

УДК 541.64:532.78

КРИОСКОПИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ В ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Владимиров С. В.

Показано, что введение в олигомер кристаллизующейся низкомолекулярной фракции приводит к кристаллизации около половины всех концевых фрагментов молекул олигомера, аналогичных этой фракции по химическому строению. Криоскопический анализ двухкомпонентных образований из низкомолекулярной фракции и концевых фрагментов, проведенный с помощью ДСК и ИК-спектроскопии, показал, что все за-кристаллизовавшиеся концевые фрагменты находятся в этих образованиях и что смешанные кристаллы между компонентами образования практически не образуются, т. е. низкомолекулярная фракция является инициатором кристаллизации концевых фрагментов, выделившихся в совместные с ней образования.

Структурообразование в полиреакционноспособных олигомерных системах оказывает сильное влияние на кинетику, глубину протекания реакции полимеризации, а также на морфологию получающихся полимеров [1, 2]. Поэтому значительный интерес представляет исследование факторов, позволяющих направленно влиять на кристаллизацию концевых реакционноспособных фрагментов молекул олигомера.

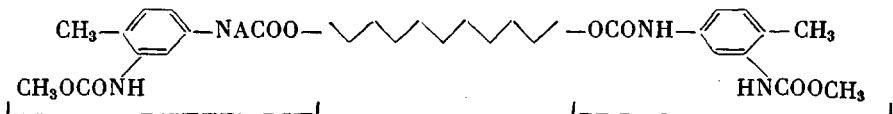
Цель данной работы — рассмотреть влияние кристаллизующегося низкомолекулярного диуретана на кристаллизацию аналогичных ему по химическому строению концевых фрагментов молекул олигомера на примере объектов, являющихся неактивными аналогами ряда олигодиенуретан-функциональных [3] систем.

В работе [4] с помощью ряда методов показано, что несовместимость диеновой и уретановой составляющих (под уретановой составляющей здесь и далее по тексту понимается совокупность молекул низкомолекулярного диуретана и концевых уретансодержащих фрагментов молекул олигомера) приводит к выделению большей части уретановой составляющей в отдельные образования, при этом часть этой составляющей кристаллизуется.

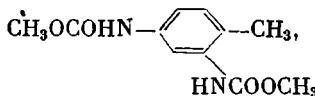
Исходя из поставленной задачи, в работе будут рассмотрены образования уретановой составляющей, в которых влияние низкомолекулярного диуретана на кристаллизацию концевых уретансодержащих фрагментов молекул олигомера осуществляется непосредственно, т. е. двухкомпонентные образования, состоящие из диуретана и концевых фрагментов. При этом задача исследования подразделяется на ряд вопросов: какое количество концевых фрагментов молекул олигомера выделяется в совместные с диуретаном образования; кристаллизуются ли эти концевые фрагменты, если кристаллизуются, то формируются ли смешанные кристаллы между компонентами образования или диуретан и концевые фрагменты в совместных образованиях кристаллизуются порознь.

Для ответа на эти вопросы учитывали идентичность химического строения диуретана и концевого фрагмента и использовали криоскопический анализ [5, 6]. При этом за основной компонент в рассматриваемых образованиях принят диуретан, а за примесь — концевые фрагменты молекул олигомера.

В работе исследовали двухкомпонентные системы из олигодиенметилуретана (ОДМУ-0) – олигомера с $M \approx 4000$



и низкомолекулярного диуретана – 2,4 толуилидендиметилуретана (ТМУ) с $M=238$



где $\text{---CH}_2\text{---}$ – олигодиен вида $-(\text{C}_4\text{H}_6)_p-(\text{C}_5\text{H}_8)_m-(\text{C}_4\text{H}_6)_p-$ с $m=11-17$, $p=24-26$.

Были исследованы полученные в процессе синтеза двухкомпонентные системы в соотношении 1 моль ТМУ на 1 моль олигомера ОДМУ-0 и ТМУ. Введем еще два сокращения: концевой фрагмент (относится к молекуле олигомера (подчеркнут штриховой линией в структурной формуле ОДМУ-0) и включает концевую группу (в данном случае $-\text{CH}_3$) и диуретановый мостик между этой группой и основной олигодиеновой цепью олигомера); исследуемый раствор (совокупность всех двухкомпонентных образований уретановой составляющей из концевых фрагментов и ТМУ).

