

ризации бутадиена характерно не только для галогенидов кобальта и никеля в состоянии их координации с хлористым алюминием, но и для ряда других переходных металлов.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
6 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. L. M. Porter, I. G. Balas, Пат. США 3066125; Chem. Abstrs, 58, 5866, 1963.
2. H. Scott, R. E. Frost, R. F. Belt, D. E. O'Reilly, J. Polymer Sci., A2, 3233, 1964.
3. I. G. Balas, H. E. De La Mare, D. O. Schissler, J. Polymer Sci., A3, 2243, 1965.
4. К. Г. Миессеров, И. Л. Кершенбаум, Б. А. Долгоплоск, А. И. Антонова, Докл. АН СССР, 166, 1111, 1966.
5. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгоплоск, В. А. Кормер, М. И. Лобач, Е. И. Тинякова, В. А. Яковлев, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1507.
6. M. C. Gallazzi, L. Roggi, G. Natta, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, preprint 494.
7. В. А. Кормер, Б. Д. Бабицкий, М. И. Лобач, Н. Н. Чеснокова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, препринт 413.
8. О. К. Шараев, А. В. Алферов, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1170.
9. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, M. A. Mairis, J. Polymer Sci., 3, 66, 1948.

УДК 678.664:678.01:53

МОРФОЛОГИЯ СПИТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Г. М. Палюткин, Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов

В работах [1—3] было показано, что пленки натурального каучука состоят из беспорядочно расположенных лент. При пониженных температурах происходит образование более упорядоченных структур. Сферолитоподобные структуры были обнаружены с помощью одноступенчатых реплик на сколах изотактических, полизопреновых и полибутадиеновых каучуков [2]. Структуры, существующие в каучуке, сохраняются в процессе вулканизации. Подробное исследование кристаллизации хлоропреновых и натурального каучуков в пленках показало, что эти каучуки образуют ряд высокоупорядоченных структур [3]. На основе этих работ делается вывод о том, что ленточное строение, как первая стадия структурообразования, свойственна практически всем типам каучуков и что эластические свойства эластомеров связаны с их ленточным строением [3].

Цель данной работы — изучение морфологии, кристаллизующихся и некристаллизующихся полиуретановых эластомеров. В качестве объектов исследования были взяты спитые полиуретаны на основе 2,4 / 2,6 — толуилендиизоцианата и сополимеров тетрагидрофурана с окисью пропилена.

Структуру эластомеров исследовали изготовлением реплик как со свежеполученной поверхности образцов, так и с поверхности образующегося при синтезе блока. Свежую поверхность получали или путем хрупкого скола в замороженном состоянии (температура жидкого азота) или путем разрыва полиуретана, находящегося в высокоэластическом состоянии.

Реплики готовились на установке ВУП-1 разложением паров бензола при остаточном давлении $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. В некоторых случаях поверхность образца для выявления тонкой структуры подвергалась ионному травлению в среде аргона. Реплики с образцов снимали с помощью желатины, оттеняли платиной и просматривали в электронном микроскопе.

Так как полиуретановые эластомеры кристаллизуются при температуре -15° , то реплику с закристаллизованных образцов изготавливали, не размораживая послед-

