

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1974

УДК 541.64:542.954

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СМЕШАННОГО СЛОЖНОГО ОЛИГОЭФИРА

*Г. М. Палюткин, Б. В. Васильев, А. Г. Окунева,
Т. И. Костенко*

Исследовались смешанные сложные олигоэфиры на основе адициновой кислоты и смеси этиленгликоля и 1,4-бутандиола. Показано, что рассмотренные олигоэфиры переменного состава образуют при кристаллизации изоморфную кристаллическую решетку. Образцы, закристаллизованные при различных температурах, не образуют полиморфных кристаллических модификаций.

В работах [1, 2] было показано, что вследствие кристаллизации полизэфирных звеньев существенно ухудшаются эластические свойства полизэфируретанов. С целью подавления кристаллизационной способности полиуретанов в качестве исходного сырья для них применяются сложные олигоэфиры, получаемые на основе смеси гликолов и адициновой кислоты [3]. Однако свойства этих олигоэфиров исследованы недостаточно полно.

Нами изучены смешанные сложные олигоэфиры (СОЭ) на основе адициновой кислоты и смеси этиленгликоля (ЭГ) и 1,4-бутандиола (БД), взятых в разных соотношениях. Данные олигоэфиры представляют собой своего рода сополимеры этиленгликольадипината и бутиленгликольадипината.

В результате исследования этих сополимеров необходимо было выяснить, является ли СОЭ статистическим или блок-сополимером, образует ли он при кристаллизации индивидуальную кристаллическую структуру или кристаллизуется с образованием изоморфной решетки полиэтиленгликольадипината (ПЭГА) или полибутиленгликольадипината (ПБГА), обнаруживает ли он полиморфные структуры в различных условиях кристаллизации.

Экспериментальная часть

Для получения олигоэфиров использовали ЭГ ГОСТ 10164-62; БД с содержанием основного вещества 99,85% и адициновую кислоту ГОСТ 10558-63 марки «А».

Поликонденсацию проводили в расплаве двухстадийно. Первую атмосферную стадию начинали при $155 \pm 5^\circ$. Температуру поднимали со скоростью 8–10 град/час так, чтобы температура паров на выходе из дефлегматора не превышала 100° . Конечная температура поликонденсации составляла $200 \pm 5^\circ$.

О скорости реакции поликонденсации судили по величине кислотного числа (к.ч.), которое определяли через каждые 2 часа.

Атмосферную стадию заканчивали при достижении к.ч. 32–35 мг КОН/г, после чего температуру реакционной массы снижали до 160° и в системе создавали разряжение 5 тор.

При проведении вакуумной стадии температуру поднимали ступенчато. Отгон избыточных гликолов начинали при температуре 200° и к.ч. = 1,5–1,7 мг КОН/г. При достижении заданного молекулярного веса процесс поликонденсации заканчивали.

В готовом олигоэфире определяли содержание гидроксильных групп методом ацетилирования, к.ч., влагу по методу Фишера, вязкость по Хепплеру при 75° .

Соотношение этиленгликоля и бутандиола в олигоэфирах определяли методом ГЖХ после проведения реакции метанолиза в присутствии конц. HCl.

Исследование температурных переходов проводили методом дифференциальной калориметрии на установке, аналогичной [4]. Скорость нагрева — 2 град/мин. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН, используя отфильтрованное $\text{Cu}K\alpha$ -излучение. Образцы, помещенные в нестандартную ячейку, имеющую бериллиевые окна, снимали на просвет.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены характеристики олигоэфиров различных молекулярных весов при соотношении ЭГ : БД = 1 : 1, а на рис. 1 — дифрактограммы некоторых из этих образцов, закристаллизованных в идентичных условиях (T_{kp} 22°; время — более 50 суток).

