

УДК 541.6

**АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА
СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ 3,3-БИС(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА
И 3-АЗИДОМЕТИЛ-3-МЕТИЛОКСЕТАНА****В.А. Петров¹, Н.В. Кузнецова¹, Н.В. Аверьянова¹, А.Т. Губайдуллин², Т.И. Мухаметшин¹**¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия

E-mail: ptrv@kstu.ru

Статья поступила 14 марта 2014 г.

Представлены результаты исследования статистических сополимеров 3,3-бис(азидометил)оксетана (БАМО) и 3-азидометил-3-метилоксетана (АММО) с различной молекулярной массой мономерных звеньев, где А — некристаллизующийся "мягкий" блок олигоАММО, В — "жесткий" блок олигоБАМО. Методом широкоугольной рентгеновской дифрактометрии и ИК спектроскопии изучена аморфно-кристаллическая структура сополимеров АММО БАМО, определена степень кристалличности, размеры кристаллитов и их дефектности. Определена доменная структура статистических сополимеров с помощью малоугольной рентгеновской дифрактометрии.

Ключевые слова: сополимеры 3,3-бис(азидометил)оксетана (БАМО) и 3-азидометил-3-метилоксетана (АММО), блок-сополимеры, рентгеноструктурный анализ, ИК спектроскопия, аморфно-кристаллическая структура, доменная структура.

В ряду энергетически обогащенных термопластичных полимеров, используемых в качестве активных связующих композиционных материалов, наибольший практический интерес представляют высокомолекулярные простые полиэфиры на основе азидозамещенных α - и β -окисей. Азидные группы способствуют повышению энергетических характеристик, а простая эфирная связь повышает гибкость макромолекулы и, следовательно, эластичность полимера [1–3]. Физико-механические и эксплуатационные свойства композиционных материалов определяются как химической природой, так и структурными параметрами макромолекулярных цепей таких полимерных связующих — их размерами, конформацией, пространственным расположением мономерных звеньев и их способностью к кристаллизации, которая определяется соотношением между содержанием кристаллической и аморфной фаз, их взаимным влиянием и морфологией кристаллических образований. В связи с этим становится очевидной необходимость изучения вопросов, связанных с синтезом новых полимерных материалов с заданными свойствами, изучения структуры и кристаллизации с целью прогнозирования эксплуатационных характеристик.

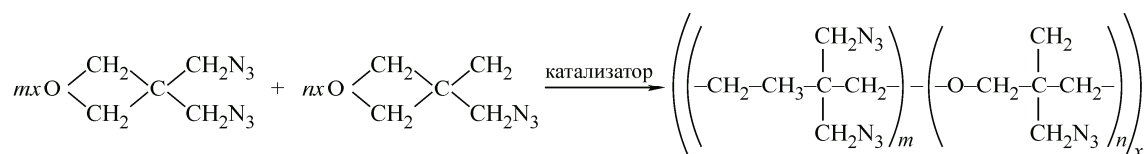
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе в качестве энергетических связующих исследовались образцы сополимеров 3,3-бис-(азидометил)оксетана (БАМО) и 3-метил-3-(азидометил)оксетана (АММО) с различным соотношением мономерных звеньев. Синтез статистических сополимеров АММО и БАМО осуществляли путем сополимеризации этих мономеров в соответствии с общей схемой:

Т а б л и ц а 1

Исходные свойства и состав статистических сополимеров САМБ

Индекс полимера	Содержание АММО, масс. %	$[\eta]$, дл·г ⁻¹	Плотность, г/см ³	$T_{н.р.}$, °С	$T_{всп.}$, °С	$T_{пл.}$, °С	$T_{тек.}$, °С
ПБАМО	00,0	1,5	—	—	—	—	—
САМБ-15,9	15,9	0,80	1,323	174	221	60	73
САМБ-20	20,0	0,59	1,283	200	238	49	50
САМБ-25	25,0	0,35	1,265	189	230	—	70
САМБ-30	30,0	0,80	1,226	187	222	56	63
САМБ-40	40,0	0,40	1,201	190	225	—	35



Полученные сополимеры имеют различные состав и свойства, представленные в табл. 1.

