

© 1990 г. Р. М. Мясникова, В. Д. Самарская

ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД — ω -ДОДЕКАЛАКТАМ

Изучена бинарная система ПЭО — ω -додекалактам. Использован комплексный подход, объединяющий метод температурной поляризационной микроскопии с рентгенографическими исследованиями и анализом экспериментальных результатов на базе законов органической кристаллохимии бинарных систем. В исследованной системе образуется молекулярный комплекс. На диаграмме состояния фазовые поля полимера и молекулярного комплекса разделены первой эвтектической точкой, которой соответствует концентрация $0,5 \leq c_E \leq 0,7$ мол.% додекалактама и $t_E = 51^\circ$. Фазовые поля молекулярного комплекса и мономера разделены второй эвтектической точкой: $c_E \geq 99,9$ мол.% додекалактама и $151,5 \leq t_E \leq 153^\circ$. Приведены кристаллографические данные для всех трех твердых фаз системы.

ПЭО среди ВМС считается хорошим комплексообразователем. При соответствующем подборе низкомолекулярных примесей, передко по их способности к образованию межмолекулярных водородных связей (Н-связей), ПЭО образует с ними молекулярные комплексы (МК). Их кристаллическая структура, построенная из молекул двух сортов, отличается от структур исходных компонентов и характеризуется не меньшей, а чаще большей плотностью упаковки молекул, чем в чистом полимере. Известны рентгенографические исследования МК, образованных ПЭО с молекулами мономеров — мочевиной и тиомочевиной [1], $HgCl_2$ [2], солями [3]. Детально изучен МК резорцина — ПЭО [4, 5]. Среди низкомолекулярных веществ хорошими комплексообразователями считаются лактамы. Известно, например, что ε -капролактам (КЛ) образует с одно- и двухосновными фенолами МК, которые являются основой производства водорастворимых kleев [6]. При этом не нарушается ассоциация молекул КЛ в циклические димеры с двумя Н-связями, а атом кислорода карбонильной группы участвует во второй Н-связи с гидроксильной группой фенола [7, 8].

Было установлено, однако, что в системе ПЭО — КЛ молекулярные комплексы не образуются [4]: диаграмма состояния этой системы относится к эвтектическому типу с температурой плавления эвтектики $40—42^\circ$ (температура плавления ПЭО $52—53^\circ$, КЛ 69°); на диаграмме состояния есть фазовая область твердого раствора: до 8–10 мол.% КЛ растворяются в матрице ПЭО, не изменяя ее структуры. Другой твердый лактам — ω -додекалактам (ДЛ) кристаллографически не изучен. В полимерной химии он широко используется, например, в реакциях сополимеризации с КЛ [9]. Между собой КЛ и ДЛ образуют диаграмму состояния эвтектического типа [10]. Можно думать, что молекулы ДЛ также димеризуются, а совместной укладке, т. е. образованию МК, препятствует несопоставимость размеров димеров КЛ и ДЛ.

Для изучения системы ПЭО — ДЛ использовали комплексный подход, объединяющий метод температурной поляризационной микроскопии с рентгенографическими исследованиями и анализом экспериментальных результатов на базе законов органической кристаллохимии бинарных систем [4, 11, 12]. В системе ПЭО — ДЛ образуется молекулярный комплекс (рис. 1).

В эксперименте использовали олигомер ПЭО с $M=2 \cdot 10^3$, $T_{пл}=53,5—53,7^\circ$ и поликообразный очищенный ДЛ с $T_{пл}=153^\circ$. Основные трудности были связаны с большой разницей температур плавления компонентов и значительной вязкостью ДЛ, начинающейся от $\sim 130^\circ$. Смеси с заданной концентрацией компонентов тщательно растирали и затем расплавляли. Втягиванием расплава в тонкостенный стеклянный капилляр с последующим быстрым охлаждением получали образцы для рентгенографического анализа. Капли расплавов (разного состава), помеща-