Как видно из рис. 1, олигоэфиры, находящиеся при комнатной температуре, различаются степенью кристалличности, а угловое положение и относительные интенсивности кристаллических рефлексов одинаковы. Это

Таблица 1
Характеристика олигоэфиров различного молекулярного веса

Содержание групп OH, %	Содержание H_2O , %	K.ч. mg KOH/g	η_{75° , спуз	Мол. вес
3,06	0,021	0,86	140	1140
2,42	0,013	0,71	440	1400
1,64	0,018	1,26	630	2080
1,11	0,011	0,41	2060	3070
0,82	0,012	1,2	2410	4170
0,63	0,015	0,81	7500	5350
0,29	0,016	1,3	15500	10700

указывает на то, что кристаллическая структура олигоэфиров не зависит от молекулярного веса, что согласуется с данными работы [5]. Уменьшение степени кристалличности при снижении молекулярного веса вызвано, вероятно, полидисперсностью олигоэфиров, в которых при обычных условиях закристаллизованы в основном высокомолекулярные фракции. Это подтверждается тем, что при снижении температуры образца (рис. 1, г) степень кристалличности возрастает, а кристаллическая структура полимера остается без изменений. Однако размеры и количество кристаллитов, образованных в различных изотермических условиях, не идентичны, на что указывает различие формы и положения эндотермических пиков плавления на кривых ДТА (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что образец олигоэфира, закристаллизованный при -10° , имеет один пик плавления, в то же время закристаллизованный при 22° — два пика плавления. Последнее на первый взгляд может быть следствием наличия двух полиморфных форм. Но поскольку окончательным суждением о существовании полиморфизма является кристаллографическое отличие на молекулярном уровне, то необходимым и достаточным условием для установления его может быть рентгеноструктурный анализ [6]. Однако, по данным рис. 1, ССО, закристаллизованный в различных условиях, имеет одну и ту же кристаллическую структуру. Следовательно, двойной пик плавления не может быть объяснен полиморфным превращением кристаллической решетки, а вызван кинетическими особенностями кристаллизации исследованных олигомеров.

Для подтверждения этого рассмотрим плавление образцов смешанного сложного полимера различного молекулярного веса. Результаты ДТА приведены в табл. 2, откуда видно, что с увеличением молекулярного веса образца «низкотемпературный» пик плавления сдвигается в «плюсовую»

область, а теплота плавления ΔQ_1 , рассчитанная по площади этого пика, уменьшается. Положение высокотемпературного пика практически не меняется и теплота плавления ΔQ_2 увеличивается. Суммарная же теплота плавления полизэфиров разного молекулярного веса, характеризуемая двумя пиками плавления, практически остается без изменения.

Наблюдаемый двойной пик плавления, вероятно, вызван как полидисперсностью образцов, так и спецификой кристаллизации олигомеров. Хо-