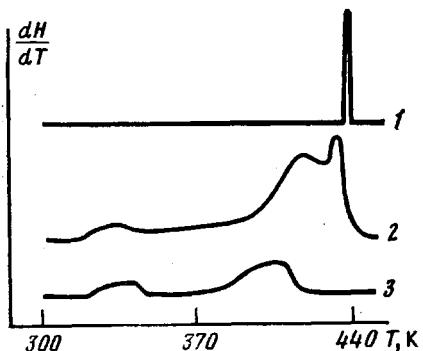


Рис. 1. Кривые ДСК ТМУ (1), ОДМУ-3 (2) и ОДМУ-1 (3)

Для регистрации фазового равновесия в исследуемом растворе использовали два независимых метода – ДСК и ИК-спектроскопию.

Кривые ДСК исследуемых объектов были получены на приборе DSC-2 при скорости нагревания 10 град/мин, чувствительности 1–2 мкал/с и навесках олигомерных образцов 15–20 мг (рис. 1). Высокотемпературный эндотермический эффект отнесен в работе [4] к плавлению рассматриваемых двухкомпонентных образований.

Термодинамически равновесную долю исследуемого раствора в твердой фазе X_0 измеряли по интегральной интенсивности ИК-полосы кристалличности с использованием методики «внутреннего стандарта» [7]. При этом, используя избирательность ИК-спектроскопии, непосредственно измеряли только степень кристалличности уретановой составляющей X , а не всего образца. Полосы кристалличности и «внутреннего стандарта» – уретановые полосы с максимумами в области 3270 и 780 cm^{-1} соответственно [4]. Такой подход повышает точность получаемых данных, так как вся уретановая составляющая (≈ 20 и 13% для ОДМУ-3 и ОДМУ-1 соответственно), как показано в [4], даже при комнатной температуре закристаллизована не полностью. Полоса NH-колебаний численно разделялась на три полосы с лоренцевым контуром – «кристаллических», «аморфных» и «свободных от Н-связи» NH-групп по разработанной с использованием предложенного в работе [8] способа программы. Частоты «кристаллических» и «свободных» NH-групп задавали при 3270 и 3450 cm^{-1} соответственно [4], а частоту «аморфной» полосы подбирали по минимуму квадратичной формы.

Непосредственно получаемые обоими методами данные преобразовывали в исходные для криоскопического анализа исследуемого раствора при следующих допущениях: в исследуемый раствор выделяется весь низкомолекулярный диуретан; в этот раствор выделяется только часть концевых фрагментов, остальные концевые фрагменты могут формировать образования без низкомолекулярного диуретана и (или) распределяться в диеноевой матрице поодиночке; кристаллическая уретановая составляющая в исследуемом интервале температур имеет место только в рассматриваемом растворе. Эти допущения позволяют связать X и X_0 формулой $X=X_0 \cdot \alpha / (1-N_2)$, где α – доля низкомолекулярного диуретана в уретановой составляющей (в ОДМУ-1 $\alpha=33\%$, а в ОДМУ-3 $\alpha=60\%$); N_2 – мольная концентрация примеси в рассматриваемом растворе. Кривые ДСК преобразовывали к размерности теоретической кривой (см. формулу (2)) по формуле $(dH/dT)=yvR_f/(Tm)$, где (dH/dT) – экспериментальное значение (Дж/г·К); y – непосредственно измеряемое отклонение кривой ДСК от базисной линии, мм; v – скорость записи, мм/с; R_f – чувствительность,

$\text{Дж}/\text{мм}^2$; T — скорость сканирования, град/с и m — масса основного компонента (ТМУ) в олигомерной системе, г.

Проверка по критерию N_2 [9] показала, что для каждой кривой совокупность экспериментальных данных (при каждой температуре анализируется по четыре независимых измерения) распределена нормально; тем самым использование метода наименьших квадратов для нахождения оценок искомых параметров и свойства этих оценок строго обоснованы.

