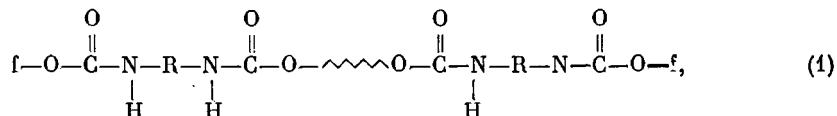


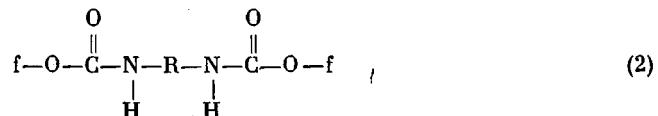
**ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ УРЕТАНСОДЕРЖАЩЕГО
ОЛИГОМЕРА НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИПАТА
И ЕГО СМЕСЕЙ С 2,4-ТОЛУИЛЕНДИМЕТИЛУРЕТАНОМ**

Маклаков Л. И., Дементьева И. Н.

В последнее время внимание исследователей и технологов привлекают полимеризационноспособные олигомеры с концевыми уретанфункциональными фрагментами [1, 2]. Общая формула схематично может быть представлена следующим образом:



где $\sim\sim\sim$ — олигомер (например, олигоэфир, олигодивинилизопрен и т. д.). R — радикал, зависящий от используемого диизоцианата, f — реакционноспособная группа (эпоксидная, акрилатная и т. д.). Иногда по условиям синтеза или из технологических соображений в таком олигомере присутствует низкомолекулярный диуретан той же природы, что и концевой фрагмент

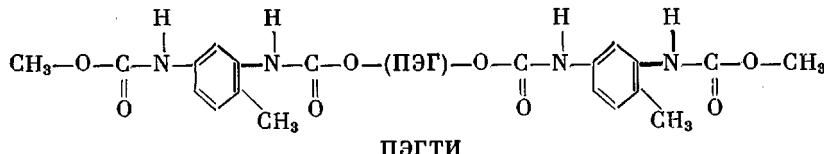


В работах [3, 4] рассмотрены вопросы структурообразования в полимеризационноспособных олигомерах и неактивных модельных системах на основе полидивинилизопрена. Показано, что при определенных условиях происходит сокристаллизация низкомолекулярного диуретана с концевыми фрагментами олигомерной молекулы. Это приводит к образованию в системе трехмерной физической сетки, вследствие чего со временем сильно возрастает вязкость олигомерной системы.

В настоящее время разработаны полимеризационноспособные олигомеры на основе кристаллизующихся блоков. В частности, синтезированы олигомерные системы на основе олигоэтиленгликольдипата и глицидола (в формулах (1) и (2) $\sim\sim\sim$ — полиэтиленгликольдипат — (ПЭГ), $f = -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$). Изучение морфологии такой системы представ-

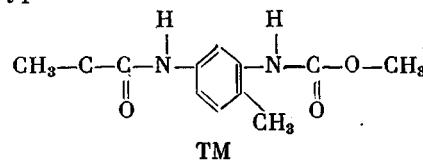
ляет теоретический и практический интерес, так как ПЭГ сам по себе диморfen [5], а низкомолекулярный диуретан и концевые фрагменты способны к сокристаллизации, как показано на системах с полидивинилизопреном [4].

В данной работе изучен олигомер на основе ПЭГ ($M=2068$) и 2,4-толуилендизоцианата с нереакционноспособными концевыми группами



Такой олигомер является моделью соответствующего полимеризационноспособного олигомера с эпоксидными концевыми группами. Кроме того, изучали смеси ПЭГТИ и кристаллического низкомолекулярного уретана

2,4-толуилендиметилуретана



с мольными соотношениями ПЭГТИ : ТМ от 1 : 1 до 1 : 7. В дальнейшем такие смеси будем обозначать ПЭГТИ-*n*, где *n* — число молей ТМ, приходящихся на один моль ПЭГТИ. Эти модели позволяют проводить эксперименты по изучению кристаллизации в широком температурном интервале, так как отсутствует опасность химического сшивания за счет реакционноспособных групп. Кроме того, как показано на системах с полидивинилизопреном (ПДИ), в поведении полимеризационноспособных олигомеров и их моделей много общего. Поэтому изучение модельной системы раскрывает также общие черты поведения соответствующей полимеризационноспособной системы.