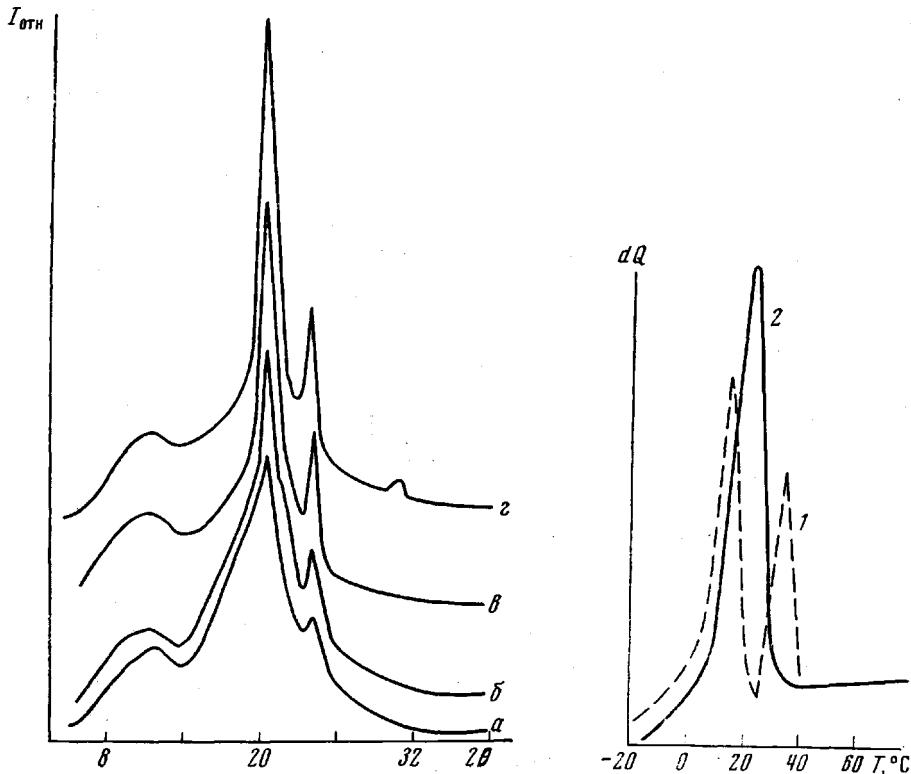


Рис. 1

Рис. 1. Дифрактограммы СОЭ с $M=1100$ (a), 2000 (b), 5300 (c) и 2000 (d); $T_{kp}=20$ (a-c) и -10° (d)

Рис. 2. Термограммы СОЭ с $M=2000$, закристаллизованного при температуре 22 (1) и -10° (2)

рошо известно, что скорость кристаллизации зависит от степени переохлаждения, т. е. от разности температур плавления и кристаллизации, а температура плавления зависит от молекулярного веса [7].

Поскольку мы исследовали олигозэфиры, которые имеют определенное МВР, то кристаллиты, образованные из различных фракций, будут плавиться при различных температурах. Следовательно, и скорость кристаллизации молекул, отличающихся по длине и находящихся при температуре, близкой к усредненной T_{pl} , будет различна. Это и приводит к выкристаллизации высокомолекулярных фракций. В процессе кристаллизации происходит обогащение аморфной фазы концевыми группами, которые затрудняют последующую кристаллизацию олигомера. Наступает термодинамическое равновесие между кристаллитами и аморфной фазой. При понижении температуры это равновесие сдвигается в сторону увеличения кристаллической фазы (и наоборот), что мы и наблюдаем на рентгенограммах (рис. 3).

Кристаллиты, образованные при быстром охлаждении и нагреве, дефектны, поэтому T_{pl} их ниже, чем равновесная. Это приводит к появлению

Таблица 2

Температурные переходы олигоэфиров, закристаллизованных при 20—22°

Мол. вес	T_{kp} , °C	Плавление, °C			Теплота плавления, кал/г			Мол. вес.	T_{kp} , °C	Плавление, °C			Теплота плавления, кал/г		
		T_{pl_1}	T_{pl_2}	ΔQ_1	ΔQ_2	ΔQ	T_{pl_1}			T_{pl_2}	ΔQ_1	ΔQ_2	ΔQ		
1100	-42	14	35	12,00	2,2	14,2	2200	-33	16	35	9,6	5,25	14,9		
1400	-39	16	35	10,9	4,5	15,4	5300	-25	20	36	7,45	6,75	14,2		

дискретных пиков плавления на термограммах. Таким образом, первый (низкотемпературный) эндотермический пик, максимуму которого соответствует температура T_{pl_1} , можно отнести к плавлению низкомолекулярных фракций, закристаллизованных в неравновесных условиях, а второй (T_{pl_2}) — плавлению высокомолекулярных фракций олигоэфира, закристаллизованных в изотермических условиях.

