

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1977

УДК 541.64:532.78

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ  
НА ОСНОВЕ ОЛИГОДИЕНМЕТИЛУРЕТАНОВ

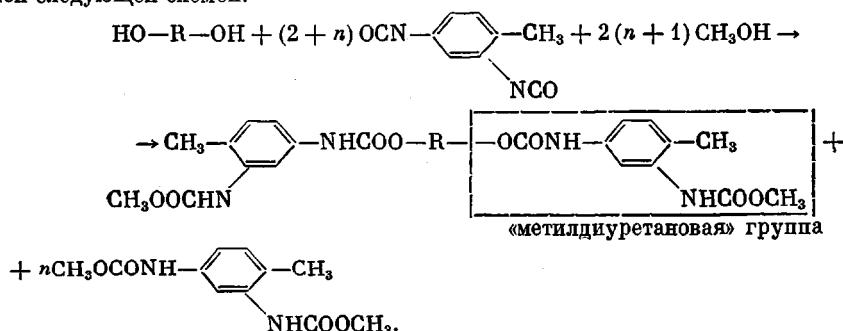
*Владимиров С. В., Арифуллин Ф. Р., Грасинская С. Б.,  
Маклаков Л. И., Синайский А. Г.*

Методами ИК-спектроскопии, рентгенографии, ДТА и поляризационной микроскопии изучены системы на основе олигодиенметилуретанов (ОДМУ) с целью выявления структур, возникновение которых приводит к увеличению вязкости в процессе хранения. Установлено существование кристаллических образований, причем кристаллизация имеет место в уретановой части ОДМУ. Показано, что в двухкомпонентных системах происходит сокристаллизация молекул 2,4-толуилендиметилуретана с концевыми метилдиуретановыми группами олигомерных молекул. Степень несовершенства структуры кристаллических образований в ОДМУ определена относительным содержанием метилдиуретановых концов молекул олигомера в уретановой части образца. Участием метилдиуретановых концов молекул олигомера в кристаллических образованиях объясняется увеличение вязкости изученных систем со временем.

В работах [1, 2] были описаны реологические свойства олигууретан-эпоксидных систем диеновой природы. Обнаружено [1], что при хранении изученных систем при комнатной температуре происходит существенное **увеличение их вязкости**. Повышенные значения вязкости связываются [2] с межмолекулярными взаимодействиями с участием концевых групп, в частности с водородными связями.

В данной работе исследованы системы на основе олигодиенметилуретанов, которые по реологическому поведению аналогичны системам, описанным в [1]. С помощью ряда физических методов сделана попытка изучения структур, образование которых в процессе хранения приводит к появлению высокой вязкости.

Синтез олигодиенметилуретанов на основе гидроксилсодержащего олигodiена (типа ПДИ), 2,4-толуилендизоцианата (2,4-ТДИ) и метанола может быть представлен следующей схемой:



Здесь R – бутадиенизопреновый блок-сополимер вида:

$$-(\text{C}_4\text{H}_6)_p - (\text{C}_5\text{H}_8)_m - (\text{C}_4\text{H}_6)_p -, \text{ где } m=11-17, p=24-26.$$

Из приведенной схемы видно, что в зависимости от значения  $n$  олигодиенметилуретаны представляют собой: а) при  $n=0$  – собственно олигодиенметилуретан (ОДМУ-0) – олигомер с концевыми «метилдиуретановыми» группами, присоединенными к диеновому блоку; б) при  $n>0$  – двухкомпонентные системы, состоящие из ОДМУ-0 и 2,4-толуилендиметилуретана (2,4-ТМУ).

Нами были изучены следующие двухкомпонентные системы: 1) 1 моль (ОДМУ-0)+1 моль (2,4-ТМУ), в дальнейшем обозначаемая как ОДМУ-1; 2) 1 моль (ОДМУ-0)+3 моля (2,4-ТМУ), обозначаемая как ОДМУ-3. Также изучались ОДМУ-0 и синтезированный отдельно модельный 2,4-ТМУ. Следует обратить внимание на то, что концевые «метилдиуретановые» группы молекул олигомера ОДМУ-0 имеют аналогичное с молекулами 2,4-ТМУ строение и отличаются от них только наличием длинного привеска в виде диеновой части молекулы олигомера (схема синтеза). В дальнейшем под обозначением ОДМУ будем понимать совокупность ОДМУ-0, -1, -3. Кроме того, будет использоваться термин «уретановая часть» ОДМУ, под которым подразумеваются как концевые «метилдиуретановые» группы олигомерных молекул, так и молекулы 2,4-ТМУ в двухкомпонентных системах.