Поскольку концентрация концевых фрагментов в совместных с ТМУ образованиях может изменяться в широких пределах и образование смешанных кристаллов между компонентами исследуемого раствора априори исключить нельзя, при аппроксимации экспериментальных кривых плавления и кривых ДСК использовали уравнения (1) и (2) соответственно, полученные в работе [10], для смешанных кристаллов с широким диапазоном возможных концентраций примеси и отсутствием диффузии примеси в твердой фазе

$$f(T) = \left[\frac{N_2^*(1-k \exp A(T))}{1-\exp A(T)} \right]^{1/k} \quad (1)$$

$$\left(\frac{dH}{dT} \right)_1 = \frac{(\Delta H_0/T_0 + \Delta C_p \ln(T/T_0))^2 (1-k) \exp A(T)}{RN_2^*(1-N_2^*) (1-\exp A(T))^2 (1-k \cdot \exp A(T))^3} \times \\ \times \left[\frac{1-\exp A(T)}{N_2^*(1-k \cdot \exp A(T))} \right]^{2-k/k-1}, \quad (2)$$

где $f(T)$ — доля раствора в жидкой фазе ($f(T)=1-X_0(T)$); N_2^* — мольная концентрация примеси (второго компонента); k — равновесный коэффициент распределения примеси между жидкой и твердой фазами; $A(T) = -\Delta H_0 \cdot \ln(T/T_0)/RT_0 + \Delta C_p (\ln T/T_0)^2/2R$; ΔH_0 , T_0 , ΔC_p — энтальпия плавления, температура плавления, разность изобарических теплоемкостей в жидком и твердом состояниях для чистого основного (первого) компонента соответственно; R — универсальная газовая постоянная. При криоскопическом анализе использовали следующие параметры основного компонента (ТМУ): $T_0=437$ К; $\Delta H_0=158,6$ Дж/г·К; $\Delta C_p=0,1$ Дж/г·К. Было учтено, что исследуемый раствор — не единый блок с единственным по всему объему значением N_2^* , а совокупность изолированных друг от друга образований, распределенных в диеновой матрице. Поэтому предположено, что в каждом объекте при переходе от одного образования к другому величина N_2^* изменяется по нормальному закону.

Таким образом, при численной аппроксимации экспериментальных кривых теоретическими по описанному в работе [10] алгоритму извлекали оценки следующих параметров: математическое ожидание N_2^* и k , а также σ — среднеквадратичное отклонение нормального распределения по отдельным образованиям.

Средние экспериментальные значения и аппроксимирующие их теоретические кривые представлены на рис. 2. Теоретические кривые плавления (рис. 2, а, г) соответствуют экспериментальным значениям по критерию v^2 [11] с общепринятой при проверке гипотез на совместимость с экспериментом величиной уровня значимости 0,05. Таким образом, сделанные при выводе уравнений (1), (2) допущения, а также допущения о характере выделения уретановой составляющей при расслоении олигомерных систем соответствуют эксперименту. Для кривых ДСК приходится ограничиться качественным совпадением экспериментальных и аппроксимирующих их кривых и хорошим совпадением оценок параметров, полученных этим методом, с оценками при соответствии гипотезы с экспериментом (таблица).

Из хорошего совпадения оценок N_2^* , k , σ определенных аппроксимацией экспериментальных данных ДСК и ИК-спектроскопии (табл.), можно заключить, что эти оценки не содержат систематических ошибок. Действительно, представляется крайне маловероятной реализация ситуации, при которой непосредственное измерение методами ДСК и ИК-спект-

троскопии столь различных по своей природе величин и аппроксимация этих величин различными по форме уравнениями приведет к одинаковому искажению в оценках искомых параметров.

Из полученных оценок следует, что изменение концентрации концевых фрагментов при переходе от одного образования к другому в ОДМУ-1 характеризуется «узким» нормальным распределением, т. е. состав двухкомпонентных образований достаточно однороден. В ОДМУ-3 такое изменение концентрации примеси характеризуется примерно вдвое, втрое более «широким» распределением, чем в ОДМУ-3. При этом за счет меньшей величины математического ожидания N_2^* и более «широкого» распределения концентрации примеси по отдельным образованиям в ОДМУ-3 имеются образования из ТМУ, в которых концевых фрагментов нет совсем (рис. 2, в, г).

