

© 1991 г. Е. Г. Атовмян, Л. Т. Касумова, Т. Н. Федотова,  
Я. И. Эстрин

## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОЛИГОБУТАДИЕНАХ С КОНЦЕВЫМИ ВТОРИЧНЫМИ АМИНОГРУППАМИ

Проведен синтез олигобутадиенов с концевыми вторичными аминогруппами, содержащими алкильные и(или) арильные радикалы при атоме азота. Определены плотность и характеристики ММР олигомеров. Методами ИК-спектроскопии и микрокалориметрии исследованы характер и энергетика межмолекулярных взаимодействий в этих олигомерах. Отмечен более низкий энергетический уровень взаимодействий по сравнению с олигобутадиенами с гидроксильными концевыми группами. При самоассоциации концевых вторичных аминогрупп и их сольватации олигомерными цепями специфических взаимодействий типа водородной связи не наблюдается.

В химии и технологии ПУ накоплен богатый опыт по синтезу этих полимеров из диизоцианатов и олигомеров с гидроксильными концевыми реакционноспособными группами (КГ): простых и сложных олигоэфиров, а также олигодиенов. В связи с этим в последние годы появились работы, посвященные исследованию физико-химических свойств и реакционной способности олигодиенов с гидроксильными КГ [1–3]. Олигодиены с другими, в частности аминными, КГ оказались обойденными вниманием исследователей. Между тем известно, что полимочевины, образующиеся при взаимодействии диаминов с диизоцианатами, обладают более высокой термической стабильностью по сравнению с ПУ. Кроме того, аминные КГ позволяют в принципе расширить ассортимент отверждающих агентов, так как они могут реагировать с эпоксидами, галоидалканами, ангидридами и др.

Нами были проведены синтез, анализ и изучение физико-химических свойств олигобутадиенов с аминными КГ (АОБД). Вторичные аминогруппы (ВАГ) были выбраны по следующим соображениям: ВАГ содержат один подвижный атом водорода, поэтому такие АОБД можно рассматривать в качестве аналогов хорошо изученных  $\alpha$ - и  $\alpha,\omega$ -гидроксиолигобутадиенов (ГОБД) с точки зрения как их физико-химических свойств так и механизма их взаимодействия с изоцианатами. Известно, что аллилтиевые соединения гладко реагируют с альдиминами (основания Шиффа), образуя с высоким выходом вторичные амины [4]. Описано получение АОБД взаимодействием моно- и дилитийолигодиенов с ароматическими основаниями Шиффа [5], однако в указанной работе нет сведений об их строении и свойствах, отмечается лишь возможность использования их в качестве полимерных антиоксидантов.

Синтезировали ряд АОБД с ароматическими алифатическими и смешанными ВАГ взаимодействием дилитийолигодиенов с соответствующими альдиминами, определили физико-химические характеристики полученных олигомеров и исследовали характер и энергетику межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в них, в значительной степени влияющих на реакционную способность КГ.

**Синтез альдиминов.** N-фенилбензилиденамин (**ФБА**) получали по методике [6],  $T_{\text{пп}}=51-53,5^\circ$ ; N-метилбензилиденамин (**МБА**) — по методике [7],  $T_{\text{пп}}=55^\circ/6$  мм рт. ст.,  $n_D^{25}=1,5495$ . N-( $\alpha$ -бутил)бензилиденамин (**ББА**) получали аналогично МБА,  $T_{\text{пп}}=103,5-104^\circ/9$  мм рт. ст.,  $n_D^{17,5}=1,4844$ . N-метил-изо-бутилиденамин (**МИБА**) — по методике [8],  $T_{\text{пп}}=67,5-70^\circ/755$  мм рт. ст.

**Синтез АОБД.** К раствору «живого» дилитийолигобутадиена в бензоле, гептане или в деароматизированном бензине при интенсивном перемешив-

вании добавляли альдимин в количестве, на 20% превышающем расчетное по отношению к активному литию. Жидкие альдимины вводили в реактор непосредственно шприцем в токе аргона, ФБА – в виде насыщенного бензольного раствора.

Реакционную смесь перемешивали при 30–32° в течение 1 ч. Очистку и выделение олигомеров проводили по способу [9].

Определение ММ и ММР олигомеров проводили методом ГПХ на хроматографе GPC-200 фирмы «Waters» по методике [10].