Исследования ОДМУ проводили после их хранения при комнатной температуре свыше четырех недель. За это время вязкость образцов увеличивалась, причем степень повышения вязкости находится в прямой зависимости от  $n$ , аналогично [1].

Синтез ОДМУ (схема синтеза) осуществляли по ранее описанной методике в две стадии [3, 4]. На первой стадии проводили взаимодействие гидроксилсодержащего олигодиена с  $(2+n)$  молями 2,4-ТДИ. Полученный изоцианатсодержащий продукт обрабатывали абсолютным метанолом (соотношением NCO : OH = 1 : 5). После достижения 100%-ной конверсии изоцианатных групп избыток метанола удаляли азеотропной отгонкой с бензолом, образец высушивали при температуре 70° и давлении 2–5 тор.

Для синтеза ОДМУ использовали гидроксилсодержащий олигомер, имеющий следующие характеристики:  $M=3560$ , содержание гидроксильных групп 0,75%, вязкость при 25° 47 пас и 2,4-ТДИ с содержанием основного вещества 99,9%.

ОДМУ-0, синтезированный при  $n=0$  (мольное соотношение 2,4-ТДИ : олигомер = 1,95–2,0), практически не содержит 2,4-ТМУ, так как количество фракции с молекулярной массой менее 500, определенной при фракционировании образца ОДМУ-0, не превышает 0,5 вес. %.

Модельный 2,4-ТМУ получали в растворе сухого толуола взаимодействием свежеперегнанного 2,4-толуилендизоцианата (1 моль) с абсолютным метанолом (3 моля) в присутствии катализатора – дигидридилдауринат олова (0,005 вес. %). 2,4-ТМУ, выпадающий в виде белого кристаллического порошка, отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали сухим толуолом и высушивали в вакууме при комнатной температуре;  $M$  (эбулиоскопическая) = 238.

Образцы изучали методами инфракрасной спектроскопии, рентгенографии, ДТА и поляризационной оптической микроскопии. Рентгенограммы снимали на установке УРС-50 ИМ с излучением Cu K $\alpha$ . Кривые ДТА записывали на установке, собранной согласно [5]. Температуры начала и конца эндотермического эффекта определяли по методике, предложенной в [6]. Интервал плавления методом оптической микроскопии определяли как разность температур между началом и окончанием процесса потемнения образца в поле зрения микроскопа, наблюдаемого при скрещенных поляроидах. Исследование поведения образцов в зависимости от температуры методом поляризационной микроскопии и методом ИК-спектроскопии выполняли с помощью проточного нагревательного столика и проточной нагревательной кюветы соответственно с точностью регистрации температуры образца ±0,5° в интервале температур от комнатной до 180°. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в интервале частот 400–5000 см $^{-1}$ . В ходе исследований было проведено изучение зависимости интенсивности полосы поглощения 1280 см $^{-1}$  от температуры. Оптическую плотность полос измеряли по методу базисной линии. Чтобы исключить изменение толщины образца, брали отношение оптической плотности указанной полосы к оптической плотности полос внутреннего стандарта 3060 и 780 см $^{-1}$ , интенсивности которых, как выяснилось, не зависят от температуры и фазового состояния образцов. Относительная плотность при комнатной температуре отнормирована к единице для всех образцов.

Применение указанных физических методов позволило установить в образцах ОДМУ существование кристаллической фазы. Об этом прежде всего говорит наличие пиков, характерных для кристаллического 2,4-ТМУ на фоне аморфного гало, в рентген-дифрактограммах ОДМУ (рис. 1). Падение интенсивности этих пиков в ряду 2,4-ТМУ, ОДМУ-3 и особенно ОДМУ-1 объясняется резким уменьшением концентрации кристаллической фазы. Кроме того, в поляризационном микроскопе наблюдаются образования, обладающие двойным лучепреломлением, а на кривых ДТА (рис. 2) проявляются характерные эндотермические пики (термограмма ОДМУ-0 не приводится ввиду малости эндотермического пика). То, что

эндотермические пики обусловлены плавлением кристаллических образований, следует из совпадения интервалов плавления, полученных из криевых ДТА и данных поляризационной микроскопии (табл. 1). Все эти экспериментальные данные, свидетельствующие о наличии кристаллической фазы в изучаемых образцах, позволяют сделать вывод, что рост вязкости ОДМУ со временем обусловлен возникновением кристаллических образований. Отметим, что после плавления вязкость этих образцов принимает свое первоначальное значение.