Анализ оценок N_2^{**} и вычисленного на их основе параметра γ показывает, что при переходе от ОДМУ-1 к ОДМУ-3 доля уретановой составляющей, объединенной в двухкомпонентные образования, возрастает очень незначительно. Более того, относительная доля концевых фрагментов, выделяющихся в совместные с низкомолекулярным диуретаном образования, рассчитанная по формуле $(\gamma-\alpha)/(1-\alpha)$, для обеих систем приблизительно равна и составляет около 55 %. Таким образом, увеличение концентрации низкомолекулярного диуретана в уретановой составляющей почти вдвое (от 33 в ОДМУ-1 до 60 % в ОДМУ-3) не изменяет долю концевых фрагментов, выделившихся в совместные с этим диуретаном образования. Одним из объяснений этого результата может быть следующее: из-за особенностей механизма расслоения подавляющее большинство молекул олигомера может участвовать в двухкомпонентных образованиях только одним концевым фрагментом, и лишь очень незначительная часть двумя.

Для оценки количества концевых фрагментов, закристаллизовавшихся в присутствии низкомолекулярного диуретана, в обеих двухкомпонентных олигомерных системах (и для сравнения в ОДМУ-0) была измерена степень кристалличности всей уретановой составляющей при комнатной температуре методом ИК-спектроскопии.

В ОДМУ-0 величина $X \approx 4\%$. Это значение одного порядка с долей фракции с $M < 500$ (доля этой фракции 0,05 % [4], что соответствует $\approx 6\%$ от уретановой составляющей этого образца). Нельзя исключить вероятность того, что низкомолекулярной фракцией является ТМУ. Поэтому скорее всего величина X обусловлена присутствующим и закристаллизовавшимся ТМУ, а не концевыми фрагментами. Однако в любом случае из полученного значения X следует, что концевые фрагменты самостоятельно практически не кристаллизуются.

В ОДМУ-1 величина $X = 70\%$, что существенно превышает долю кристаллизующегося ТМУ в уретановой составляющей ($\alpha = 33\%$). Предположим, что при комнатной температуре ТМУ закристаллизован максимально, т. е. полностью, тогда оставшаяся кристалличность уретановой составляющей однозначно указывает на закристаллизовавшиеся концевые

**Оценки параметров, полученных аппроксимацией
экспериментальных кривых, и значения параметров,
вычисленных на основе этих оценок**

Объект	Метод	N_2^{**}	k	$B, \%$	σ	γ
ОДМУ-1	ДСК ИК-спектроскопия	0,53	0,00	0	0,05	0,70
		0,57	0,08	5	0,06	0,77
ОДМУ-3	ДСК ИК-спектроскопия	0,27	0,07	10	0,14	0,82
		0,26	0,07	9	0,13	0,81

Примечание. N_2^{**} — математическое ожидание N_2^* ; B — максимальная доля примеси, обратно пропорциональная k ; σ — стандартное отклонение оценки N_2^{**} ; γ — доля уретановой составляющей, объединенной в двухкомпонентные образования из низкомолекулярного диуретана и концевых фрагментов, равная $\alpha/(1-N_2^*)$.