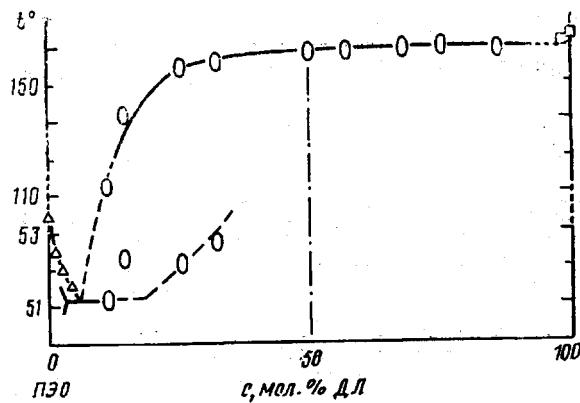


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ПЭО – ДЛ

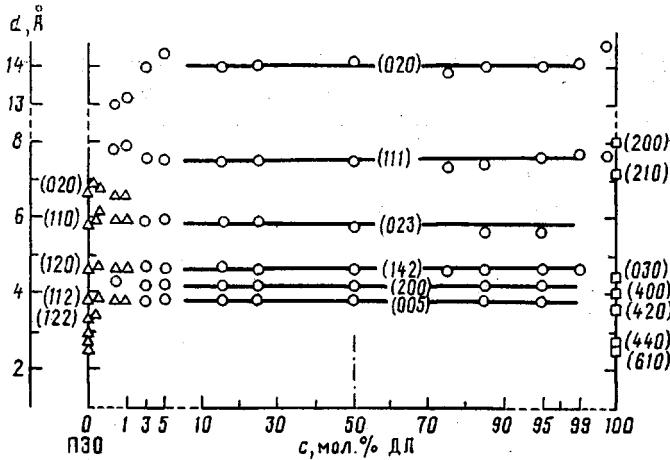


Рис. 2. Характеристические межплоскостные расстояния для всех трех твердых фаз системы ПЭО – ДЛ

емые на разогретое предметное стекло под покровное стекло и быстро охлажденные, использовали для установления точек линий ликвидуса и солидуса методом температурной поляризационной микроскопии. Ориентированный образец МК получить не удалось. Прессование смешанного сплава в форме при разных температурах не приводило к образованию МК; спрессованная таблетка в отличие от чистого ПЭО получалась хрупкой даже при малом содержании ДЛ (7 мол.%) и механической обработке не поддавалась. Таким образом, все рентгенографические исследования МК проводили на изотропных образцах.

Из-за отсутствия кристаллических данных для ДЛ были предприняты усилия по выращиванию монокристаллов. Многократной перекристаллизацией ДЛ из этанола с добавлением дистиллированной воды и нескольких капель изопропанола удалось выделить нитевидные непрозрачные псевдокристаллы, не более 0,1 мм в диаметре, каждый из которых все же состоял из пучка параллельных еще более тонких нитей. Рентгенограммы, снятые с неподвижных псевдокристаллов, оказались подобными рентгенограммам от вращающегося монокристалла, снятых на плоскую пленку, что свидетельствует о сильной аксиальной текстуре образцов. По этим рентгенограммам однозначно определен период идентичности вдоль оси нити $c=4,98 \text{ \AA}$. Очень четкие рефлексы на пульевой слоевой удалось проиндексировать и тем самым определить параметры a , b , γ элементарной ячейки ДЛ (таблица).

Независимой проверкой этих данных послужила расшифровка дебаеграммы, полученной от порошкового образца ДЛ. Элементарная ячейка кристалла МК определена в результате индицирования выбранных на рентгенограммах четырех интенсивных рефлексов, которых наверняка нет на рентгенограммах ПЭО и ДЛ; их межплоскостные расстояния $d_i=13,95$; 7,47; 4,16 и 3,80 \AA получены усреднением соответствующих значений d_i для составов, содержащих 15, 25, 50 и 85 мол. % ДЛ в образцах: как видно из рис. 2, в фазовой области стабильного состояния МК ве-

Кристаллографические данные для всех твердых фаз системы ПЭО – ДЛ

Фаза	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Угол моноклинности кристалла, град	<i>V</i> ячейки, Å ³	<i>Z</i>	<i>V_m</i> , Å ³	<i>ρ_{рентг}</i> , г/см ³	<i>k</i>
ПЭО	8,16	12,99	19,30	$\beta = 126,5$	1644,5	$28 = 4 \cdot 7_2$	43,1	1,245	0,73
МК	8,34	27,97	19,00	$\gamma = 94$	4421,3	$28 = (2 \cdot 7_2) + 14$	$261,1 = 43,1 + 218$	1,269	0,83
ДЛ	16,01	13,25	4,98	$\gamma = 96$	1050,6	4	218,0	1,247	0,83

личины d_i практически не меняются. Остальные независимые рефлексы МК проиндцировали в найденной установке. Выбор разумного варианта индицирования основывался на постулате о близости или кратности периодов *c* (ось фибрillard) элементарных ячеек исходного полимера и МК на его основе. На рис. 2 представлены величины характеристических d_i и их индексы для всех трех фаз. В фазовом поле МК не происходит заметных изменений функций $d_i = f(c)$ – это одно из основных отличий МК от истинных твердых растворов замещения [11].

