

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ТИОЦИАНАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И АММОНИЯ

Чердабаев А. Ш., Кудайбергенов С. Е., Ушанов В. Ж.,
Бектуров Е. А.

Сведения об образовании высоко- и низкоплавких молекулярных комплексов между ПЭГ и солями щелочных металлов имеются в работах [1–3]. Ранее [4] методом рентгеновского рассеяния под большими углами исследованы молекулярные комплексы ПЭГ с NaSCN. Построены фазовая и структурная диаграммы с двумя новообразованиями, четырьмя твердыми растворами и четырьмя эвтектическими точками.

В данной работе методами высокотемпературной рентгеновской дифрак-

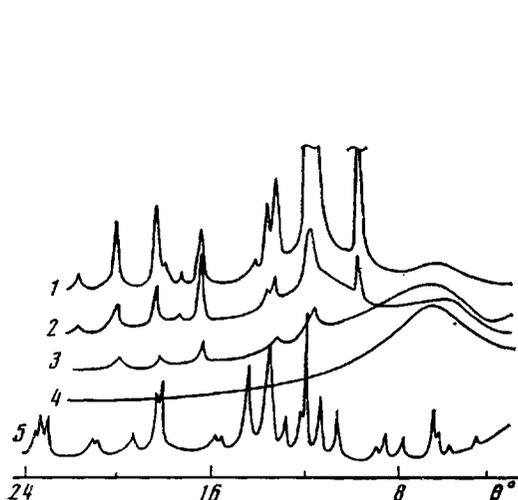


Рис. 1.

Рис. 1. Рентгенодиффрактограммы ПЭГ – KSCN при мольных отношениях исходных компонентов [ПЭГ]:[KSCN]=20:1 (1), 10:1 (2), 6:1 (3), 2:1 (4) и 1:1 (5)

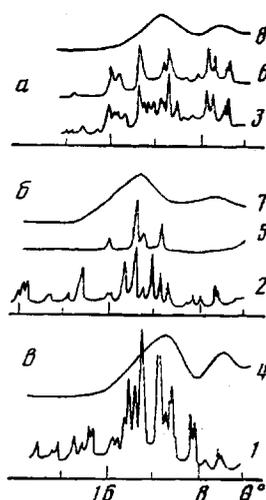


Рис. 2

Рис. 2. Рентгенодиффрактограммы молекулярных комплексов ПЭГ – NaSCN (а), ПЭГ – KSCN (б) и ПЭГ – NH₄SCN (в) при 298–353 (1), 298–363 (2), 298–398 (3), >363 (4), 363–433 (5), 398–443 (6), >433 (7), >443 К (8)

ции и оптической микроскопии изучены продукты взаимодействия ПЭГ с тиоцианатами калия, аммония, лития и цезия.

Комплексы ПЭГ ($M \cdot 3 \cdot 10^3$) с NaSCN, KSCN, NH₄SCN, CsSCN, LiSCN получали при различных мольных отношениях компонентов из метанола [5]. Рентгеновскую дифракцию исследовали с помощью прибора ДРОН-3 с высокотемпературной модифицированной приставкой УВД-2000 (точность определения температуры $\pm 2^\circ$).

На рис. 1 приведены диффрактограммы комплекса ПЭГ – KSCN в зависимости от мольного состава исходных компонентов. Видно, что с увеличением содержания соли степень кристалличности ПЭГ постепенно уменьшается и при соотношении 2:1 наблюдается переход в аморфное состояние. При отношении [ПЭГ]:[KSCN]=1:1 на диффрактограмме появляются линии, характерные для новообразования. Дальнейшее увеличение содержания соли приводит к образованию жидкого продукта при комнатной температуре и затрудняет последующие измерения.

Дифрактограммы комплексов ПЭГ — NH_4SCN , ПЭГ — LiSCN и ПЭГ — CsSCN получены также в зависимости от мольного соотношения ПЭГ : соль. В отличие от системы ПЭГ — KSCN тиоцианаты аммония, лития и цезия менее способны к комплексообразованию. В случае ПЭГ — LiSCN и ПЭГ — CsSCN комплекса не образуется в широком интервале изменений состава ПЭГ : соль (от 20 : 1 до 1 : 1). Постепенное исчезновение кристаллической структуры ПЭГ по мере увеличения содержания LiSCN и CsSCN , по-видимому, связано с разрушением спиральных структур участков цепи ПЭГ и переходом макромолекул в конформацию статистического клубка. ПЭГ с NH_4SCN взаимодействует при $M \geq 15 \cdot 10^3$, причем первоначально образовавшийся комплекс начинает кристаллизоваться при комнатной температуре только через несколько суток.

Высокотемпературные дифрактограммы комплексов показаны на рис. 2. Для систем ПЭГ — NaSCN и ПЭГ — KSCN обнаружено два типа молеку-

Температура кристаллизации T_K и форма новообразований в системе ПЭГ — соль для молекулярных комплексов двух типов MK_1 и MK_2

Состав комплексов ПЭГ : соль	T_K, K	Форма кристалла	
		MK_1	MK_2
ПЭГ : $\text{KSCN} = 1 : 1$	363	Мелкоферолитная	433 Дендриды
ПЭГ : $\text{LiSCN} = 1 : 1$	—	Аморфная	—
ПЭГ : $\text{CsSCN} = 1 : 1$	—	»	—
ПЭГ : $\text{NH}_4\text{SCN} = 1 : 1$	353	Мелкоферолитная	—
ПЭГ : $\text{NaSCN} = 4 : 1$	398	»	443 Крупноферолитная
ПЭГ : $\text{NaSCN} = 1 : 1$	539	Крупные ромбовидные	563 Удлиненные пластинки

лярных комплексов (MK_1 и MK_2 соответственно), тогда как для ПЭГ — NH_4SCN наблюдается только однофазное новообразование. Результаты исследований, проведенных с помощью оптической микроскопии в интервале от комнатной температуры до 450° , показаны в таблице. Обращает на себя внимание образование ромбовидных монокристаллов с более высокой температурой кристаллизации при эквимольном отношении ПЭГ и NaSCN .

Анализ полученных результатов показывает, что природа солей влияет на структуру молекулярных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lee C. C., Wright P. V. *Polymer*, 1978, v. 19, № 2, p. 234.
2. Parker J. M., Wright P. V., Lee C. C. *Polymer Commun.*, 1981, v. 22, № 10, p. 1305.
3. Lee C. C., Wright P. V. *Polymer*, 1982, v. 23, № 5, p. 681, 690.
4. Чердабаев А. Ш., Кудайбергенов С. Е., Бектуров Е. А. *Вестн. АН КазССР*, 1984, № 10, с. 70.
5. Fenton D. E., Parker J. M., Wright P. V. *Polymer*, 1973, v. 14, № 11, p. 589.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
19.IX.1985