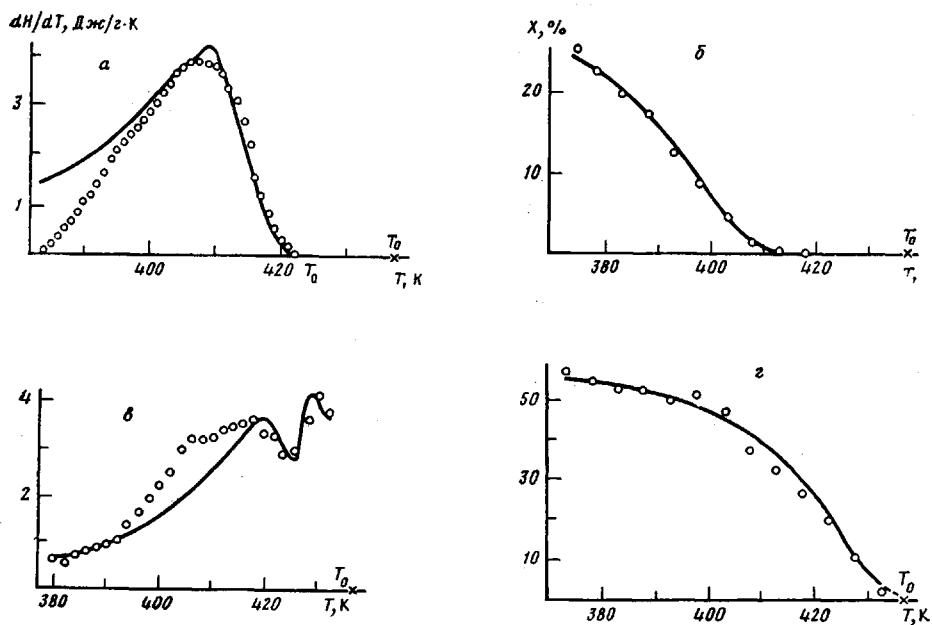


Рис. 2. Высокотемпературные эндоэффекты на кривых ДСК (*a*, *c*) и кривые плавления (*b*, *d*) для ОДМУ-1 (*a*, *b*) и ОДМУ-3 (*c*, *d*); точки соответствуют экспериментальным данным, прямые – теоретической зависимости

фрагменты. На основе сделанного предположения можно по формуле $(X-\alpha)/(1-\alpha)$ оценить относительную долю закристаллизовавшихся концевых фрагментов. В ОДМУ-1 эта доля $\approx 55\%$.

В ОДМУ-1 степень кристалличности уретановой составляющей и доля этой составляющей, объединенной в двухкомпонентные образования, хорошо совпадают. С учетом того, что концевые фрагменты самостоятельно не кристаллизуются, это совпадение позволяет заключить, что в ОДМУ-1 весь исследуемый двухкомпонентный раствор закристаллизован, т. е. кроме ТМУ закристаллизованы и практически все концевые фрагменты двухкомпонентных образований.

В ОДМУ-3 при вдвое меньшей концентрации концевых фрагментов в исследуемом растворе кристаллизация этих концевых фрагментов на фоне закристаллизованного ТМУ будет проявляться менее рельефно, чем в ОДМУ-1. При этом даже незначительная ошибка в определении X будет давать большой вклад в вычисляемую величину доли закристаллизовавшихся концевых фрагментов. Поэтому рассмотрим кристаллизацию концевых фрагментов в этом объекте только качественно. В ОДМУ-3 величина $X=70\%$. Это значение превышает долю низкомолекулярного диуретана в уретановой составляющей, как и в ОДМУ-1. Однако в ОДМУ-3 X несколько ниже, чем γ . Это отличие ОДМУ-3 от ОДМУ-1, кроме отмеченной выше причины, может быть обусловлено более широким распределением по составу двухкомпонентных образований в ОДМУ-3 по сравнению с ОДМУ-1. Однако по всем остальным признакам поведение уретановых составляющих в ОДМУ-3 и ОДМУ-1 совпадает, поэтому можно предположить, что в ОДМУ-3 концевые фрагменты в двухкомпонентных образованиях кристаллизуются, как и в ОДМУ-1, практически полностью.

Анализ оценок k и более наглядного параметра B (таблица) показывает, что в двухкомпонентных образованиях ОДМУ-1 и ОДМУ-3 смешанные кристаллы с низкомолекулярным диуретаном образуют только 0–10% имеющихся там (и закристаллизовавшихся) концевых фрагментов. Остальные 90 или все 100% концевых фрагментов, выделившихся в двухкомпонентные образования, смешанных кристаллов с низкомолекулярным диуретаном не образуют. Следовательно, компоненты исследуемого раствора кристаллизуются порознь.

Этот результат позволяет не рассматривать модель твердых растворов с «быстрой» диффузией примеси в твердой фазе, так как различие между «быстрой» и «медленной» диффузией примеси становится существенным только при достаточно больших значениях k [10].

Таким образом, при понижении температуры низкомолекулярный диуретан выкристаллизовывается практически в чистом виде, и высокотемпературный эндоэффект на ДСК-граммах ОДМУ-1, ОДМУ-3 обусловлен плавлением этих кристаллов ТМУ. Понижение точки плавления этих кристаллов при переходе от ОДМУ-3 к ОДМУ-1 обусловлено увеличением почти вдвое концентрации примеси в жидкой фазе исследуемого раствора. Таким образом, сделанное ранее [4] предположение о том, что большее понижение точки плавления кристаллических образований в ОДМУ-1 вызвано формированием смешанных кристаллов с большей концентрацией концевых фрагментов, оказалось неверным.