Смеси готовили из ПЭГТИ путем добавления соответствующих количеств ТМ. Образцы прогревали до 180°, т. е. выше температуры плавления ТМ (164°) и выдерживали в течение 30 мин. Затем температуру понижали до 120°. При этой температуре образцы находились в течение 2 ч. После этого их кристаллизовали при 5–10, 25 и 31°, т. е. при температурах образования различных форм ПЭГ [5]. Фазовое состояние олигомерных систем изучали методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и термографии.

Термограмма ПЭГТИ показывает один пик плавления блока полиэтиленгликольадипата с началом в области 30°. В термограммах смесей кроме этого пика виден также очень широкий пик в области 100–150°, а пик плавления чистого ТМ в районе 160° отсутствует.

Рентгенограмма ПЭГТИ совпадает с рентгенограммой полидивиниликльадипата, т. е. содержит три пика при $\theta = 10^{\circ}14'$, $10^{\circ}48'$ и $12^{\circ}20'$. В смесях наблюдаются рефлексы, отвечающие как ПЭГ, так и ТМ (рис. 1). Однако рентгенограммы смесей, приготовленных описанным способом, не являются простой суперпозицией рентгенограмм кристаллических ПЭГ и ТМ. Это можно легко видеть, например, из сравнения рентгенограмм образца ПЭГТИ-3, закристаллизованного после предварительного расплава обоих компонентов смеси (рис. 1, б) и рентгенограммы образца такого же состава, но приготовленного в виде простой механической смеси при комнатной температуре без изменения фазового состояния (рис. 1, в). Едино, что относительные интенсивности рефлексов ПЭГТИ-3 сильно отличаются от интенсивностей, наблюдавшихся на рентгенограмме механической смеси, представляющей собой наложение рентгенограмм ПЭГ и ТМ. Аналогичная картина наблюдается и для других составов. Все это свидетельствует о том, что закристаллизованные после расплава смеси не являются смесями, состоящими из двух независимо существующих кристаллических фаз ПЭГ и ТМ. Сопоставляя данные рентгенографии и термографии, следует сделать вывод о том, что наша смесь кроме кристаллического блока полидивиниликльадипата включает фазу, представляющую собой твердый раствор из молекул ТМ и олигомера с интервалом температур плавления в области 100–150°. Одним компонентом такого твердого раствора является ТМ, а вторым — либо концевые фрагменты олигомерных молекул, либо цепь молекулы ПЭГ.

Весьма информативным методом в случае исследуемых систем является метод ИК-спектроскопии. Он позволяет судить как о том, в какой кристаллической модификации кристаллизуется блок ПЭГ, так и о фазовом состоянии молекул ТМ. О кристаллизации блока ПЭГ свидетельствует появление дублета $735, 747 \text{ cm}^{-1}$, о существовании α -формы — полосы 793, 903, 985 cm^{-1} , β -формы — полосы 862, 941, 962 cm^{-1} [5]. Рис. 2 иллюстрирует изменения в ИК-спектре ПЭГТИ при кристаллизации его при 5°

(β -форма). О фазовом состоянии ТМ и уретановых концевых фрагментов (назовем это уретановой частью смеси) удобно судить по полосам валентных колебаний группы NH. Как показано в работе [3], полосы 3340 и 3260 cm^{-1} соответствуют связанным водородной связью группам NH

в аморфном и кристаллическом состояниях соответственно.