С целью выяснения кристаллической структуры смешанных сложных олигоэфиров был исследован ряд сополимеров с различным соотношением гликолей; характеристики этого ряда представлены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства полиэфиров разного состава

Мольное соотношение ЭГ и БД		Содержание H_2O , %	К.ч. мг КОН/с	η_{75}^0 , спуск	Содержание OH, %	Мол. вес	T_{pl} , °C
при загрузке	в полиэфире						
0,25 : 0,75	0,13 : 0,87	0,01	0,368	643	1,72	1980	45
0,35 : 0,65	0,22 : 0,78	0,031	0,538	715	1,59	2140	42
0,5 : 0,5	0,475 : 0,523	0,023	1,26	630	1,69	2020	35
0,75 : 0,25	0,7 : 0,3	0,01	0,587	753	1,64	2070	28

На рис. 3 приведены дифрактограммы сложных олигоэфиров. Здесь же для сравнения приведена дифракционная кривая механической смеси ПЭГА и ПБГА (1 : 1), приготовленной путем кристаллизации хорошо перемешанного расплава. В табл. 4 даны межплоскостные расстояния и от-

Таблица 4

Межплоскостные расстояния d и относительные интенсивности основных рефлексов сложных полиэфиров

ПЭГА		ПБГА		Механическая смесь ПЭГА+ПБГА		СОЭ, отношение ЭГ к БД					
						75 : 25		50 : 50		25 : 75	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
4,32	6	4,97	4	4,94	2	—	—	—	—	5,05	2
4,08	10	4,06	10	4,33	6	4,45	10	4,42	10	4,10	10
3,93	4	3,94	8	4,05	10	—	—	—	—	3,96	8
3,61	8	3,66	6	3,95	8	3,62	6	3,62	6	3,65	4
2,90	2	3,05	2	3,60	4	2,92	2	2,92	2	—	—

носительные интенсивности основных рефлексов, рассчитанных по этим дифрактограммам. Как видно из рис. 3 и табл. 4, механическая смесь дает рентгенограмму, характеризуемую наложением рефлексов индивидуальных компонентов, т. е. при ее кристаллизации происходит фракционирование молекул по составу с образованием двухфазной кристаллической