Вывод о раздельной кристаллизации концевых фрагментов и низкомолекулярного диуретана в совместных образованиях, вероятно, следует распространить и на «активные» аналоги исследуемых систем — олигодиенуретанэпоксиды [12], поскольку их поведение при плавлении качественно аналогично рассмотренным системам.

В работе [4] было показано, что в исследуемых системах кристаллизация имеет место только в их уретановой составляющей. Низкотемпературный эндоэффект, наблюдаемый в обеих системах в одной и той же области температур 340–350 К (рис. 1), на основе вышеизложенного может быть отнесен к окончанию плавления слоя концевых фрагментов.

Основываясь на полученных результатах, можно предположить следующую модель двухкомпонентного образования из низкомолекулярного диуретана и концевых фрагментов. Низкомолекулярный диуретан занимает сердцевину двухкомпонентного образования, а концевые фрагменты формируют окружающий эту сердцевину слой. При этом концевые фрагменты расположены в слое таким образом, что диеновая часть молекулы, непосредственно примыкающая к концевому фрагменту, находится по одну, внешнюю сторону рассматриваемого слоя и всего образования в целом. Такая модель двухкомпонентного образования объясняет отсутствие смешанных кристаллов между компонентами исследуемого раствора и позволяет предположить, что механизм влияния низкомолекулярного диуретана на кристаллизацию концевых фрагментов связан с эпитаксиальными явлениями.

Таким образом, низкомолекулярный диуретан выполняет роль инициатора кристаллизации тех концевых фрагментов, которые выделились в совместные с ним образования. При этом может закристаллизоваться по меньшей мере половина всех концевых фрагментов образца, как это наблюдалось в рассматриваемых системах. Поэтому введение в олигомер кристаллизующегося низкомолекулярного диуретана, аналогичного по химическому строению концевым фрагментам, позволяет направленно влиять на кристаллизацию этих фрагментов.

Автор благодарит Ю. К. Годовского и сотрудников его лаборатории за помощь, оказанную при получении кривых ДСК, и обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Межиковский С. М. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1976, т. 21, № 5, с. 591.
2. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.
3. Петров Г. Н., Калаус А. Е., Белов И. Б. В кн.: Синтетический каучук. Л.: Химия, 1976, с. 411.
4. Владимицов С. В., Арибуллин Ф. Р., Грасинская С. В., Маклаков Л. И., Синайский А. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1713.
5. Александров Ю. И. Точная криометрия органических веществ. Л.: Химия, 1975. 160 с.
6. Аникин А. Г., Дугачева Г. М. Определение чистоты органических веществ. 2-е изд. М.: Изд-во МГУ, 1973. 136 с.
7. Дегант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 471 с.

8. Кучеров А. П., Яремко А. М. Журн. прикл. спектроскопии, 1978, т. 29, № 5, с. 932.
9. Айвазян С. А. Статистическое исследование зависимостей. М.: Металлургия, 1968. 227 с.
10. Владимиров С. В. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 3317-82.- Опубл. в РЖХим., 1982, 20C66.
11. Клепиков Н. П., Соколов С. Н. Анализ и планирование эксперимента методом максимума правдоподобия. М.: Наука, 1964. 184 с.
12. Владимиров С. В., Маклаков Л. И., Синайский А. Г., Грасинская С. Б. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1978, т. 21, № 12, с. 1799.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
19.I.1984

CRYOSCOPY OF CRYSTALLINE FORMATIONS IN OLIGOMER SYSTEMS

Vladimirov S. V.

Summary

Introducing into the oligomer of crystallizing low-molecular fraction is shown to result in crystallization about of the half of all end fragments of oligomer molecules having the chemical structure analogous to this fraction. The cryoscopic analysis of two-component formations of low-molecular fraction and end fragments accomplished with the aid of DSC and IR-spectroscopy shows that all crystallized end fragments are incorporated into these formations and the mixed crystals between components are practically absent, i. e. the low-molecular fraction initiates the crystallization of end fragments into jointed formations.