

УДК 541.64.532.78

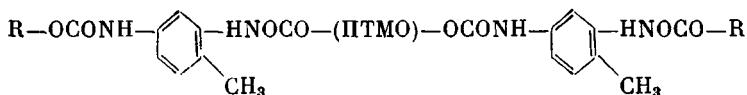
**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ПОЛИТЕТРАМЕТИЛЕНОКСИДА**

Маклаков Л. И., Дементьев И. Н.

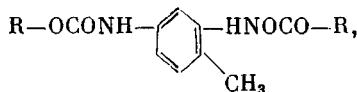
Методами колебательной спектроскопии, рентгеновской дифракции и ДТА изучены кристаллизации реакционноспособных и модельных уретановых олигомерных систем на основе политетраметиленоксида и характер возникающих при этом водородных связей. Кинетику кристаллизации описывали уравнением Аврами, что позволило сделать выводы о механизме зародышеобразования и роста кристаллических структур.

В настоящее время синтезирован и исследован ряд реакционноспособных олигомеров, в концевых фрагментах которых содержатся уретановые группы [1, 2]. Уретанфункциональные полимеры, полученные на основе таких олигомеров, обладают более высокими физико-механическими свойствами, чем соответствующие полимеры без уретановых фрагментов.

В настоящей работе изучены уретансодержащие олигомеры, синтезированные на основе политетраметиленоксида $[(CH_2)_4O]_n$ — (ПТМО), структуру которых можно описать формулой



В случае, если $R=-CH_2-CH-CH_2$, мы имеем дело с реакционноспособным олигомером (ПТМОЭ); если $R=-CH_3$, имеем нереакционноспособный модельный олигомер (ПТМОМ), с которым удобно проводить эксперименты при высоких температурах, так как отсутствует опасность химической спивки. Кроме чистых олигомеров исследованы и их смеси с соответствующими диуретанами (радикал R в смеси один и тот же)



где $R=-CH_3$ (ТМУ) или эпоксидный радикал (ТГУ), которые могут получаться самопроизвольно в ходе синтеза олигомеров, либо целенаправленно для регулирования свойств отверждаемых систем. Свойства чистых диуретанов исследованы в работах [3, 4].

Нами изучены смеси олигомеров с мольным соотношением олигомера: диуретан = 1 : 1; 1 : 2 и 1 : 3. Реакционноспособную смесь будем обозначать как ПТМОЭ- n , а модельную — ПТМОМ- n , где n — число молей диуретана в смеси, приходящихся на 1 моль олигомера.

Схема синтеза изучаемых олигомеров на основе ПТМО с концевыми гидроксильными группами с $M=1038$ аналогична схеме, применяемой при получении уретановых жидкоконформных каучуков [4]; химическая чистота и характеристики исходных продуктов описаны там же.

Как известно, ПТМО при обычных условиях является кристаллическим веществом, структура которого детально изучена [5]. Поэтому интересно выяснить, как влияет присоединение уретановых концевых фрагментов

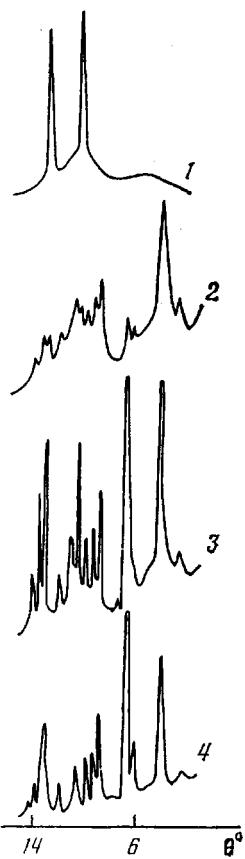


Рис. 1

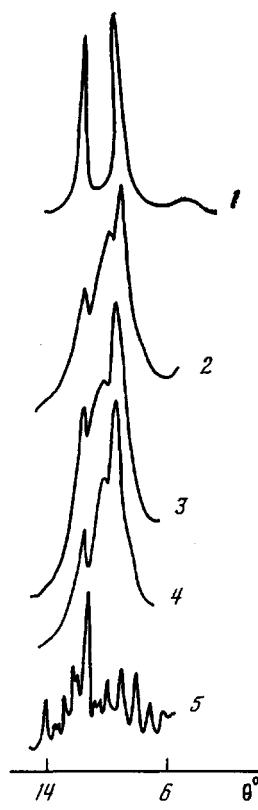


Рис. 2

Рис. 1. Рентгенограммы ПТМО (1), ПТМОМ-3 (2), нетермобо-работанного ПТМОМ-3 (3) и ТМУ (4)

Рис. 2. Рентгенограммы ПТМО (1), ПТМОЭ (2), ПТМОЭ-4 (3), ПТМОЭ-3 (4) и ТГУ (5)

на способность олигомеров к кристаллизации, на образующуюся структуру и кинетику процесса. Нетравиальным является и поведение смесей олигомеров с соответствующими диуретанами, так как последние в чистом виде сами по себе хорошо кристаллизуются. Кроме того, в работе по изучению жидких уретановых каучуков показано [4], что в аналогичных смесевых системах может происходить сокристаллизация молекул диуретана и концевых уретановых фрагментов олигомера.