Потенциометрическое титрование аминных КГ проводили в смеси бензол – метилэтилкетон (1 : 1) 0,1 н. раствором  $\text{HClO}_4$  в метилэтилкетоне, используя платиновый и каломельный электроды. В качестве солевого мостика в каломельном электроде использовали насыщенный раствор  $\text{KCl}$  в метаноле. Титрование растворов после обработки их салициловым альдегидом или уксусным ангидридом проводили аналогично. Плотности олигомеров определяли пикнометрически. Пикнометры объемом 1–2 см<sup>3</sup> заполняли олигомером в вакууме. Величины плотностей, представленные в таблице как  $\rho_s$ , находили усреднением результатов 10–12 измерений со среднеквадратичным отклонением не более  $5 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>. Коэффициенты объемного расширения в интервале 30–60° примерно одинаковы для всех олигомеров и составляют в среднем  $7,8 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>/г. К ИК спектроскопические измерения выполняли на спектрофотометре UR-20 (щелевая программа 4, скорость сканирования 25 и(или) 64 см<sup>-1</sup>/мин) в интервале частот валентных колебаний N—H.

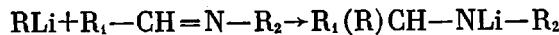
Характеристики олигобутадиенов с концевыми вторичными аминогруппами

Образец	Альди-мин	Концевая группа	$\bar{M}_n$	[NH] ммоль/ г	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup> (30°)		$\Delta h_{fo}$ кДж/ см <sup>3</sup>	$v_{\text{макс}}$ , см <sup>-1</sup>
						эксперимент	расчет		
I	ФБА	$-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\downarrow$ $\text{C}_6\text{H}_5$	1920	0,75	1,08	0,9116	0,9038	7,20	3418
II	ФБА	$-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\downarrow$ $\text{C}_6\text{H}_5$	2505	0,58	1,04	0,9065	0,9009	5,90	
III	ФБА	$-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\downarrow$ $\text{C}_6\text{H}_5$	7310	0,31	1,06	0,8967	0,8945	4,26	3418
IV	ББА	$-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9$ $\downarrow$ $\text{C}_6\text{H}_5$	3290	0,37	1,15	0,8930		4,35	
V	ББА	$-\text{CH}-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9$ $\downarrow$ $\text{C}_6\text{H}_5$	4060	0,28	1,05	0,8915		4,22	3332
VI	МВА	$-\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_3$ $\downarrow$ $\text{C}_6\text{H}_5$	2050	0,45	1,08	0,8927		5,06	3345
VII	МИБА	$-\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_3$ $\downarrow$ $\text{C}_6\text{H}_5$	4600	0,20	1,03	0,8872		3,75	3345

Теплоты смешения олигомеров со скваланом (гидрированный гексамер изопрена) измеряли в изотермическом микрокалориметре типа Кальве методом последовательных разбавлений по методике [11].

Результаты анализов полученных АОБД и данные проведенных измерений приведены в таблице.

Хотя, судя по литературным данным, взаимодействие литийорганических соединений с основаниями Шиффа по схеме



приводит (после замены лития на водород) к образованию вторичных аминов с высоким выходом [4], считали необходимым проверить возможность протекания побочных реакций при взаимодействии дилитий-олигодиенов с альдиминами, поскольку наличие КГ, отличающихся от ВАГ, могло бы исказить результаты исследования.

Данные по анализу ММР образцов АОБД показывают, что при обработке «живого» дилитийолигобутадиена альдимином не происходит заметных изменений ММР исходного олигомера. Это свидетельствует об отсутствии реакции сочетания олигомерных цепей. При потенциометрическом титровании АОБД хлорной кислотой наблюдается один скачок потенциала как при титровании исходного АОБД, так и после его взаимодействия с уксусным ангидрилом или с салициловым альдегидом. Если бы олигомеры содержали, помимо вторичных аминогрупп, первичные либо третичные аминогруппы, то после обработки одним из этих реагентов наблюдалось бы два скачка потенциала [12]. Следовательно, можно считать доказанным, что синтезированные олигомеры не содержат никаких функциональных групп основного характера, которые отличались бы от ВАГ.

Таким образом, полученные АОБД представляют собой олигомеры бутадиена не очень высокой ММ с узким ММР, содержащие на концах цепей вторичные аминогруппы, соединенные с арильными и алкильными радикалами в различных комбинациях. Данные по плотности АОБД, а также результаты ИК-спектроскопических и калориметрических исследований были использованы для анализа природы и энергетики ММВ в этих олигомерах.