Свойства полученных сополимеров тесно связаны с их аморфно-кристаллической структурой, поэтому ее изучение является важной практической задачей. В данной работе для анализа структуры применяли метод рентгеновской дифракции. Исследования проводили на дифрактометре D8 ADVANCE. В результате по полученным дифрактограммам были определены: степень кристалличности, размеры кристаллитов, рассчитаны дефектности первого и второго рода.

Степень кристалличности равна отношению суммарной интенсивности рассеяния кристаллитов к интенсивности общего рассеяния от аморфных и кристаллических областей:

$$\lambda_c = \frac{I_k}{I_k + I_a},$$

где I_k — суммарная интенсивность всех кристаллических рефлексов; I_a — интенсивность аморфного гало.

Размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера:

$$L = \frac{kh}{\beta \cos \theta},$$

где L — эффективный размер кристаллита (Å), т.е. некоторая величина, характеризующая порядок размеров кристаллита и получающая конкретный геометрический смысл, если известна форма кристаллита; h — длина волны, Å; θ — брэгговский угол, град.; k — коэффициент, зависящий от формы кристаллита ($k = 0,9$, если форма кристаллита заранее не известна); β — расширение линии, рад.

Для расчета относительных величин дефектов первого и второго рода использовали уравнение Хоземана [4]:

$$\omega_2 = \frac{0,342}{n} \sqrt{-\lg 1 - 2d \sqrt{\frac{1}{L^2} - \frac{\beta \cos^2 \theta}{h^2}}},$$

$$\omega_1 = \frac{0,24}{n} \left[\lg \frac{(1 + Ad)}{Ad} + \lg \frac{2 \exp(-2\pi\omega_2^2 n^2)}{1 + \exp(-2\pi\omega_2^2 n^2)} \right],$$

где ω_1 и ω_2 — относительные изменения параметра решетки вследствие наличия дефектов первого и второго рода соответственно; n — порядок отражения; β — расширение линии; θ — брэгговский угол; h — длина волны излучения, используемого в опыте; A — отношение интегральной интенсивности излучаемого рефлекса к интенсивности фона под ним; L — размер кристаллита.

Инфракрасные спектры исследуемых образцов регистрировали на однолучевом Фурье-ИК-спектрометре Avatar-360 фирмы Thermo Nicolet.

Степень кристалличности определяли по формуле

$$\chi = \frac{D_{\text{кр}}}{D_{\text{ст}}} \cdot \frac{K_{\text{ст}}}{K_{\text{кр}}},$$

где $D_{\text{кр}}$ и $D_{\text{ст}}$ — оптические плотности "полосы кристалличности" и "полосы стандарта"; $K_{\text{ст}}/K_{\text{кр}}$ — отношение коэффициентов поглощения "полосы кристалличности" и "полосы стандарта".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из наиболее информативных методов изучения структуры полимеров является рентгеновская дифракция. На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов пБАМО и статистических сополимеров САМБ с различным содержанием АММО, которые свидетельствуют о снижении характерных кристаллических пиков с увеличением содержания АММО. На основе полученных дифрактограмм были рассчитаны степень кристалличности полимера пБАМО и сополимеров САМБ и основные структурные характеристики. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Полученные закономерности изменения степени кристалличности от соотношения БАМО и АММО в сополимере, представленные на рис. 2, показывают закономерное уменьшение степени кристалличности сополимера при увеличении содержания в нем АММО.

Сравнение методов расчета степени кристалличности показывает сильную зависимость результатов от метода определения аморфной области. Наиболее точным методом расчета степени кристалличности является метод 2, что подтверждается полученными ранее данными по методу дифференциальной сканирующей калориметрии [5].