Исследование олигомерных систем методом ДТА и дифракции рентгеновских лучей показало, что они при определенных условиях могут находиться в кристаллическом состоянии. Кристаллизацию олигомеров и их смесей проводили по 0° после выдержки в течение 30 мин при температуре, на 10° превышающей температуру плавления. На кривых ДТА четко проявляются эндотермические пики плавления. Температуры для исследованных объектов таковы: ПТМО 29; ПТМОМ 22; ПТМОЭ 21; ПТМОМ-1 18 и 130; ПТМОМ-3 17 и 132; ПТМОЭ-1 19; ПТМОЭ-3 18; ТМУ 168 и ТГУ 83°. Видно, что присоединение уретановых концевых фрагментов приводит к понижению температуры плавления блока ПТМО. Кроме того, в модельных олигомерных системах появляется второй пик, который обусловлен плавлением кристаллических образований, включающих диуретановые молекулы смеси. Температуры плавления этих образований ниже, чем для чистого диуретана.

Кристаллическое строение изученных систем подтверждается и данными по дифракции рентгеновских лучей. В рентгенограммах четко проявляются пики $\theta = 9^\circ 48'$ и $12^\circ 3'$, характерные для кристаллической структу-

ры ПТМО. Для смесевых композиций модельных систем ПТМОМ-*n* характерны пики, связанные со структурой кристаллического диуретана. Однако рентгенограммы не являются простой суперпозицией рентгенограмм ПТМО и диуретана. Это хорошо видно из рис. 1, где представлены рентгенограммы ПТМО, диуретана и смеси ПТМОМ-3, полученной кристаллизацией из расплава, а также приготовленной при комнатной температуре без изменения фазового состояния компонент. Видно, что относительные интенсивности в этих смесях сильно различаются, причем в случае нетермообработанной смеси рентгенограмма представляет собой наложение рентгенограмм ПТМО и диуретана.

Иная картина наблюдается в случае реакционноспособных олигомерных систем ПТМОЭ-*n*, когда четко видны (рис. 2) рефлексы, относящиеся к блоку ПТМО, и появляется дополнительный пик $\theta=10^{\circ}15'$, но ни при каком составе смеси не проявляются рефлексы диуретана. Таким образом, кристаллических образований с участием молекул диуретана в системах ПТМОЭ-*n* нет, о чем свидетельствует и отсутствие соответствующих пиков плавления на кривых ДТА. Появление дополнительного пика $10^{\circ}15'$ в рентгенограмме указывает на то, что кристаллическая структура уретанодержащего олигомера и смесей не полностью идентична структуре ПТМО, хотя и сохраняет основные ее черты, что подтверждается данными по ИК-спектрам.

ИК-спектры ПТМО в аморфном и кристаллическом состоянии хорошо изучены [5]. Установлено, что для кристаллического ПТМО характерны полосы 566, 745, 1000 и 1490 cm^{-1} . По присутствию этих полос в спектре можно судить о наличии кристаллической фазы в образце. ИК-спектры ПТМОМ и ПТМОЭ и их смесей с соответствующими диуретанами, закристаллизованных из расплава при 0° , содержит указанные полосы. Следовательно, можно сделать вывод о том, что в этих условиях блок ПТМО находится в кристаллическом состоянии и структура кристаллического блока в основном такая же, как в чистом олигомере. Таким образом, присоединение уретановых фрагментов к олигомерным молекулам ПТМО существенно не искажает образующейся кристаллической структуры последних.

Изучение полос валентных колебаний групп NH и C=O позволяет сделать определенные выводы о поведении уретановой части (уретановые концы олигомерных молекул и диуретановые молекулы) олигомерных систем.