Используя описанные признаки, установили, что во всех смесях ПЭГТИ- n , выдержанных при 5° , блок ПЭГ кристаллизуется в β -форме, а в сме-

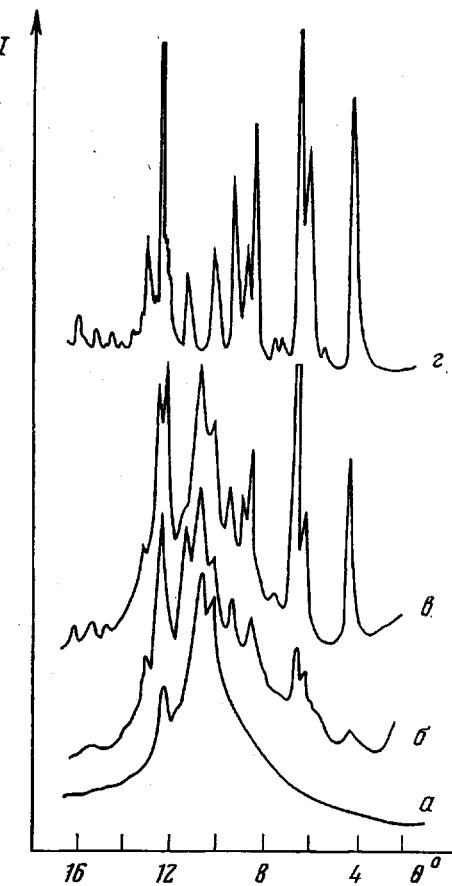


Рис. 1. Рентгенограммы: а - ПЭГТИ, б - термообработанный ПЭГТИ-3, в - нетермообработанный ПЭГТИ-3, г - ТМ

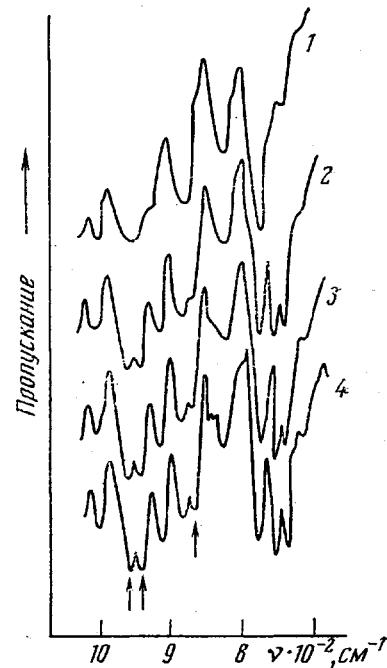


Рис. 2. ИК-спектры образцов ПЭГТИ в расплавленном состоянии (1) и закристаллизованных при 5° в течение 6 (2), 16 (3) и 34 сут (4)

сях, выдержанных при 25° , - в виде смеси α - и β -форм. Чистый олигомер ПЭГТИ кристаллизуется таким же образом. Уретановые группы в смесях, кристаллизовавшихся при разных температурах, находятся частично в кристаллическом, частично в аморфном состояниях, о чем свидетельствует присутствие в ИК-спектрах трех полос - 3260, 3340 и 3460 cm^{-1} (последняя полоса относится к колебаниям свободных NH-групп). Степень кристалличности, которая пропорциональна интенсивности полосы 3260 cm^{-1} , тем выше, чем больше содержание ТМ в образце (рис. 3). Исключением из этого правила является образец с малым содержанием ТМ, ПЭГТИ-1 и олигомер, не содержащий ТМ, ПЭГТИ, для которого полоса 3260 cm^{-1} не наблюдается ни при каких температурах кристаллизации.