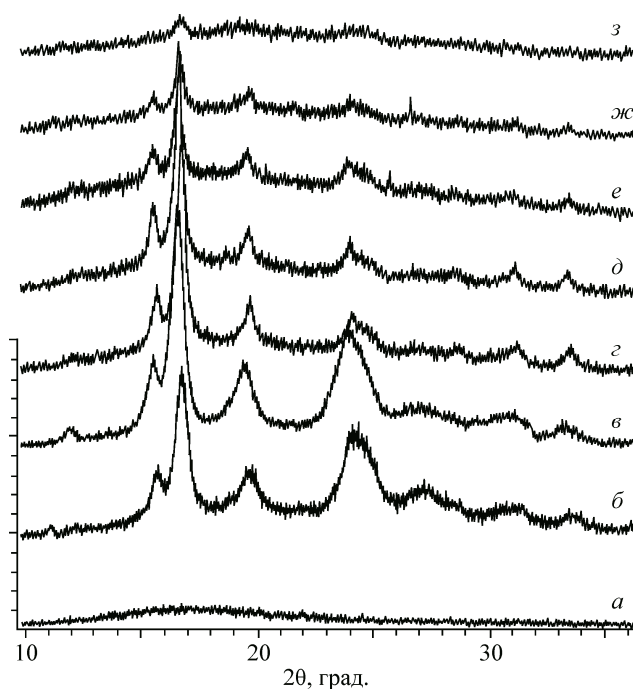


Рис. 1. Дифракционные кривые статистических сополимеров АММО БАМО: АММО (а), пБАМОпл. (б), пБАМО пор. (в), САМБ 15,9 (г), САМБ 20 (д), САМБ 25 (е), САМБ 30 (ж), САМБ 40 (з)

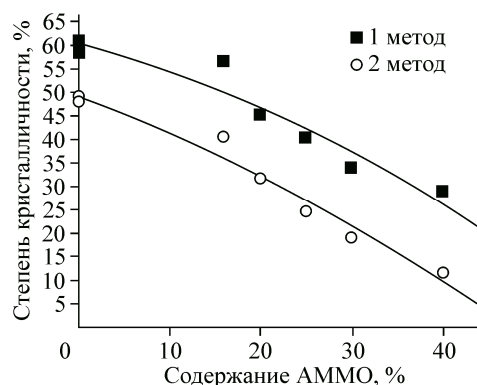


Рис. 2. Зависимость степени кристалличности от содержания АММО в сополимере

Степень кристалличности сополимеров АММО БАМО

Наименование образца	Содержание АММО, %моль	Степень кристалличности, %			Эффективные размеры кристаллитов, Å		Дефектность кристаллитов, %	
		1 метод*	2 метод**	3 метод***	минимум	максимум	1 рода	2 рода
САМБ 15,9	15,9	56,5	40,5	40,5	90	190	3,5	8,0
САМБ 20	20,0	45,2	31,6	28,4	140	330	7,0	7,3
САМБ 25	25,0	40,4	24,7	25,5	50	160	10,0	12,5
САМБ 30	30,0	34,1	19,1	14,9	110	300	8,9	7,3
САМБ 40	40,0	28,7	11,6	14,1	110	270	20,0	7,6
пБАМО	0,0	60,9	48,9	58,3	110	270	10,0	1,4

* Расчет степени кристалличности с использованием пакета программ TOPAS.

** Расчет степени кристалличности с использованием функции распределения Лоренца в программе для обработки числовых и графических данных Origin 7.5.

*** Расчет степени кристалличности по ИК спектрам.

В таблице также приведены результаты расчетов размеров и дефектности кристаллитов в различных образцах сополимеров. Размеры кристаллитов находятся в пределах от 50 до 330 Å.

Из полученных данных видно, что прослеживается общая закономерность незначительного увеличения как минимальных, так и максимальных размеров кристаллитов с увеличением содержания АММО в сополимере и уменьшением степени кристалличности сополимера.

Возрастание дефектности первого рода (беспорядка смещения) с увеличением содержания АММО в сополимере связано со снижением упорядоченности, снижением силы межмолекулярного взаимодействия и, как следствие, увеличением подвижности цепей и соответственно с возрастающими тепловыми колебаниями узлов кристаллической решетки (см. табл. 2).

Дефектность второго рода (нарушения порядка расположения узлов решетки на больших расстояниях) уменьшается, что указывает на наличие истинного статистического сополимера в образце, когда большая часть звеньев АММО равномерно распределена в кристаллической решетке, образованной молекулой БАМО, и вызывает в ней локальные нарушения при некотором увеличении дальнего порядка. Таким образом, введение АММО в сополимер приводит к нарушению его кристаллической решетки по сравнению с пБАМО. Вместе с тем происходит незначительное упорядочение структуры сополимера (см. табл. 2).