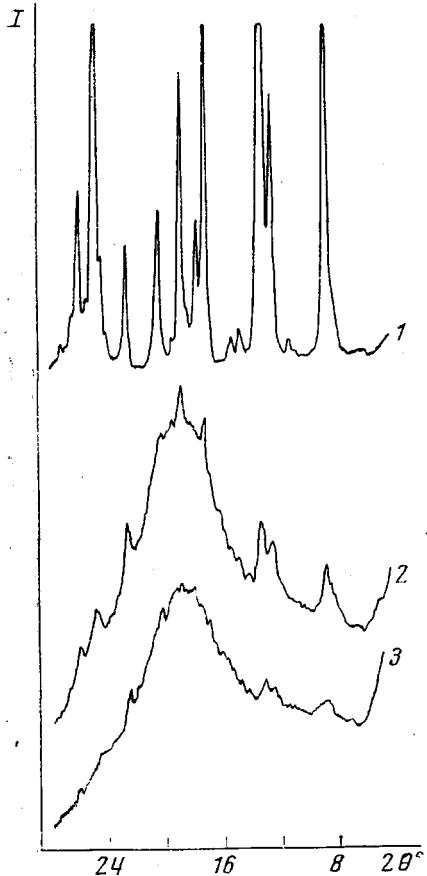


Рис. 1

Рис. 1. Рентген-дифрактометрические спектры порошка 2,4-ТМУ (1), ОДМУ-3 (2), ОДМУ-1 (3)

Рис. 2. Вид термограмм для модельного 2,4-ТМУ (1); ОДМУ-3 (2); ОДМУ-1 (3) (скорость нагрева 10 град/мин, навески ОДМУ - 80 мг, модельного 2,4-ТМУ - 30 мг)

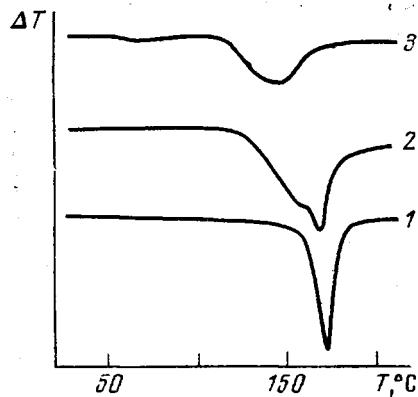


Рис. 2

Встает вопрос о природе кристаллических образований в ОДМУ. Изучение ИК-спектров показало, что кристаллизация ОДМУ обусловлена «уретановой частью» этих образцов. Действительно, признаки кристалличности в ИК-спектрах всех ОДМУ связаны только с колебаниями их «уретановой части» и совпадают с признаками кристалличности для модельного 2,4-ТМУ (табл. 2, рис. 3). Изменения в ИК-спектрах ОДМУ-0, -3 при плавлении аналогичны изменениям в ОДМУ-1 и поэтому на рис. 3 не приводятся. Одним из таких признаков, наиболее удобным для количественного измерения, является полоса поглощения амид III около  $1280 \text{ см}^{-1}$ . Точка перегиба на кривой зависимости оптической плотности этой полосы от температуры (рис. 4) совпадает с температурой начала плавления кристаллических образований, полученной из криевых ДТА. В области температуры окончания плавления полоса практически исчезает. Поскольку полоса  $1280 \text{ см}^{-1}$  связана с колебаниями «уретановой части» ОДМУ, можно сделать вывод, что полученные методами ДТА и оптической микроскопии интервалы плавления характерны для кристаллических

образований, принадлежащих именно этой части ОДМУ. Кроме того, полосы, относящиеся к диеновому блоку молекул олигомера, практически не претерпевают изменений при плавлении. Это указывает на то, что в кристаллические образования этот блок не входит. Подтверждается этот факт тем, что гидроксилсодержащий олигомер, который является одним из исходных соединений в реакции (см. схему синтеза), не показывает никаких признаков кристалличности: не проявляет двулучепреломления,

Таблица 1  
Температуры интервалов плавления образцов (°С)

Образцы	Из оптической микроскопии	ДТА
ОДМУ-0	55–70	55–70
ОДМУ-1	125–140	120–140
ОДМУ-3	164–170	130–170 *
2,4-ТМУ	164–167	164–170

\* Эндотермический пик имеет дублетную структуру с началами плавления 130 и 164°.