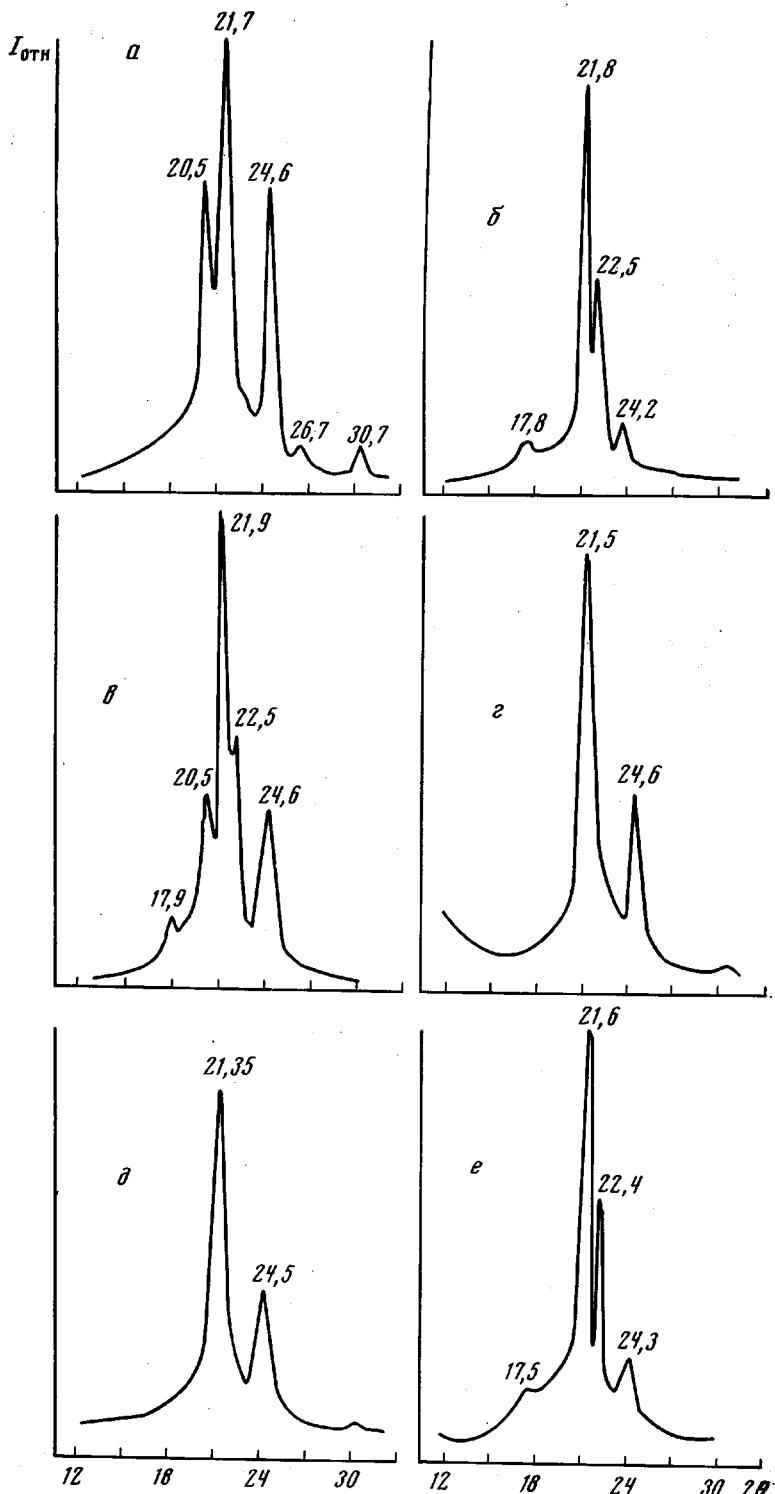


Рис. 3. Дифрактограммы ПЭГА (а); ПБГА (б), механическая смесь ПЭГА и ПБРА (в), СОЭ при соотношении этиленгликоль : бутиленгликоль 0,7 : 0,3 (г), 0,475 : 0,525 (д) и 0,13 : 0,87 (е)

структуры. Смешанный сложный олигоэфир кристаллизуется с образованием однофазной системы, причем в системах с содержанием ЭГ, большим, чем БД, кристаллическая решетка смешанного сложного олигоэфира существенно трансформируется, в то время как образцы, содержащие больше БД, чем ЭГ, имеют кристаллическую структуру, аналогичную структуре ПБГА. Это вполне объяснимо, ибо хорошо известно, что «при прочих равных условиях *n*-парафины с более короткой цепью растворяются в *n*-парафинах с более длинной цепью с сохранением структуры растворителя в большем количестве, чем в обратном случае» [8].

На основании этих экспериментальных данных можно утверждать, что гликолевые компоненты распределены вдоль макромолекулы равномерно, и смешанный сложный олигоэфир представляет собой статистический сополимер. В противном случае они давали бы рентгенограммы с наложением двух групп рефлексов, характерных для ПЭГА и ПБГА.

Таким образом, рассмотренный смешанный олигоэфир представляет собой статистический сополимер, способный кристаллизоваться и образующий смешанную кристаллическую решетку.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
17 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Rausch, A. Sayigh, Industr. and Engng Chem., Product Res. and Development, 4, 92, 1965.
2. Л. А. Черкасова, Н. П. Климова, Е. А. Сидорова, Н. П. Анухтина, Каучук и резина, 1970, № 11, 1.
3. Пат. США 3531364, 1970.
4. Ю. И. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
5. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, ГИТЛ, 1952, стр. 259.
6. Ф. Дануссо, Успехи химии, 39, 304, 1970.
7. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
8. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971, стр. 144.