца 2 практически не происходит, при  $150$  и  $160^{\circ}\text{C}$  продукта поликонденсации образуется очень мало (тепловые эффекты процессов составляют 9 и 13 Дж/г соответственно), при  $175^{\circ}\text{C}$  величина  $\Delta H = 150$  Дж/г, а при  $190$  и  $200^{\circ}\text{C}$  значение  $\Delta H$  достигает 250 Дж/г, что совпадает со значением суммарного теплового эффекта поликонденсации и кристаллизации ПГ, измеренного при динамическом режиме нагревания МХАН в настоящей работе и ранее [1]. При  $210^{\circ}\text{C}$  величина  $\Delta H$  уменьшается до 190 Дж/г, что может быть в значительной степени связано с погрешностью измерения тепловыделения на начальном этапе поликонденсации вследствие высокой скорости процесса.

На термограммах изотерм поликонденсации образца 1, в отличие от образца 2, виден лишь один экзо-эффект, характерный для поликонденсации, и не наблюдается второго максимума, ответственного за кристаллизацию (рис. 5б). Измерить тепловой эффект поликонденсации оказалось возможным лишь для кривых 1–4, причем наивысшее значение  $\Delta H \sim 150$  Дж/г получено для изотермы при  $175^{\circ}\text{C}$ . При более высоких температурах измерить  $\Delta H$  не удалось вследствие высокой скорости поликонденсации.

Кривые нагревания полученных в изотермическом режиме и далее закаленных образцов ПГ приведены на рис. 6. Выдерживание образца 2 при  $140$ ,  $150$  и  $160^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин не приводи-

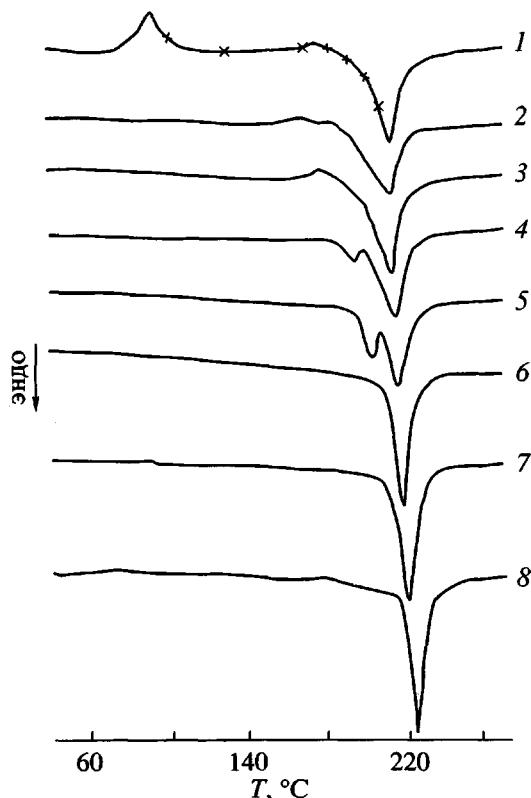


Рис. 4. Термограммы плавления образцов полигликолида, неотожженных (1) и отожженных при  $100$  (2),  $130$  (3),  $170$  (4),  $180$  (5),  $190$  (6),  $200^{\circ}\text{C}$  (7) в течение 30 мин и при  $210^{\circ}\text{C}$  в течение 10 мин (8). Образцы получены из крупнокристаллического МХАН при  $v_h = 20$  град/мин и закалке.

ло к образованию полимера в заметных количествах, поскольку последующее сканирование полученных образцов выявляло лишь экзотермические пики поликонденсации (рис. 6а, кривые 1–3). Образец ПГ, синтезированный при  $175^{\circ}\text{C}$ , показывает двойной пик плавления. При этом виден и налагающийся эффект "высокотемпературной" кристаллизации перед плавлением (рис. 6а, кривая 4). После поликонденсации при  $190^{\circ}\text{C}$  наблюдается единичный пик, совпадающий по температурному положению со вторым высокотемпературным пиком плавления полимера, полученного при  $175^{\circ}\text{C}$  (рис. 6а, кривая 5). Наиболее высокое значение  $T_{пл} = 219^{\circ}\text{C}$  и наивысшая  $\Delta H_{пл} = 130$  Дж/г достигается в результате изотермической выдержки образца 2 при  $200^{\circ}\text{C}$  (рис. 6а, кривая 6). При температуре поликонденсации  $210^{\circ}\text{C}$  образец ПГ имеет  $T_{пл} = 218^{\circ}\text{C}$  и  $\Delta H_{пл} = 120$  Дж/г, а также пик "холодной" кристаллизации, что указывает на появление в закаленном образце значительного количества неупорядоченной фазы (рис. 6а, кривая 7).