пиков на рентген-дифрактограммах и на кривых ДТА, полос кристалличности в ИК-спектрах. Более того, полное совпадение полос, чувствительных к кристаллическому состоянию в ИК-спектрах ОДМУ и модельного 2,4-ТМУ (табл. 2), дает нам основание в дальнейшем проводить качественное сравнение кристаллической структуры модельного 2,4-ТМУ со структурой кристаллических образований в ОДМУ.

Поскольку кристаллизация ОДМУ протекает в их «уретановой части» и признаки кристалличности ОДМУ и модельного 2,4-ТМУ полностью совпадают, можно предположить, что в двухкомпонентных системах ОДМУ-1, -3 кристаллические образования состоят либо только из молекул 2,4-ТМУ, либо происходит сокристаллизация молекул 2,4-ТМУ с концевыми «метилдиуретановыми» группами. В первом случае температура плавления ОДМУ-3, -1 должна совпадать с соответствующей температурой модельного 2,4-ТМУ, во втором — вероятнее всего, отличаться. Понижение температур интервалов плавления в ряду модельный 2,4-ТМУ, ОДМУ-3, ОДМУ-1 (табл. 1) и проявление признаков кристалличности только для «уретановой части» позволяет сделать вывод о том, что в ОДМУ-1, -3 происходит сокристаллизация молекул 2,4-ТМУ с «метилдиуретановыми» концами молекул олигомера, в результате которой получаются кристаллические образования с менее совершенной структурой, чем в модельном 2,4-ТМУ. Этот вывод подтверждается и тем, что понижение интервала плавления тем больше, чем больше относительное содержание концевых «метилдиуретановых» групп молекул олигомера в «уретановой части» образца. Кроме того, способности концевых «метилдиуретановых» групп к кристаллизации говорит тот факт, что в ОДМУ-0 кристаллизация хоть и в малой степени, но имеет место (табл. 2). Таким образом, увеличение вязкости со временем, т. е., как указывалось выше, в процессе кристаллизации, реализуется через участие концевых «метилдиуретановых» групп в кристаллических образованиях.

Анализ ИК-спектров позволяет сделать ряд суждений о состоянии «уретановой части» ОДМУ. Рассмотрим, например, амид А. Из табл. 2 видно, что при комнатной температуре в области НН-колебаний ОДМУ характеризуются тремя полосами: 3260, 3340, 3450  $\text{см}^{-1}$ , причем первая характерна для кристаллического, вторая — для аморфного состояния модельного 2,4-ТМУ. Отсюда следует, что «уретановая часть» ОДМУ существует в состояниях, совпадающих с кристаллическим (3260  $\text{см}^{-1}$ ) и аморфным (3340  $\text{см}^{-1}$ ) состояниями модельного 2,4-ТМУ. Как известно,

для уретанов [7] полоса  $3450 \text{ см}^{-1}$  связана с колебаниями свободных NH-групп. Отсутствие этой полосы в кристаллическом и аморфном состояниях модельного 2,4-ТМУ и, с другой стороны, наличие этой полосы в ОДМУ, по-видимому, говорит о существовании некоторой доли отдельных «метилдиуретановых» концов, а в случае ОДМУ-3, ОДМУ-1, возможно, и некоторой доли отдельных молекул 2,4-ТМУ в изолированном от остальной «уретановой части» виде, т. е. в окружении диеновой части молекул олигомера.