Как видно из таблицы, для АОБД с одинаковыми концевыми группами (образцы I–III) наблюдается уменьшение плотности с ростом ММ олигомера в отличие от увеличения плотности с ростом длины цепи бесфункциональных ОБД [1]. Плотность АОБД с арилалкильными и алкильными КГ ниже, чем у АОБД с диарильными КГ соответствующей ММ. Наблюдаемые закономерности в первом приближении хорошо объясняются исходя из принципа аддитивности, если учесть значительное различие в плотности «основной цепи» (плотность бесфункционального ОБД составляет 0,88–0,89 г/см<sup>3</sup> [1]) и фрагментов концевых групп. Так, например, N-фенилбензиламин, который можно рассматривать как модель концевой группы образцов I–III, имеет плотность в кристаллическом состоянии 1,0618 г/см<sup>3</sup> [13].

С использованием данных по плотностям бесфункциональных ОБД различных ММ [1] рассчитаны плотности олигомеров I–III в предположении об аддитивности удельных объемов. Рассчитанные значения плотностей действительно убывают с ростом ММ олигомеров, однако они оказались несколько ниже экспериментальных значений. Если АОБД рассматривать как раствор концевых групп в ОБД, в этом случае можно говорить об отрицательном объеме смешения компонентов (относительно аддитивного). Это явление может свидетельствовать о наличии специфических ММВ между КГ и звеньями основной цепи олигомера. Из-за отсутствия сведений о плотностях соединений, моделирующих концевые группы олигомеров IV–VII, была сделана лишь оценка с учетом плотностей веществ близкого строения. Во всех случаях обнаружены те же закономерности, что и для олигомеров I–III.

Для ГОБД было показано, что концевые гидроксильные группы связаны водородными связями как друг с другом, так и с основными цепями (O—H... π-электроны связи C=C) [2]. Для выявления специфических ММВ концевых групп в АОБД были проанализированы их ИК-спектры в области валентных колебаний связей N—H. В свете предыдущих исследований ММВ в ГОБД [14] полученные результаты оказались несколько неожиданными. Установлено, что валентные колебания атома водорода аминогруппы не возмущены специфическими взаимодействиями. Это

заключение основано на том, что полосы поглощения N—H узкие, симметричные, с острой вершиной. Разбавление образцов инертными растворителями ( $\text{CCl}_4$ , алканы) в пределах точности эксперимента не влияет на форму и положение полос. Частота максимума полосы зависит только от строения концевой группы. Так, для образца V частота максимума совпадает с частотой для ди-*n*-бутиламина, растворенного в бесфункциональном ОБД, а для образцов VI и VII — диизообутиламина. Частота полосы валентных колебаний связей N—H в образцах I—III близка к таковой в N-(метилбензил)-*n*-анизидине. Частоты максимумов полос приведены в таблице. Коэффициенты экстинкции полос валентных колебаний N—H в олигомерах соответствуют коэффициентам экстинкции модельных соединений. Таким образом, результаты ИК-спектроскопических исследований приводят к однозначному выводу о том, что в отличие от ГОБД в изучаемых олигомерах отсутствуют какие-либо ММВ, которые можно отнести к водородным связям.

Отсутствие специфических ММВ группы NH не исключает возможности взаимодействия аминных концевых групп между собой. Для оценки энергии ММВ в АОБД по методике [11] определены парциальные удельные теплоты растворения олигомеров в сквалане, выбранном в качестве инертного растворителя, при бесконечном разбавлении ( $\Delta\bar{h}$ , Дж/см<sup>3</sup>). В предположении, что в условиях бесконечного разбавления все контакты КГ и звеньев ОБД-цепей друг с другом заменены их контактами со скваланом, можно записать

$$\Delta\bar{h} = \Delta\bar{h}_1 + \Delta\bar{h}_2 + \Delta\bar{h}_3, \quad (1)$$

где  $\Delta\bar{h}_1$ ,  $\Delta\bar{h}_2$  и  $\Delta\bar{h}_3$  — предельные теплоты растворения ОБД-цепей, мономерных КГ, сольватированных ОБД и самоассоциированных КГ соответственно.