Для исследования доменной структуры сополимеров САМБ использовали метод малоугловой рентгеновской дифракции. На представленном рис. 3 видно, что в данной серии образцов по мере уменьшения степени кристалличности сополимеров интенсивность и угловая протяженность малоуглового рассеяния возрастают, что указывает на увеличение в этом ряду микрогетерогенности образцов. В этом же направлении наблюдается и увеличение дисперсности областей, по-видимому, соответствующих в данном случае кристаллическим доменам. При этом увеличение протяженности рассеяния свидетельствует об уменьшении минимальных размеров доменов, а увеличение относительной интенсивности в области самых малых углов — об увеличении максимального размера доменов.

Следует отметить, что для образца полимера пБАМО наблюдается слабое дифракционное кольцо с максимумом в области межплоскостных расстояний 80—88 Å (рис. 4), что характеризует упорядоченное расположение кристаллических доменов в этом образце. Введение аморфной компоненты, вероятно, разрушает данную упорядоченность, приводя при этом к увеличению как числа доменов, так и ширины распределения их по размерам.

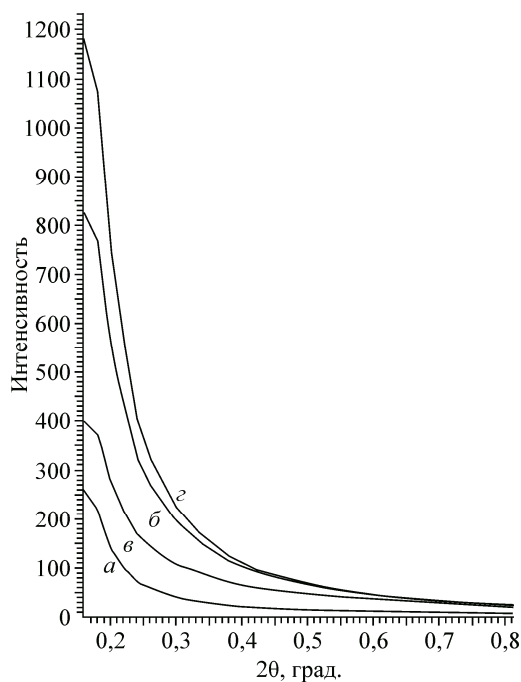


Рис. 3. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния сополимеров АММО БАМО: пБАМО(пл.) (а), САМБ 15,9 (б), САМБ 25 (в), САМБ 40 (г)

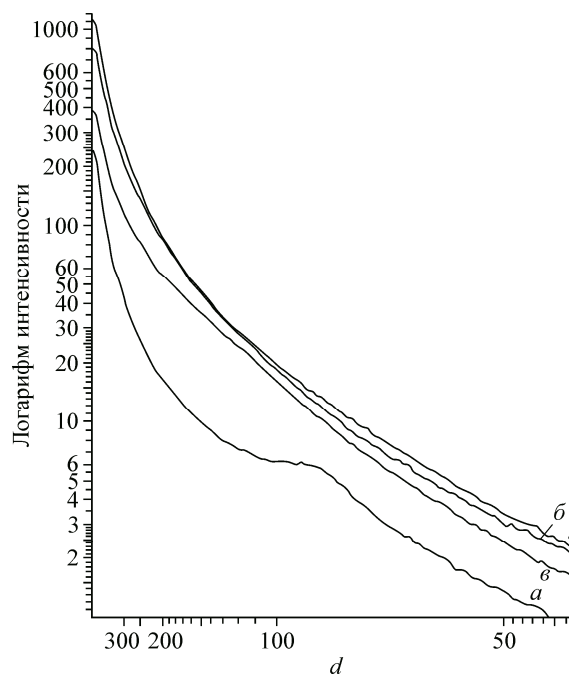


Рис. 4. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образцов в логарифмической шкале: пБАМО(пл.) (а), САМБ 15,9 (б), САМБ 25 (в), САМБ 40 (г)