На диаграмме состояния системы ПЭО – ДЛ (рис. 1) удалось почти полностью построить линии ликвидуса для двух из трех твердых фаз; линии солидуса построены лишь частично в связи с трудностями фиксации начала плавления смешанных образцов. Фазовые поля ПЭО и МК разделены первой эвтектической точкой, которой соответствует концентрация $0,5 \leq c_E \leq 0,7$ мол. % ДЛ и $t_{E_i} = 51^\circ$. Область от $\sim 0,7$ до ~ 5 мол. % ДЛ представляет собой переходную зону: наблюдали двухфазность некоторых образцов, а также значительные колебания величин d_i (рис. 2); можно предположить, что происходит «становление» структуры МК. Фазовые поля МК и ДЛ разделены второй эвтектической (возможно, перитектической) точкой при $c_E \geq 99,9$ мол. % ДЛ и $151,5 \leq t_{E_i} \leq 153^\circ$; колебания величин d_i и двухфазность образцов наблюдали при $c \geq 99$ мол. % ДЛ, но даже при 99,9 мол. % ДЛ на двухфазных рентгенограммах преобладали рефлексы МК. Из-за указанных выше особенностей ДЛ более детально изучить эту вторую «переходную зону» диаграммы состояния не удалось.

Пологий характер максимума, ограничивающего обширное фазовое поле МК, свидетельствует о значительной диссоциации МК при температурах, близких к плавлению; при комнатной температуре образцы в области стабильных концентраций МК были однофазными. Центр максимума приходится на концентрацию 50 мол. % ДЛ, что соответствует стехиометрическому соотношению 1 : 1, т. е. на одно мономерное звено цепи ПЭО приходится одна молекула ДЛ. Такое же соотношение получено в результате обработки рентгеновских данных: кристаллографические параметры для всех трех фаз представлены в таблице (данные для ПЭО взяты из работы [13] и проверены индицированием рентгенограммы изотропных образцов). Здесь *Z* – количество молекул или мономерных звеньев в элементарной ячейке; молекула ПЭО и в структуре чистого полимера и в МК сохраняет конформацию двузаходной спирали 7_2 ; четное число молекул ДЛ в структурах чистого ДЛ и МК может говорить об их димеризации в обеих структурах. Значения плотностей $\rho_{\text{рентг}}$, как правило, выше экспериментальных, поскольку рассчитываются для идеального кристалла; так, для ПЭО $\rho_{\text{эксп}} = 1,12 - 1,21$ г/см³, для ДЛ измерена лишь плотность расплава $\sim 0,98$ г/см³.

Величины *V_m* (собственный объем молекулы или мономерного звена) рассчитаны по инкрементам объемов [14, 15]. Как и ожидалось, коэффициент *k* упаковки молекул в структуре МК выше, чем в исходном полимере. При столь большой протяженности фазового поля МК по шкале концентраций возможно не только скопление излишков молекул ДЛ в аморфных областях полимерной матрицы, но и недостаток их в кри-

сталлитах. Так, если в элементарной ячейке МК вместо 14 молекул ДЛ содержится 8, 10, 12 или 16, то коэффициент упаковки равен соответственно 0,53; 0,63; 0,73 и 0,925 (эти значения находятся в пределах, допустимых даже для низкомолекулярных кристаллических веществ [15], тем более они приемлемы для ВМС и МК на основе полимерных матриц).

Сравнение диаграмм состояния систем КЛ – ДЛ, ПЭО – КЛ и ПЭО – ДЛ подтверждает основной вывод этого направления исследований [11]: анализ физико-химических свойств исходных компонентов не дает возможности однозначно предсказывать тип их диаграммы состояния; т. е. в любом случае необходимо экспериментальное определение диаграммы состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tadokoro H., Yashihara T., Chatani Y., Murahashi Sh.* // J. Polymer Sci. B. 1964. № 2. P. 363.
2. *Ivamoto R., Saito Y., Ishihara H., Tadokoro H.* // J. Polymer Sci. A-2. 1968. V. 6. P. 1509.
3. Чедабаев А. Ш., Кудайбергенов С. Е., Ушанов В. Ж., Бектуров Е. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 580.
4. Мясникова Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 564.
5. *Myasnikova R. M., Titova E. F., Obolonkova E. S.* // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 403.
6. Оя Х. П., Мясникова Р. М. // Журн. структур. химии. 1972. Т. 13. № 5. С. 953.
7. Оя Х. П., Мясникова Р. М., Китайгородский А. И. // Кристаллография. 1974. Т. 19. № 6. С. 1170.
8. Оя Х. П., Мясникова Р. М. // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. № 6. С. 1094.
9. Котельников В. А., Данилевская Л. Б., Курашев В. В., Фрунзе Т. М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 5. С. 365.
10. Мясникова Р. М., Самарская В. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 739.
11. Мясникова Р. М. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: Ин-т кристаллографии им. А. В. Шубникова АН СССР, 1980. 371 с.
12. Китайгородский А. И. Смешанные кристаллы. М., 1983. 280 с.
13. *Tadokoro H., Chatani Y., Yoshihara T., Tahara S.* // Makromolek. Chem. 1964. B. 73. S. 109.
14. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 494.
15. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М., 1955. 558 с.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
25.08.89

Коломенский педагогический институт