

УДК 541.64:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛИЗАЦИИ СЛОЖНЫХ ОЛИГОЭФИРОВ
И УРЕТАНОВЫХ КАУЧУКОВ МЕТОДАМИ ЯДЕРНОГО
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

Аверко-Антонович Ю. О., Минкин В. С.

Методами ЯМР исследована кристаллизуемость олигоадипинатов этилен- и диэтиленгликолов и уретановых каучуков на их основе, различающихся соотношением и характером распределения звеньев в полиэфирных цепях. Более высокие значения степени кристалличности полимеров, найденные методом ЯМР (по сравнению с данными калориметрии), объяснены вовлечением в состав кристаллических структур макромолекул или их сегментов некристаллизующегося компонента.

Кристаллизация полимеров приводит к заметному ограничению сегментальной подвижности макромолекул, существенно меняя комплекс физико-механических показателей материала. В высокоэластических полимерах формирование кристаллических структур приводит к такому же изменению механических свойств, как и образование межмолекулярных химических связей [1]. Так, в результате развития процесса кристаллизации каучука его модуль при одноосном растяжении возрастает в 10–10³ раз [2].

Склонность к кристаллизации линейных высокомолекулярных уретановых каучуков и вулканизатов на их основе определяется прежде всего природой исходного олигодиола (чаще всего олигоэфира) и плотностью межмолекулярных химических связей. В меньшей мере на кристаллизуемость влияют рецептурные факторы синтеза каучука (соотношение олигоэфир: низкомолекулярный диол, тип примененного диизоцианата и др.) и процесса его вулканизации (наличие наполнителя, пластификатора, природа вулканизующего агента и т. п.). При получении полиэфируретана из олигоэфира происходит многократное увеличение длины полимерной цепи, возрастает возможность межмолекулярных взаимодействий, что может способствовать упрочнению кристаллической решетки [3]. Фрагменты молекул диизоцианата и звенья, образованные низкомолекулярным диолом, нарушают регулярность чередования групп в полиэфирной цепи, что уменьшает кристаллизуемость полимера. Если учесть, что степень кристалличности олигоэтиленгликольадипината (ОЭА) составляет 63% [4], а уретанового каучука на его основе всего 24% [5], то очевидно преобладание второго фактора.

Для исследования кристаллизуемости и молекулярной подвижности в полимерах часто применяют метод ЯМР в различных вариантах [6]. Известно, что для частично закристаллизованных полимеров форма линии сигнала ЯМР является двухкомпонентной — широкая компонента принадлежит протонам в областях с пониженной молекулярной подвижностью, узкая — более подвижным протонам аморфной части полимера. Метод ЯМР широких линий с успехом был применен для исследования кристаллизуемости ОЭА [7—9], смешанных олигоэфиров этиленгликоля (ЭГ) и двух дикарбоновых кислот [10], уретановых каучуков на основе простого олигоэфира [11]. Кинетика кристаллизации сложных олигоэфиров исследовалась методом спинового эха [12].

Цель данной работы — исследование методами ЯМР процессов кристаллизации олигоадипинатов этиленгликоля и диэтленгликоля (ДГ), а также уретановых каучуков на основе этих олигоэфиров. Кристаллизуемость материалов оценивали ранее методами количественной термографии [13], и полученные результаты использовали для сравнения.

Объектами исследования служили смешанные олигоадицинаты ЭГ и ДГ, полученные при различных соотношениях гликолов (от ОЭДГА-10 до ОЭДГА-90, где число указывает мольную долю ЭГ в смеси диолов), а также гомоолигоэфиры – ОЭА и олигodiэтиленгликольдицинат (ОДГА). Синтез олигоэфиров осуществляли в условиях равновесной поликонденсации при избытке гликолов [14]; основные характеристики примененных олигоэфиров: г. ч = 61,6–66,2; к. ч = 0,5–0,7; $M = 1700$ –1850.

Уретановые каучуки со статистическим распределением гликоловых звеньев в олигоэфире получали из смешанных олигоэфиров, блок-сополимерные – из смесей ОЭА и ОДГА с соответствующим мольным соотношением сложноэфирных звеньев различного типа. Смеси олигоэфиров с α -моноаллиловым эфиром глицерина¹ отверждали при 130° 2,4-толуилендиизоцианатом практически при эквимольном соотношении NCO : OH.

Кристаллизацию олигомеров и полимеров и определение их степени кристалличности P_k проводили при комнатной температуре. Кинетику кристаллизации олигоэфиров изучали методом спинового эха на ядерном релаксометре, описанном в работе [15]. Спектры ЯМР широких линий снимали на радиоспектрометре РЯ 2301 с частотой 16 МГц.