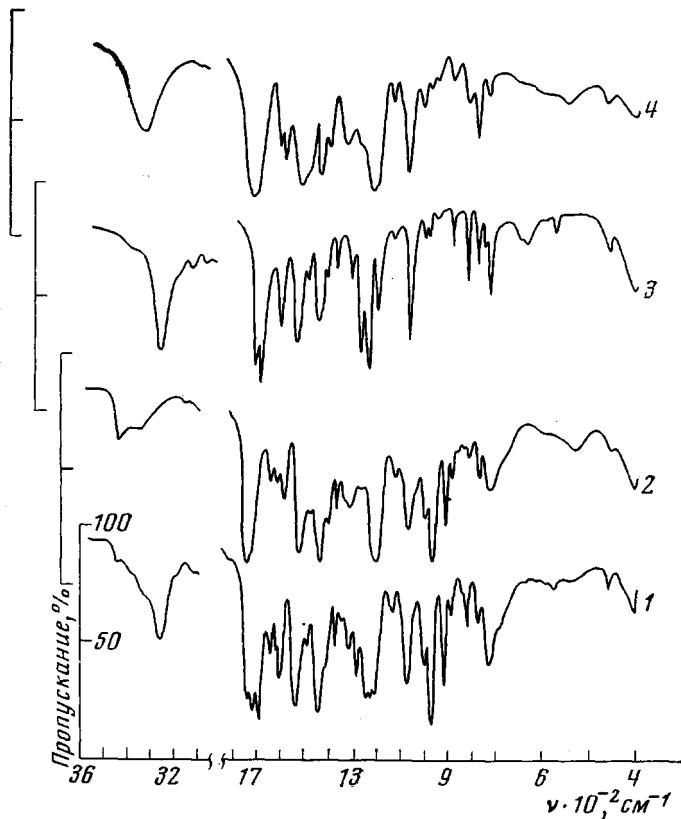


Рис. 3. ИК-спектры ОДМУ-1 при 20 (1), 140° (2) и модельного 2,4-ТМУ при 20 (3) и 175° (4)

Уменьшение совершенства структуры кристаллических образований в ОДМУ подтверждается данными ИК-спектроскопии. На это указывает увеличение наклона прямых зависимости оптической плотности полосы  $1280 \text{ см}^{-1}$  от температуры на участке до температуры плавления в ряду модельный 2,4-ТМУ, ОДМУ-3, ОДМУ-1. Действительно, рассматривая наклон этой зависимости, например для модельного 2,4-ТМУ (рис. 4), можно видеть увеличение наклона после температуры начала плавления (перегиб на кривой), что связано с ростом беспорядка в кристаллической фазе в процессе плавления. Поэтому возрастание наклона прямых на участке до температур плавления в указанном ряду свидетельствует об уменьшении порядка между молекулами кристаллизующейся «уретановой части» ОДМУ, т. е. об увеличении степени несовершенства их кристаллических структур.

Уменьшение совершенства кристаллической структуры с ростом относительного содержания концевых «метилдиуретановых» групп в «уретановой части» ОДМУ легко объяснить, если учесть, что концевую «метилуретановую» группу от молекулы 2,4-ТМУ отличает наличие длинного

Таблица 2

Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и отнесение некоторых ИК-полос, претерпевающих изменения при плавлении

2,4-TMU		ОДМУ-0		ОДМУ-1		ОДМУ-3		Отнесение **	
Temperatura, °C									
20	170	20	80	20	140	20	170		
—	—	540(пл)	530	540(пл)	530	540(пл)	533	л(NH) свободный	
588	590 * (пл)	588	590(пл)	588	590(пл)	588	600(пл)	кр' } л(NH) связанный	
633	—	633	—	633	—	630	—	кр }	
1280	—	1280	—	1280	—	1280	—	Амид III	
—	—	—	1545(пл)	—	1515(пл)	—	1545(пл)	Амид II свободный	
1535(пл)	1535	1535	1535	1535	1530	1535(пл)	1533	ам' } Амид II связанный	
1550	1550(пл)	1550(пл)	1550(пл)	1550(пл)	1550(пл)	1550	1550(пл)	кр' }	
—	1622	1622(пл)	1622	1622(пл)	1622	1622(пл)	1622	ам' Бензольное кольцо	
1695	1695(пл)	1695(пл)	1695(пл)	1695	1695(пл)	1695	1695(пл)	кр' }	
1717	1717(пл)	1715(пл)	1715(пл)	1718	1715(пл)	1717	1717(пл)	Амид I связанный	
—	1730	1725(пл)	1730(пл)	1730(пл)	1730(пл)	1730(пл)	1730(пл)	ам }	
—	—	1740	1740	1740	1740	1740	1740	Амид I свободный	
3265	—	3250(пл)	—	3262	—	3260	—	кр' } в(NH) связанный	
—	3340	3340	3355	3350(пл)	3350(пл)	3350	3350	ам' }	
—	—	3455	3455	3450	3450	3450	3450	— в(NH) свободный	

\* Пл — плечо; \*\* кр — кристаллическая, ам — аморфная полосы; кр' — полоса при плавлении значительно уменьшает, ам' — увеличивает интенсивность.