Результаты изучения времени кристаллизации смесей в зависимости от соотношения компонентов свидетельствуют о существовании сильных взаимодействий между молекулами олигомера и ТМ, которые, по-видимому, и приводят к образованию твердых растворов. Действительно, при-

сравнительно небольших содержаниях ТМ в смесях с увеличением концентрации молекул диуретана скорость кристаллизации уменьшается (рис 4). В смесях ПЭГТИ-*n* при $n \geq 5$ зависимости от состава не наблюдается. Отметим, что при переходе от ПЭГ к ПЭГТИ, т. е. при присоединении концевых уретановых фрагментов, резко увеличиваются времена кристаллизации олигомера (от нескольких часов до десятков суток).

Остановимся на поведении чистого олигомера ПЭГТИ и смеси с малым содержанием диуретана ПЭГТИ-1. Выше указывалось, что в этих образцах вне зависимости от предыстории образ-

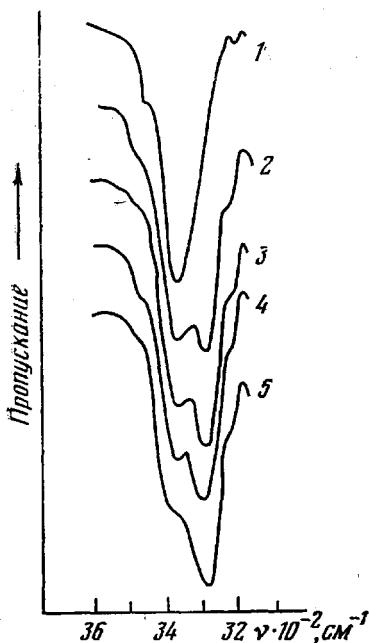


Рис. 3. ИК-спектры ПЭГТИ (1), ПЭГТИ-2 (2), ПЭГТИ-3 (3), ПЭГТИ-4 (4) и ПЭГТИ-5 (5), закристаллизованных при 5° в течение 34 сут

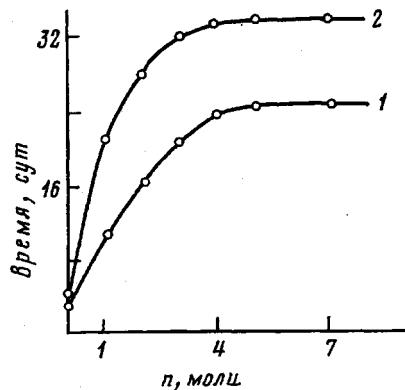


Рис. 4. Зависимость времени кристаллизации смесей при 5 (1) и 25° (2) от их состава

ца не наблюдается полоса валентных колебаний группы NH в области 3260 см^{-1} , характерная для кристаллического состояния, тогда как в аналогичных олигомерах на основе полидивинилизопрена она присутствует [4]. Таким образом, если в чистом олигомере на основе ПДИ имеется частичная кристаллизация концевых фрагментов, то в изучаемом олигомере кристаллизация молекул блока ПЭГ такой возможности концевым фрагментам не предоставляет. В олигомере с малым содержанием ТМ (ПЭГТИ-1) кристаллизация блока полиэтиленгликольадипата не позволяет кристаллизоваться не только уретановым концевым фрагментам, но и молекулам ТМ, находящимся в смеси.

Таким образом, изучение смесей ПЭГТИ с ТМ показало, что в них происходит как кристаллизация блока ПЭГ, так и образование твердого раствора из молекул олигомера и диуретана. Кристаллизация блока ПЭГ в смесях происходит в β -форме, а также в α - и β -формах. Кристаллизация концевых уретановых фрагментов в чистом олигомере не наблюдается. Присоединение уретановых фрагментов к основной цепи ПЭГ и наличие в системе низкомолекулярного диуретана той же природы, что и концевые фрагменты, приводит к сильному уменьшению скорости кристаллизации блока ПЭГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Межиковский С. М. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, т. 21, № 5, с. 531.
2. Кофман Л. С., Петров Г. Н., Калаус А. Е. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 6, с. 676.
3. Владимиров С. В., Арифуллин Ф. Р., Грасинская С. Б., Маклаков Л. И., Синайский А. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1713..