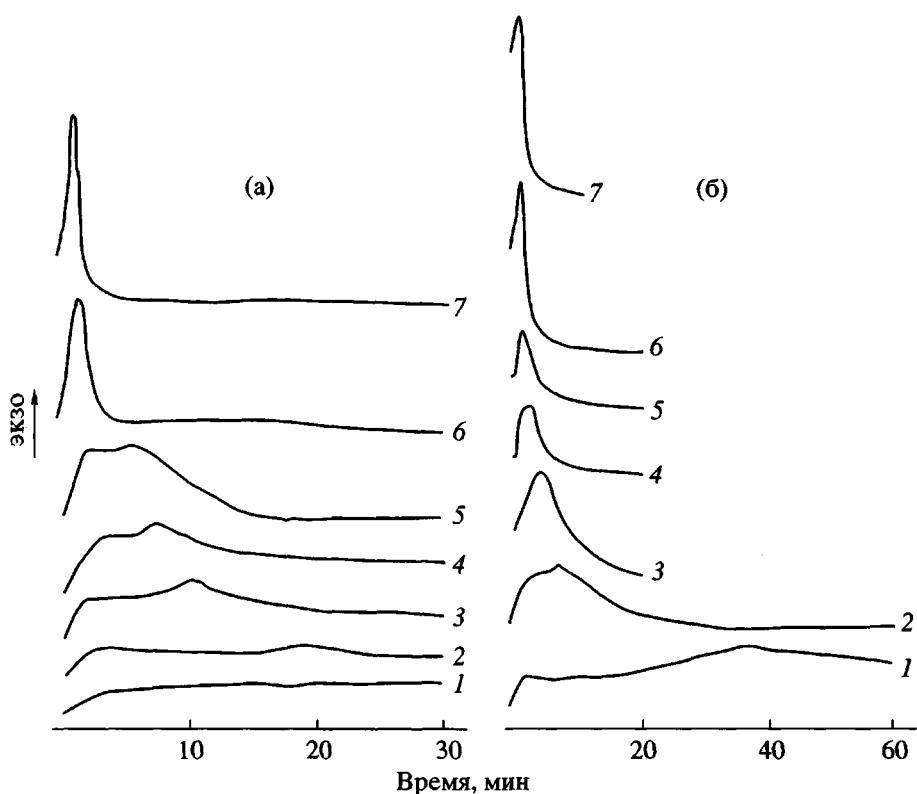


Рис. 5. Изотермы поликонденсации крупнокристаллического (а) и мелкокристаллического МХАН (б) при 140 (1), 150 (2), 160 (3), 175 (4), 190 (5), 200 (6) и 210°C (7).