привеска в виде диеновой части молекулы олигомера. Отсюда следует, что чем больше относительная доля концевых «метилдиуретановых» групп в кристаллических образованиях, тем ниже должна быть и температура плавления и наоборот. Термограмма ОДМУ-3, образца с самым малым относительным содержанием концевых групп в «уретановой части», имеет дублетную структуру (рис. 2). Один пик (начало плавления 165°) характеризует плавление 2,4-ТМУ, выделяющегося в отдельную фазу, другой

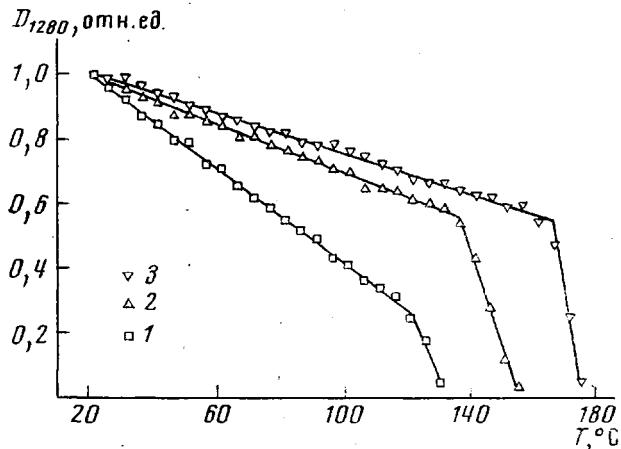


Рис. 4. Зависимость оптической плотности полосы  $1280 \text{ см}^{-1}$  от температуры для ОДМУ-1 (1), ОДМУ-3 (2), модельного 2,4-ТМУ (3) (данные по ОДМУ-0 не представлены из-за большого разброса экспериментальных данных ввиду малой интенсивности указанной полосы)

(начало плавления 130°) — плавление совместной кристаллической структуры, состоящей из молекул 2,4-ТМУ и концевых «метилдиуретановых» групп. В ОДМУ-1, т. е. в образце, в котором относительное содержание концевых «метилдиуретановых» групп в «уретановой части» больше, чем в ОДМУ-3, интервал плавления кристаллических образований смещается еще более вниз, и в термограмме этого образца уже отсутствует пик плавления чистого 2,4-ТМУ. В ОДМУ-0, т. е. в образце, в котором молекул 2,4-ТМУ практически нет совсем, интервал плавления смещается вниз еще более значительно (табл. 1).

Отсюда следует, что отмеченное выше возрастание вязкости в ряду ОДМУ-0, -1, -3 (т. е. с увеличением  $n$ ) при кристаллизации, по-видимому, связано с ростом совершенства кристаллических образований в этом ряду.

Казанский инженерно-строительный институт  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
31 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

- Г. К. Романовский, А. Г. Синайский, Л. Я. Раппопорт, С. Б. Грасинская, Н. Г. Павлов, Г. Н. Петров, Сб. Исследования в области физики и химии каучуков и резин, вып. 4, ЛТИ им. Ленсовета и Ленинградский филиал НИИРП, 1974, стр. 124.
- Г. К. Романовский, Л. Я. Раппопорт, Н. Г. Павлов, Г. Н. Петров, И. М. Сапожников, Высокомолек. соед., A14, 2241, 1973.
- Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт, Б. И. Файнштейн, Е. М. Бляхман, Ф. С. Коган, Авт. свид. 283569; Бюлл. изобретений, 1970, № 31.
- В. И. Валуев, А. Г. Синайский, С. Б. Грасинская, Р. А. Шляхтер, Г. Н. Петров, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, вып. 12, 1973, стр. 32.
- Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., A10, 969, 1968.
- Л. Г. Берг, Введение в термографию, «Наука», 1969.
- Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970.