4. Владимирос С. В., Маклаков Л. И., Синийский А. Г., Грасинская С. Б. Химия и химич. технол., 1978, т. 21, № 12, с. 1799.
5. Тейтельбаум Б. Я., Палихов Н. А., Маклаков Л. И., Аношина Н. П., Мургизина И. О., Коваленко В. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 8, с. 1672.

Казанский инженерно-строительный институт

Поступила в редакцию
25.VII.1980

УДК 541.64:536.7

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ КАУЧУКОВ

Шуткин Ю. Ф.

Изучение свойств растворов высокомолекулярных соединений имеет важное практическое и теоретическое значение, поскольку структура многих полимеров начинает формироваться в растворе [1, 2]. Для оценки механического поведения многокомпонентных систем на основе высокомолекулярных соединений широко применяются динамические механические методы, обладающие, как известно [3, 4], высокой чувствительностью и разрешающей способностью ко всем видам молекулярной подвижности. Однако в литературе отсутствуют сведения о температурной релаксации (переходах) в растворах полимеров, полученные с использованием методов механической спектроскопии.

В работе исследовали температурные переходы в растворах стереорегулярных каучуков СКИ-3 (ГОСТ 14925-69), СКД (ГОСТ 14924-69) и некристаллизующегося СКН-26 (ГОСТ 7738-65) в бензоле и толуоле (концентрации от 2 до 20 г на 100 мл растворителя). Исследования вели в диапазоне температур 100–310К с помощью обратного крутильного маятника, характеристика которого подробно приведена в работе [4], в режиме свободнозатухающих колебаний при частотах от 2 до 15 Гц. Растворы эластомеров заливали в специальную измерительную ячейку, представляющую собой цилиндр, в котором одним концом жестко закреплена алюминиевая пластина, являющаяся рабочим элементом ячейки. К другому (свободному) концу пластины прикрепляли инерционно-регистрирующую систему крутильного маятника, которая фиксировала сопротивление, оказываемое раствором крутильным колебаниям. Механические потери $\text{tg } \delta$ в растворе определяли с точностью 5% и рассчитывали по общепринятым методикам [4]. Кроме того, по квадрату частоты f^2 свободнозатухающих колебаний пластины, замеряемой с точностью 3%, оценивали жесткость (твердость) раствора. Считали, что чем выше жесткость раствора, тем больше квадрат частоты колебаний. Положение температурных переходов фиксировали с точностью до 0,5° по максимумам механических потерь. Ячейку с раствором охлаждали до 100К со скоростью ~10 град/мин, а затем в ходе нагревания со скоростью 1 град/мин замеряли механические потери и частоту колебаний.

Эффективную вязкость растворов определяли при 293К с помощью наклонного вискозиметра с падающим шариком по методике, описанной в работе [5]. Точность определения времени падения стального шарика в стеклянной трубке составляла 5%.

На рис. 1 приведены наиболее типичные зависимости механических потерь и квадрата частоты колебаний от температуры, а в таблице представлены обобщенные сведения о переходах для всех изученных растворов каучуков. Данные таблицы показывают, что у толуола, бензола и низкоконцентрированных (до 6 г/дл) растворов имеется один температурный переход, проявляющийся в виде максимума $\text{tg } \delta$ и резкого спада f^2 при температурах ~190К для растворов в толуоле и ~280К для растворов полимеров в бензоле. Лит. данные [6], а также факт резкого снижения жесткости растворителей указывают на то, что переход обусловлен плавлением толуола и бензола соответственно. Аналогичные переходы, обозначенные как $T_{\text{п.}}$ растворителей, отмечены во всех исследованных растворах. С изменением концентрации полимеров $T_{\text{п.}}$ несколько меняется, например снижается для бензольных растворов СКН-26, но четких закономерностей в этих изменениях не установлено (таблица).

Выше некоторой пороговой концентрации, равной 6 г/дл для растворов полимеров в толуоле и 4–6 г/дл для растворов в бензоле, наблюдается