Величина  $\Delta\bar{h}_1 = 3,7$  Дж/см<sup>3</sup> [11], поэтому уравнение (1) можно переписать в виде

$$\Delta\bar{h} - 3,7 = \Delta\bar{H}_2 c_m + \Delta\bar{H}_3 c_{ac}, \quad (2)$$

где  $\Delta\bar{H}_2$  и  $\Delta\bar{H}_3$  — мольные энталпии диссоциации комплексов КГ — ОБД и КГ — КГ при переходе их из АОБД в бесконечно разбавленный раствор олигомера в сквалане, а  $c_m$  и  $c_{ac}$  — концентрации мономерных КГ, сольватированных ОБД и самоассоциированных КГ соответственно. Если предположить, что в отсутствие растворителя  $c_{ac} \ll c_o$  (общей концентрации КГ), а самоассоциаты КГ представляют собой димеры, то уравнение (2) можно заменить приближенным уравнением

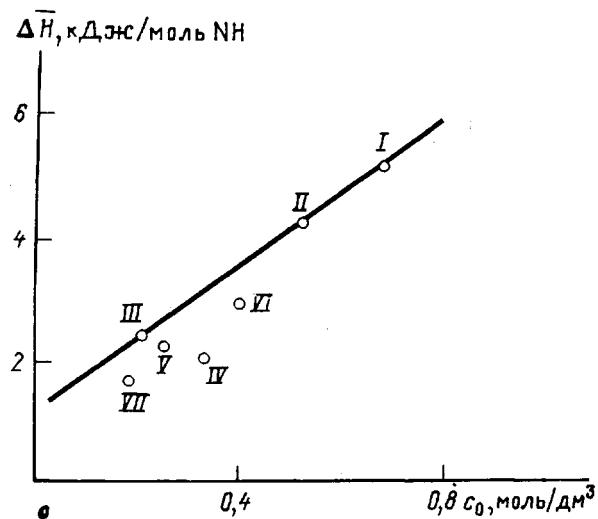
$$\Delta\bar{h} - 3,7 = \Delta\bar{H}_2 c_o + \Delta\bar{H}_3 K c_o^2 \quad (3)$$

или

$$(\Delta\bar{h} - 3,7) / c_o = \Delta\bar{H}_2 + \Delta\bar{H}_3 K c_o,$$

( $K$  — константа равновесия реакции димеризации КГ в олигомере). Выражение в левой части уравнения (3) можно рассматривать как предельную мольную энталпию растворения концевых групп ( $\Delta\bar{H}_{it}$ , кДж/моль).

Справедливость сделанного предположения подтверждается линейной зависимостью  $(\Delta\bar{h} - 3,7) / c_o$  от  $c_o$  для образцов I—III, представленной на рисунке, из которой определены значения  $\Delta\bar{H}_2 = 1,17$  кДж/моль и  $\Delta\bar{H}_3 K = -5,77$  кДж·дм<sup>3</sup>/моль<sup>2</sup>. Относительная энталпия взаимодействия диарильной КГ с основной цепью ОБД  $\Delta H_2$  в ~5 раз превышает энталпию взаимодействия между мономерными звеньями ОБД, но почти на порядок меньше энталпии взаимодействия гидроксильных групп с  $\pi$ -электронами двойной связи в ГОБД [2,11]. Величину  $\Delta\bar{H}_3$  можно принять близкой к сумме предельных теплот растворения N-метиланилина и бензола в циклогексане, равной 15 кДж/моль [15]. Отсюда  $K = 0,26$  дм<sup>2</sup>/моль, что явля-



Зависимость предельной теплоты растворения концевых групп АОБД в сквалане от их концентрации в олигомерах. Цифры у точек соответствуют номерам образцов в таблице

ется вполне разумным при сопоставлении с аналогичной величиной ( $\sim 1 \text{ дм}^3/\text{моль}$  [2]) для самоассоциации концевых гидроксильных групп в ГОБД. Как видно из рисунка, предельные теплоты растворения в сквалане КГ образцов IV–VII несколько ниже, чем для образцов I–III, что соответствует их строению.

Одним из фундаментальных вопросов химии полимеров является вопрос о зависимости реакционной способности функциональных групп от длины полимерной цепи. Однако выделить такую зависимость в чистом виде (если она имеет место) довольно затруднительно. Так, например, в работе, посвященной изучению реакционной способности гидроксиолигобутадиенов [3], показано, что основным фактором, влияющим на скорость взаимодействия концевых гидроксильных групп с изоцианатом, является состояние ассоциации гидроксильных групп. Поскольку соотношение между концентрациями OH-групп в различных состояниях (свободные, ассоциаты OH...OH и OH...π-электроны) зависит от суммарной концентрации OH-групп, определяемой величиной ММ олигомера, наблюдаемое уменьшение реакционной способности OH-групп с ростом ММ не может быть объяснено влиянием длины цепи. Напротив, эта зависимость удовлетворительно описывается схемой, предполагающей различия в реакционной способности разных типов ассоциатов и независимость ее от длины цепи.