Рассмотрим сначала модельные олигомерные системы ПТМОМ-*n*. В работе [4] показано, что для кристаллического состояния ТМУ характерна полоса 3265 cm^{-1} , для расплава — полоса 3340 cm^{-1} . ИК-спектр олигомера ПТМОМ (рис. 3) показывает лишь полосу в области 3315 cm^{-1} и очень слабую полосу 3450 cm^{-1} , относящуюся к колебаниям свободных групп NH. В случае смесей в спектре присутствуют полосы 3270 и 3315 cm^{-1} . Наличие полосы 3270 cm^{-1} , совпадающей по частоте с полосой кристаллического ТМУ, свидетельствует о существовании кристаллических структур с образованием водородных связей между уретановыми группами. По-видимому, в такие образования входят как молекулы низкомолекулярного диуретана, так и концевые уретановые фрагменты олигомерных молекул. Плавление этих структур и наблюдается на кривых ДТА в области 130° . Вторая полоса 3315 cm^{-1} в ИК-спектре смесей отличается по частоте от полосы, наблюданной в расплаве ТМУ, и связана с водородной связью уретановых групп NH на простой эфирный кислород блока ПТМО. Это подтверждается рассмотрением области валентных колебаний групп C=O. Действительно, в этих спектрах (рис. 3) четко проявляется полоса 1740 cm^{-1} , относящаяся к колебаниям свободных от H-связи групп C=O. Поскольку свободных групп NH в системах очень мало (полоса 3450 cm^{-1} очень слабая), ясно, что они могут быть связаны с простым эфирным кислородом блока ПТМО. Отметим, что дублет $1690, 1720\text{ cm}^{-1}$, характерный для кристаллического состояния ТМУ, указывает, как и наличие полосы 3270 cm^{-1} , о существовании уретановых кристаллических образований в изученных смесевых системах.

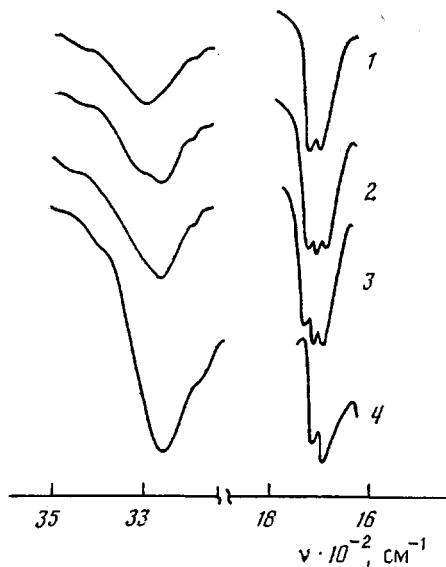


Рис. 3

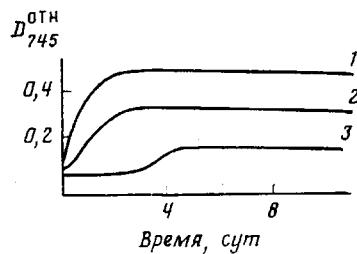


Рис. 4

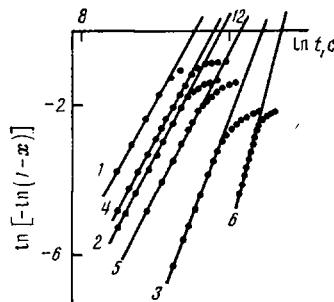


Рис. 5

Рис. 3. ИК-спектры ПТМО (1), ПТМОМ-1 (2), ПТМОМ-3 (3), закристаллизованных при 0° в течение 10 сут, а также кристаллического ТМУ (4)

Рис. 4. Зависимость относительной оптической плотности полосы 745 см⁻¹ от времени для ПТМОЭ (1), ПТМОЭ-1 (2) и ПТМОЭ-3 (3), закристаллизованных при 0°

Рис. 5. Зависимости $\ln[-\ln(1-x)]$ от $\ln t$ для ПТМОМ (1), ПТМОМ-1 (2), ПТМОМ-3 (3), ПТМОЭ (4), ПТМОЭ-1 (5) и ПТМОЭ-3 (6)

В случае реакционноспособного олигомера и смесей на его основе полос, связанных с кристаллическими образованиями уретановой компоненты системы, не наблюдается. В спектрах видна лишь полоса 3315 см⁻¹ ($\text{NH} \dots \text{O}$) и очень слабая полоса свободных групп NH. Таким образом, в данном случае кристаллических образований с участием уретановой составляющей системы нет, о чем свидетельствует отсутствие соответствующих пиков плавления на кривых ДТА и данные по дифракции рентгеновских лучей.