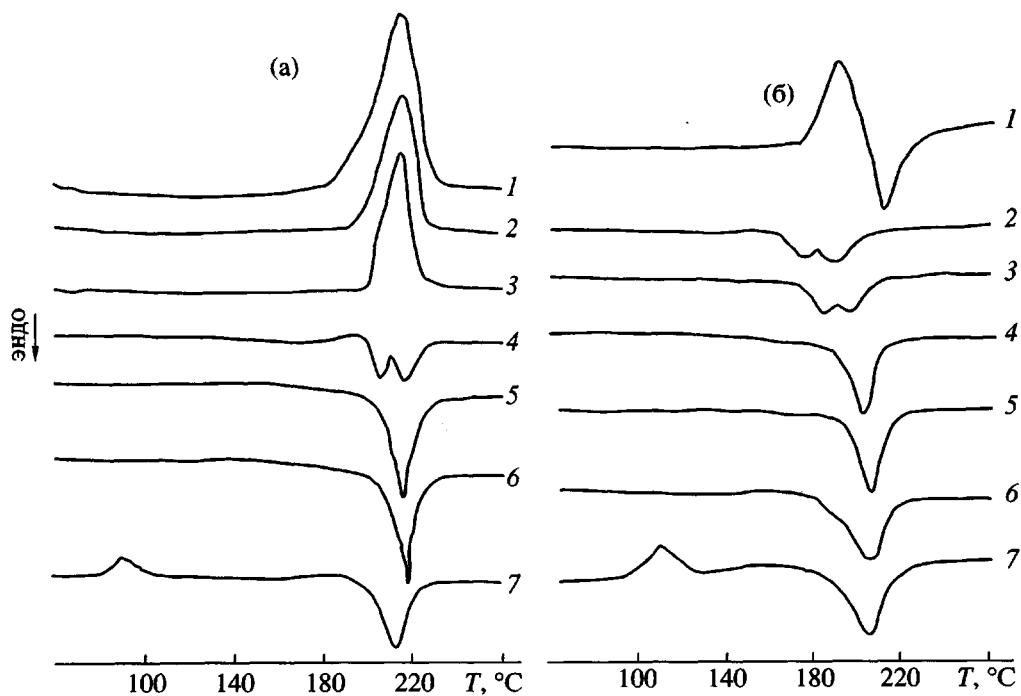


Рис. 6. Термограммы нагревания закаленного полигликолида, полученного из крупнокристаллического МХАН (а) после его выдерживания в течение 30 мин при 140 (1), 150 (2), 160 (3), 175 (4), 190 (5), 200 (6), 210°C (7) и мелкокристаллического МХАН (б) после его прогревания в течение 60 мин при 140 (1), 150°C (2); в течение 20 мин при 160 (3), 175 (4), 190 (5), 200°C (6); в течение 10 мин при 210°C.  $v_n = 20$  град/мин.

Как было показано выше, при динамическом режиме нагревания из мелкокристаллической модификации соли, вступающей в поликонденсацию при более низкой температуре (рис. 2) образуется полимер с меньшей  $T_{пл}$  и  $\Delta H_{пл}$  (рис. 3). Это подтверждается также сопоставлением кривых рис. 6а и 6б. Для образца 1 поликонденсация наблюдается уже при 140°C, хотя конверсия за 60 мин еще неполная, о чем свидетельствует экзотермический пик на кривой ДСК нагревания этого образца (рис. 6б, кривая 1). Здесь эндотермический пик, следующий за экзо-максимумом, относится к плавлению кристаллитов образовавшегося ПГ. Полимер, полученный при 150 и 160°C, показывает двойные пики плавления (рис. 6б, кривые 2 и 3), а при 175°C и выше – одинарные с  $T_{пл} = 196–202°C$  и  $\Delta H_{пл} = 100–110\text{ Дж/г}$  (рис. 6б, кривые 4–6). Термограмма ПГ, образующегося при 210°C (рис. 6б, кривая 7), подобна наблюдаемой для ПГ, полученного из образца 2 при той же температуре, однако здесь пики более широкие, а  $T_{пл}$  ниже на 15°C.

Пониженные значения температуры и теплоты плавления ПГ, полученного из образца 1, а также и более низкие значения температуры пиков поликонденсации образца 1 по сравнению с образцом 2, несомненно, связаны с различной кристаллической структурой исходных солей. Можно полагать, что в образце 1 более близкое расположение атомов Na и Cl облегчает протекание процесса поликонденсации соли, но кристаллы ПГ дефектны и поэтому плавятся при сравнительно низкой температуре. Напротив, поликонденсация образца 2 требует более высокого активационного барьера и протекает лишь при значительном увеличении температуры, но (вследствие дополнительной кристаллизации) образующиеся полимерные кристаллиты содержат меньшее количество дефектов и имеют более высокую температуру и теплоту плавления. Для обоснования этих выводов требуется детальное исследование поликонденсации и последующей кристаллизации поликонденсата, что выходит за рамки настоящей работы. Такое исследование должно учитывать и влияние сопутствующего процесса кристаллизации NaCl, скорость которого чрезвычайно высока.