Согласно данным калориметрии [13], склонность смешанных олигоэфиров к кристаллизации резко снижается при увеличении доли аморфизирующих звеньев ДГ в цепи. При мольном соотношении гликолов 50:50 олигоэфир не образует упорядоченной фазы. Однако при исследовании олигоэфиров методом ЯМР (рис. 1) ОЭДГА-50 ведет себя как кристаллизующийся материал. Сравнение олигоэфиров различного состава показывает, что скорость кристаллизации и достигаемая величина P_k тем выше, чем больше содержание звеньев ЭГ в олигомере. На кинетических кривых кристаллизации можно выделить два этапа. На первом (несколько часов) процесс протекает довольно быстро, даже в ОЭДГА-50 через 1 ч кристаллизации P_k достигает почти 10%. На втором этапе происходит очень медленное линейное возрастание P_k , связанное, очевидно, с долговременными процессами дальнейшего упорядочения структур, сложившихся на первом этапе. Кроме того, такое снижение молекулярной подвижности может быть связано с установлением равновесной адсорбции аморфных молекул олигоэфира на поверхности образовавшихся кристаллических структур в соответствии с результатами работы [8].

Величины P_k для олигоэфиров во всем диапазоне соотношений гликоловых звеньев и уретановых каучуков на их основе представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, методы калориметрии и ЯМР дают близкие результаты только для олигоэфиров с минимальным мольным содержанием аморфизирующих звеньев (до 10%). При дальнейшем увеличении звеньев ДГ калориметрия показывает резкое снижение кристаллизуемости, тогда как, согласно данным ЯМР, степени кристалличности олигоэфиров удовлетворительно отвечают правилу аддитивности, и экспериментальные точки близки к прямой, соединяющей величины P_k для гомоолигоэфиров.

Подобное несоответствие результатов, полученных различными экспериментальными методами, встречается довольно часто. Например, при исследовании уретановых каучуков на основе простых олигоэфиров [11] также было установлено, что метод ЯМР дает завышенные значения P_k . По мнению авторов, это объясняется относительно легкими переходами макромолекул или их сегментов из кристаллической фазы в аморфную и обратно. Нам представляется, что причина расхождений состоит в различной физической основе применяемых методов. Действительно, метод калориметрии регистрирует только хорошо сформированные кристаллические структуры, разрушение которых при нагревании является фазовым переходом и сопровождается определенным тепловым эффектом. Метод ЯМР основан на регистрации изменений молекулярной подвижности, поэтому может фиксировать не только хорошо организованные кристаллы, но и многие дефектные области, где молекулярная подвижность оказывается намного ниже, чем в аморфной части полимера.

¹ Количество ненасыщенного диола рассчитывали так, чтобы полученный каучук содержал одну ненасыщенную группу на участок полимерной цепи с $M \sim 6000$ (~ 1 моль на 3 моля олигоэфира).

Естественно, что по мере увеличения содержания звеньев ДГ в олигоэфире образующиеся структуры становятся все более дефектными и при содержании этих звеньев ~40 мол.% они уже не образуют отдельную фазу, материал сохраняет прозрачность, и калориметрия показывает отсутствие кристаллизации. В то же время метод ЯМР улавливает эти сильно дефектные области с пониженной молекулярной подвижностью как упорядоченные. Если рассматривать смешанные олигоэфиры как кристаллизующиеся полимеры, у которых дефектность упорядоченных структур возрастает симбатно с увеличением числа звеньев некристаллизующегося компонента, то становится понятной наблюдаемая аддитивность величин P_k , найденных методом ЯМР.

При переходе от олигоэфиров к уретановым каучукам наблюдается заметное уменьшение P_k , но зависимость степени кристалличности от со-

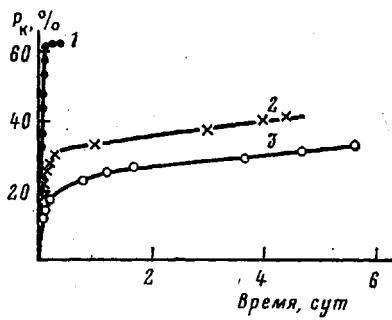


Рис. 1

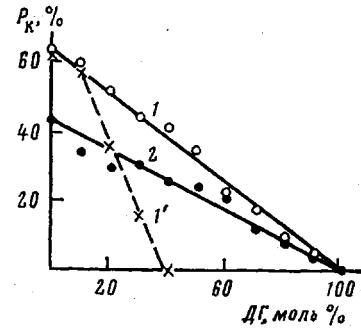


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые кристаллизации олигоадипинатов ОЭА (1), ОЭДГА-70 (2), ОЭДГА-50 (3)