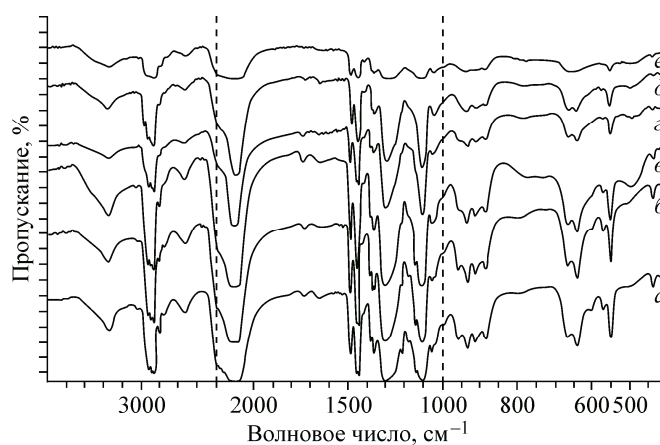


Рис. 5. ИК спектры сополимеров АММО БАМО: САМБ 7,75 (а), САМБ 15,9 (б), САМБ 20 (в), САМБ 25 (г), САМБ 30 (д), САМБ 40 (е)

Для подтверждения кристаллической структуры сополимеров были изучены ИК спектры сополимеров САМБ (рис. 5). На ИК спектрах можно наблюдать полосы 1142, 890, дублет 1460—1448 cm^{-1} . Наличие этих полос характеризует кристалличность образцов, что свидетельствует о существовании в сополимерах кристаллизующихся длинных последовательностей мономерных звеньев, составленных из БАМО. С увеличением содержания АММО в сополимере интенсивность поглощения полос кристалличности уменьшается, что говорит об уменьшении степени кристалличности сополимера при возрастании содержания АММО. На основе полученных ИК спектров была рассчитана степень кристалличности сополимеров АММО и БАМО. Результаты расчетов, приведенные в табл. 2, также показывают закономерное уменьшение сте-

пени кристалличности с увеличением АММО в сополимере, что подтверждает ранее полученные данные по степени кристалличности с помощью рентгенодифракционных методов.

ВЫВОДЫ

1. Методами широкоугольной рентгеновской дифракции проведены исследования кристаллической структуры сополимеров 3,3-бис(азидометил)оксетана и 3-метил-3-азидометилноксетана с различным соотношением мономеров. В результате обработки полученных рентгенограмм были рассчитаны степень кристалличности, эффективные размеры и дефектность кристаллитов.

Показано, что:

— при увеличении содержания АММО уменьшается степень кристалличности сополимера от 60,9 до 11,6 %;

— сополимеры имеют эффективные размеры кристаллитов в пределах от 50 до 330 Å;

— при введении АММО в сополимер происходит нарушение его кристаллической решетки по сравнению с пБАМО, вместе с тем происходит незначительное упорядочение структуры сополимера.

2. Получены и интерпретированы ИК спектры мономеров и сополимеров АММО и БАМО. На основе ИК спектров рассчитаны степени кристалличности сополимеров, значения которых коррелируют с данными, полученными методом рентгеновской дифракции (метод 2).

3. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния проведена оценка доменной структуры сополимеров АММО и БАМО.

Показано, что по мере уменьшения степени кристалличности сополимеров интенсивность и угловая протяженность малоуглового рассеяния возрастают, что указывает на увеличение микрогетерогенности образцов.

Для полимера пБАМО наблюдается слабое дифракционное кольцо с максимумом в области межплоскостных расстояний 80—88 Å, что характеризует упорядоченное расположение кристаллических доменов. Увеличение содержания АММО разрушает данную упорядоченность, приводя при этом к увеличению как числа доменов, так и ширины распределения их по размерам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Талавар М.Б., Сивабалан Р., Астана С.Н., Сингх Х. // Физика горения и взрыва. – 2007. – № 1. – С. 72.
2. Михайлов Ю.М., Бадаמיшина Э.Р. Энергонасыщенные полимеры: синтез, структура, свойства. – М.: ГосНИИ "Расчет", 2008.
3. Chi Zhang, Jie Li, Yunjun Luo // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2012. – N 2. – P. 235.
4. Blumstein A. Liquid crystalline order in polymers. – New York: Academic press, 1978.
5. Петров В.А., Кузнецова Н.В., Пляшаков Д.В. // Вестн. КГТУ. – 2011. – № 15. – С. 332.