В то же время изложенные выше результаты изучения АОБД показывают, что в этих олигомерах самоассоциация КГ и их сольватация олигомерной цепью не затрагивают реакционный центр – аминогруппу. Поэтому полагаем, что АОБД представляют собой уникальный объект для изучения зависимости реакционной способности КГ олигомера от длины цепи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атовмян Е. Г., Лебедева А. В., Черный Г. И. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 1. С. 52.
2. Атовмян Е. Г., Батурина С. М., Лодыгина В. П., Федотова Т. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 131.
3. Гафурова М. П., Лодыгина В. П., Григорьевна В. А., Черный Г. И., Комратова В. В., Батурина С. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 358.
4. Courtois G., Miginiac L. // J. Organomet. Chem. 1974. V. 69. № 1. P. 1.

5. Петров Г. Н., Шмагин В. П., Васильева И. Н., Пиогровский К. Б., Барбарина Т. П., Спасскова А. И., Аб З. Л., Поляков Ю. Н., Чалухина М. А., Дубинский Я. А. А. с. 331682 СССР // Б. И. 1972. № 13.
6. Синтезы органических препаратов. Сб. 1. М., 1949.
7. Синтезы органических препаратов. Сб. 6. М., 1956.
8. Tiollais R. // Bull. Soc. Chim. France. 1947. V. 14. P. 709.
9. Абросимов А. Ф., Батурина С. М., Брикенштейн Х.-М. А., Касумова Л. Т., Ко- силко А. Б., Першикова Н. И., Эстрип Я. И. А. с. 829635 СССР // Б. И. 1981. № 18.
10. Атовмян Е. Г., Кузаев А. И. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 1. С. 104.
11. Атовмян Е. Г., Батурина С. М., Федотова Т. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 137.
12. Денеш И. Титрование в неводных средах. М., 1971.
13. Справочник химика. Т. 2. М.; Л., 1963.
14. Атовмян Е. Г., Батурина С. М., Лодыгина В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 1. С. 7.
15. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Новиков В. Б., Коновалов А. И. // Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. № 12. С. 2681.

Отделение Института  
химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26.02.91

УДК 541(64+127):532.78

© 1991 г. Р. А. Гаспарян, В. Г. Баранов,  
С. Я. Френкель

## ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЕ И КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Рассмотрен вопрос о влиянии ММ на процесс зародышеобразования и последующей кристаллизации гибкоцепных полимеров. Полученные выражения позволяют объяснить наблюдаемые в эксперименте зависимости скорости зародышеобразования и кристаллизации как от температуры, так и от ММ. При разумном предположении относительно зависимости величины вектора линейного роста кристаллита в радиальном направлении от времени удается получить хорошее согласие теории с экспериментальными данными по кинетике кристаллизации полимеров.

При описании кристаллического состояния удобно рассматривать полимер как систему, состоящую из огромного числа микрообластей, включающую в себя кристаллит и валентно связанную с ним аморфную фазу. Рассматривая в термодинамическом отношении эти микрообласти как замкнутые системы, в работе [1] нашли выражение для термодинамического потенциала  $\Delta g$  образования ламеллярного кристаллита толщиной  $l$  и площадью поперечного сечения  $S$

$$\Delta g = 2\sigma_t S + c\sigma_b \sqrt{S} l - \Delta h (1 - T/T_{пл}^0) Sl + \sigma \frac{l}{L-l} S, \quad (1)$$

где  $\sigma_t$ ,  $\sigma_b$  — удельная торцевая и боковая поверхностные энергии;  $\Delta h$ ,  $T_{пл}^0$  — удельная энталпия и температура плавления идеального макроскопического кристалла;  $L$  — размер микрообласти вдоль оси цепи;  $c$  — константа, определяемая формой кристаллита. Последнее слагаемое в формуле (1) связано с изменением конформационной энтропии  $\sum_i \Delta S_i$  аморфных участков цепей, валентно связанных с растущим кристалли-