Рис. 2. Влияние состава смешанного олигоадипината на степень кристалличности олигоэфиров (1, 1') и уретановых каучуков (2); 1' – данные калориметрии [13]

ства олигоэфирной компоненты остается линейной (рис. 2, прямая 2). Правда, разброс экспериментальных точек в этом случае несколько больше, что связано с большим числом факторов, влияющих на кристаллизацию полиэфируретана. Так, небольшие изменения в ММ олигоэфира практически не сказываются на степени кристалличности [7], но влияют на концентрацию уретановых групп в каучуке, что может существенно изменить его склонность к кристаллизации [16]. По-видимому, дефектность кристаллических структур в каучуках больше, чем в олигоэфирах, так как при калориметрическом исследовании ненасыщенный каучук не проявляет склонности к кристаллизации уже при соотношении ЭГ:ДГ = 70:30 в составе олигоэфирной компоненты.

Введение активных наполнителей и создание межмолекулярных химических связей в процессе вулканизации уретановых каучуков резко уменьшают способность полимеров к образованию упорядоченных структур. Спектры ЯМР резиновых смесей, содержащих 30 вес. ч технического углерода ПМ-75 на 100 вес. ч каучука, а также серных вулканизаторов полизифиуретанов, полученных на основе ОЭДГА-50 и даже ОЭДГА-70, являются однокомпонентными, что свидетельствует об отсутствии в материалах кристаллических образований. Причиной этого является существенное снижение гибкости полимерных цепей, проявляющееся в увеличении ширины линий сигналов ЯМР. Так, δH для аморфизированного линейного каучука на основе ОЭДГА-70 составляет 2,88, для невулканизированной резиновой смеси 3,66 и для вулканизата из той же смеси 4,08 Э.

На склонность сополимеров к кристаллизации влияет не столько соотношение звеньев различного типа, сколько характер их распределения, что хорошо известно на примере статистических и блок-сополимеров этилена и пропилена. Естественно, что смеси ОЭА + ОДГА, и блок-сополимерные уретановые каучуки на их основе кристаллизуются в большей степени,

чем аналогичные по составу смешанные олигоадипинаты и каучуки со статистическим распределением гликоловых звеньев в олигоэфирной компоненте. Калориметрические исследования показывают строгую пропорциональную зависимость теплового эффекта плавления смеси олигоэфиров от доли кристаллизующегося ОЭА [13]. Поэтому представленные для сравнения на рис. 3 зависимости P_k от содержания некристаллизующегося олигоэфира прямолинейны для смесей ОЭА + ОДГА и для каучуков на их основе. Данные, полученные методом ЯМР, оказываются завышенными и заметно отклоняющимися от аддитивных величин.

Особенностью кристаллизации смеси олигоэфиров является возможность выделения сферолитов ОЭА из аморфного ОДГА, что приводит к разделению олигомеров. При этом с повышением доли некристаллизующе-

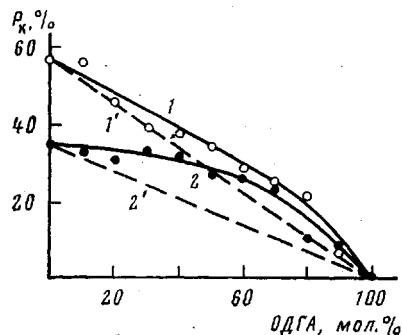


Рис. 3

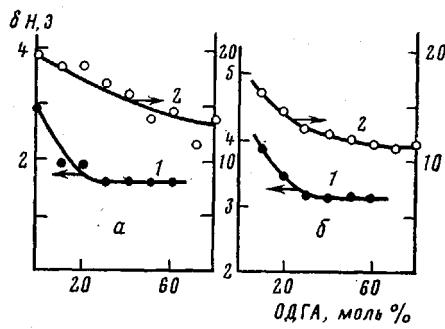


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости степени кристалличности смеси олигоэфиров (1, 1') и уретановых каучуков на их основе (2, 2') от содержания некристаллизующегося компонента; 1' и 2' – данные калориметрии

Рис. 4. Влияние состава смеси ОЭА + ОДГА (а) и уретановых каучуков (б) на ширину узкой (1) и широкой (2) компонент спектра ЯМР

гося ОДГА в смеси происходит переход от кристаллизации ОЭА в массе к его кристаллизации из раствора. Однако молекулы олигоэфиров достаточно громоздки и связаны друг с другом довольно интенсивными межмолекулярными взаимодействиями. Это делает весьма вероятным захват отдельных макромолекул (или их сегментов) аморфного олигоэфира в сферолит, что снижает молекулярную подвижность этих цепей. С повышением концентрации ОДГА в смеси дефектность структур увеличивается и возрастает отклонение получаемых величин P_k от данных калориметрии.