Остановимся на особенностях кинетики кристаллизации основного блока ПТМО при присоединении к нему диметилуретановых и эпоксиуретановых концевых фрагментов, а также при добавлении к олигомерам низкомолекулярных диуретанов той же природы, что и концевые фрагменты. Кинетика кристаллизации изучалась путем измерения оптической плотности полосы 745 см⁻¹, которая считалась пропорциональной содержанию кристаллической фазы. Для учета толщины образца проводилась нормировка этой полосы к полосе 770 см⁻¹, выбранной в качестве внутреннего стандарта. Результаты для реакционноспособных систем ПТМОЭ-*n* пред-

Значения индукционных периодов τ , полупериодов кристаллизации $t_{1/2}$, суммарной скорости кристаллизации k и параметра Аврами z для олигомерных систем ПТМОМ-*n* и ПТМОЭ-*n*

Системы	$\tau \cdot 10^{-4}$, с	$t_{1/2} \cdot 10^{-5}$ с	k	z
ПТМОМ	—	0,43	$3,4 \cdot 10^{-10}$	2
ПТМОМ-1	0,86	0,86	$9,4 \cdot 10^{-11}$	2
ПТМОМ-3	2,60	1,6	$1,7 \cdot 10^{-16}$	3
ПТМОЭ	—	0,86	$9,4 \cdot 10^{-11}$	2
ПТМОЭ-1	1,70	1,40	$3,6 \cdot 10^{-11}$	2
ПТМОЭ-3	26,0	3,20	$6,3 \cdot 10^{-23}$	4

ставлены на рис. 4. Кривые для модельных систем имеют аналогичный вид.

Исходный ПТМО кристаллизуется за несколько минут, т. е. настолько быстро, что достоверную кинетическую кривую методом ИК-спектроскопии в наших условиях снять было невозможно. Присоединение уретановых концевых фрагментов, как видно из рис. 4 и таблицы, значительно увеличивает время кристаллизации и заканчивается через 2–3 сут. Введение низкомолекулярного диуретана приводит к увеличению времени кристаллизации блока ПТМО в системе, а также к росту индукционных периодов кристаллизации. Причиной увеличения времени кристаллизации блока ПТМО и индукционных периодов является возникновение в данных олигомерных системах значительных межмолекулярных взаимодействий между концевыми фрагментами, молекулами диуретана и основной цепью олигомера.

Полученные зависимости относительной оптической плотности полосы 745 см⁻¹ от времени были пересчитаны в координатах Аврами и представлены на рис. 5. Видно, что в определенных пределах зависимости представляют прямые линии. Однако при больших временах наблюдается отклонение от линейности, что обусловлено сложностью системы и, по-видимому, влиянием уретановой компоненты системы. По наклону прямых участков зависимостей были рассчитаны значения параметра Аврами z , которые представлены в таблице. Для чистого ПТМО найдено, что $z=3$ [6]. В случае олигомеров ПТМОМ и ПТМОЭ, т. е. при присоединении концевых уретановых фрагментов, параметр Аврами понижается до значения $z=2$. Если в случае ПТМО предполагается трехмерный рост кристаллов [6], то в нашем случае, вероятно, наблюдается двумерный рост, что может быть объяснено блокированием роста в третьем измерении за счет уретановых концевых фрагментов, неспособных кристаллизоваться с основным блоком в единую кристаллическую систему. При введении в олигомер небольшого количества диуретана показатель Аврами z остается равным двум; при больших добавках показатель меняется, но ввиду сложности получающейся системы и, в частности, из-за образования второй кристаллической фазы в ПТМОМ-*n* интерпретировать это вряд ли возможно.

Авторы выражают благодарность А. Г. Синайскому и Т. С. Тетерук за предоставление образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Матвеева Н. Г. Успехи химии и физики полимеров. М., 1970. С. 252.
2. Петров Г. Н., Калаус А. Е., Белов И. Б. // Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л., 1983. С. 377.
3. Владимиров С. В., Маклаков Л. И., Синайский А. Г., Грасинская С. Б. // Журн. прикл. спектроскопии. 1976. Т. 25. № 3. С. 461.
4. Владимиров С. В., Арифуллин Ф. Р., Грасинская С. Б., Маклаков Л. И., Синайский А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1713.
5. Imada K., Tadokoro H., Umetohara A., Mirahashi S. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 8. P. 2807.
6. Trick G. S., Ryan J. M. // Polymer Preprints. 1966. V. 7. № 1. P. 92.

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
18.IV.1986

CRYSTALLIZATION OF OLIGOMER SYSTEMS ON THE BASIS OF POLYTETRAMETHYLENE OXIDE

Maklakov L. I., Dement'eva I. N.

Summary

Crystallization of reactive and model urethane oligomer systems on the basis of polytetramethylene oxide and the character of formed in this process hydrogen bonds have been studied by vibrational spectroscopy, X-ray diffraction and DTA methods. Kinetics of crystallization is described by Avraami equation, and such presentation permits to conclude the mechanism of nucleation and growth of crystalline structures.