Сопоставляя термограммы плавления полигликолидов, полученных из образца 2 в динамическом (с последующим отжигом) и изотермическом режимах поликонденсации (рис. 4 и 6а), можно сделать вывод, что синтезированные различным образом полимеры близки по теплофизическим характеристикам при одинаковых температурах отжига и поликонденсации. Наиболее однородные по структуре образцы с единичным пиком плавления и максимальными  $T_{пл}$  и  $\Delta H_{пл}$  получены из об-

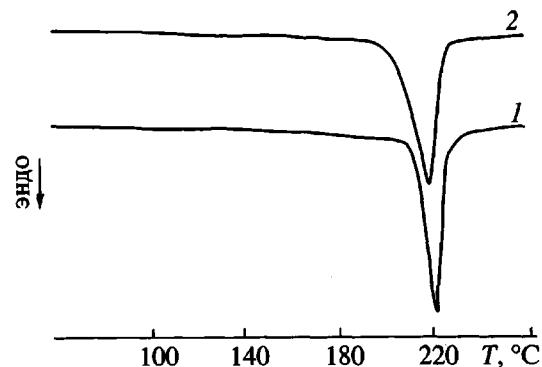


Рис. 7. Термограммы плавления поликонденсационного (1) и полимеризационного полигликолида (2).  $v_h = 20$  град/мин.

разца 2 при высокой (190–200°C) температуре поликонденсации или последующего отжига ПГ. Образцы, синтезированные из образца 2 при более низкой температуре (170–180°C) или отожженные в этом интервале температур, показывают два пика плавления, один из которых на 10–15°C ниже более высокотемпературного. Поскольку двойные пики наблюдаются не только в закаленных, но и в медленно охлажденных образцах, и практически не изменяются по соотношению высот при понижении  $v_h$ , можно считать, что возникновение двух эндо-максимумов не связано с рекристаллизацией образцов во время сканирования, а, по-видимому, обусловлено двумя типами кристаллических структур – кристаллитов различного размера и(или) разной степени дефектности.

Путем непродолжительного отжига образцов ПГ с двойными пиками плавления при  $T_{отж}$ , находящейся между этими пиками, можно получить материал с единственным высокотемпературным пиком плавления. Так, закаленный полимер, синтезированный из образца 2 при 175°C (изотермический режим, 60 мин), а далее отожженный при 210°C в течение 10 мин и вновь закаленный на воздухе, показывает один высокотемпературный пик плавления (рис. 7, кривая 1). Этот образец по характеристикам плавления ( $T_{пл} = 221°C$ ,  $\Delta H_{пл} = 130\text{ Дж/г}$ ) совпадает с ПГ, полученным полимеризацией расплава гликоля [2] (рис. 7, кривая 2), что свидетельствует о достаточно высоких значениях ММ и степени кристалличности полученного полимера.

Таким образом, выявленные закономерности изменения теплофизических характеристик поликонденсации МХАН и полигликолидов, полученных в различных условиях, позволяют не только эффективно управлять синтезом, но и

формировать более совершенную структуру этих полимеров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поляков Д.К., Чеботарева И.А., Селихова В.И., Зубов Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 1925.
2. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Щирец В.С., Чеботарева И.А., Поляков Д.К. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 10. С. 1784.
3. Epple M., Tröger L. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996. № 1. Р. 11.
4. Elizabe L., Kariuki B.M., Harris K.D.M., Tremayne M., Epple M., Thomas J.M. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. № 44. Р. 8827.
5. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Щирец В.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
6. Зубов Ю.А., Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Щирец В.С., Селихова В.И., Озерина Л.А., Чичагов А.В., Аулов В.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1766.
7. Ke B. // J. Appl. Polym. Sci. 1962. V. 6. № 24. Р. 624.
8. Müller F.H., Martin H. // Kolloid Z. und Z. fur Polymere. 1960. B. 172. № 2. S. 97.

### Thermophysical Characteristics of Poly(glycolides) Prepared by Bulk Polycondensation of Sodium Monochloroacetate with Different Crystalline Structures

V. I. Selikhova, D. K. Polyakov, M. A. Shcherbina, Yu. A. Zubov, and V. S. Shirets

*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Scientific Center of the Russian Federation,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

**Abstract**—Coarse- and fine-grained samples of sodium monochloroacetate were prepared, their structure was studied by X-ray analysis, and the presence of the two different crystalline modifications was established. For polyglycolides prepared by the bulk polycondensation of both modifications of sodium monochloroacetate, the processes of melting and annealing were studied by DSC. As was shown, polycondensates synthesized from the coarse-grained sodium monochloroacetate are characterized by higher values of melting temperature and fusion heat, and their thermophysical characteristics are close to those of polyglycolide prepared by melt polymerization.