ОЭА и ОДГА имеют близкие скорости взаимодействия с диизоцианатом, поэтому при получении уретанового каучука 15-25 олигоэфирных блоков соединяются в произвольном сочетании. При таком строении полимера-уретана в процессе его кристаллизации сохраняется возможность агрегации блоков ОЭА с образованием сферолитных структур, что подтверждается линейной зависимостью P_k от состава по данным калориметрии. В то же время блоки химически связаны, и вовлечение аморфных блоков в сферолит оказывается практически неизбежным. Степень кристалличности каучуков сильнее отклоняется от аддитивных величин, чем в случае смесей олигоэфиров (рис. 3, кривая 2).

Высказанные предположения о дефектности кристаллических структур олигоэфиров и полизифируетанов и о вовлечении аморфных олигоэфирных цепей в кристаллические структуры хорошо иллюстрируется изменениями молекулярной подвижности в аморфной и упорядоченной частях полимера (рис. 4). Характерно, что наблюдаемые зависимости для смесей олигоэфиров и уретановых каучуков практически идентичны. ОДГА обладает несколько более высокой гибкостью цепи, поэтому понятно, что с увеличением его содержания в смеси возрастает молекулярная подвижность в аморфных областях, что проявляется в уменьшении ширины узкой компоненты спектра ЯМР. Однако при этом происходит и сужение широкой компоненты спектра, свидетельствующее об увеличении молекулярной

подвижности в упорядоченных областях полимера. Такая «пластификация» кристаллических структур может быть объяснена только включением в их состав гибкоцепного некристаллизующегося олигоэфира в тем большей степени, чем выше его содержание в смеси олигомеров.

Несмотря на большую склонность к кристаллизации блок-сополимерных уретановых каучуков (по сравнению со статистическими аналогами), наполненные резиновые смеси и серные вулканизаты каучука, полученного при мольном соотношении ОЭА : ОДГА = 50 : 50, по данным ЯМР являются аморфными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Muller G. W. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, № 1, p. 39.
2. Бухина М. Ф. Кристаллизация каучука и резин. М.: Химия, 1973, с. 188.
3. Тейтельбаум Б. Я., Палихов Н. А. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров (полиуретаны). Киев: Наукова думка, 1970, вып. 7, с. 10.
4. Коваленко В. И., Аношина Н. П., Палихов Н. А., Мухутдинов А. А., Тейтельбаум Б. Я. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1392.
5. Киселев В. Я., Ежов В. П., Воюцкий С. С., Голубев Б. К. Коллоидн. ж., 1976, т. 38, № 6, с. 1179.
6. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966. 339 с.
7. Минкин В. С., Ястребов В. Н., Мухутдинов А. А., Кирпичников П. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 2, с. 101.
8. Минкин В. С., Мухутдинов А. А., Ястребов В. Н., Кирпичников П. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 3, с. 162.
9. Смирнов В. С., Куренев В. В. Точные науки. Физика. Сб. аспирантских работ Казанского ун-та. Казань: 1974, с. 145.
10. Храмова Т. С., Урман Я. Г., Мочалова О. А., Медведева Ф. М., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 4, с. 894.
11. Еникеева Г. Р., Понкин В. С., Зарипов М. Р., Голикова Ф. А. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 3, с. 209.
12. Мухутдинов А. А., Аверко-Антонович Ю. О., Минкин В. С., Ястребов В. Н., Гарифуллин Ф. А., Лаврова В. Г. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 599.
13. Ягфаров М. Ш., Мухутдинов А. А., Игонина Н. С., Дорожкин В. П., Аверко-Антонович Ю. О., Кирпичников П. А. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1973, вып. 12, с. 94.
14. Аверко-Антонович Ю. О., Антипина А. Г. Пласт. массы, 1971, № 4, с. 57.
15. Корепанов В. Д., Черницын А. И. В кн.: Парамагнитный резонанс/Под ред. Альтшулера С. А. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1964, с. 134.
16. Привалко В. П., Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 1, с. 237.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
8.I.1981

STUDY OF CRYSTALLIZATION OF OLIGOESTERS AND URETHANE RUBBERS BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE METHOD

Averko-Antonovitch Yu. O., Minkin V. S.

Summary

The crystallizability of oligoesters of ethylene and diethylene glycols and urethane rubbers on their basis with different ratio and character of units distribution in polyester chains has been studied by NMR method. The higher values of crystallinity of polymers found by NMR method (comparing with calorimetry data) are explained by the incorporation of macromolecules or segments of non-crystallizing component into the crystalline domains.