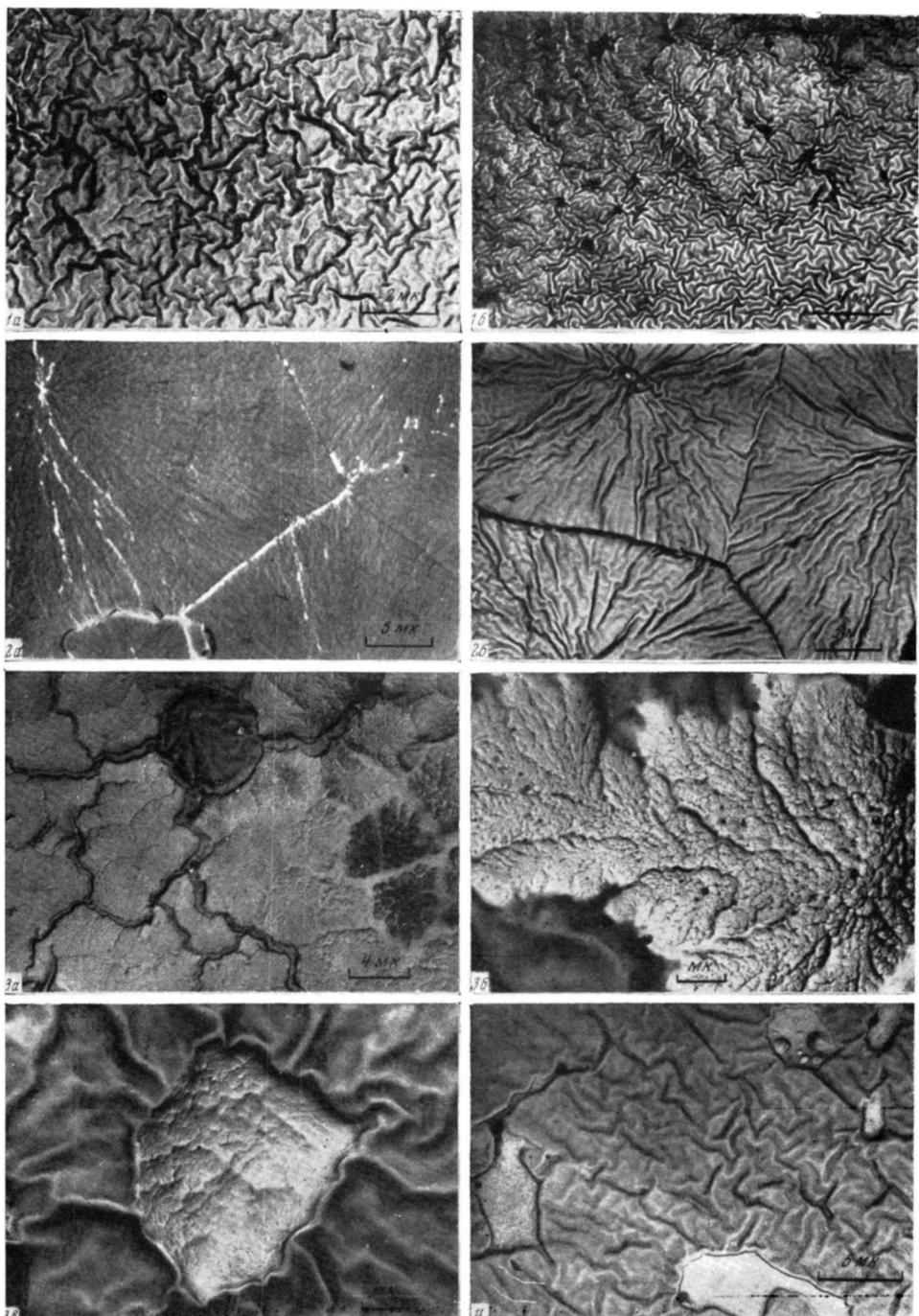


Рис. 1. Реплика с поверхности полиуретана, находящегося в высокоэластическом состоянии (образцы подвергнуты ионному травлению):

а — поверхность образца после разрыва; б — поверхность, образовавшаяся на границе со стеклянным реакционным сосудом

Рис. 2. Поверхности скола нетравленого (а) и травленого (б) образцов

Рис. 3. Реплики с поверхности скола закристаллизованных образцов полипуретана (травление в ионном разряде):

а — сферолиты; б — дендрит и в — частично закристаллизованная поверхность

Рис. 4. Реплика с поверхности некристаллизующегося образца (травление в ионном разряде)

них. Это достигалось тем, что замораживающий столик в ВУП-1 охлаждали до температуры -100° и образец из жидкого азота быстро переносили на охлажденный столик. Затем установку откачивали в вакууме до $2 \cdot 10^{-5}$ мм и с образцов готовили реплики. В процессе травления образца и изготовления реплики температура его не поднималась выше -60° .

Реплики с неразрушенной (прилегающей к реакционному сосуду) поверхности и поверхности, образовавшейся при разрыве образца в высокоэластическом состоянии, показали, что в аморфном состоянии основными надмолекулярными структурами полиуретановых эластомеров являются ленточные образования (рис. 1, а, б, см. вклейку к стр. 640). Из рис. 1, б видно, что если в образце имеются какие-либо активные центры, то ленты, прилегающие к этим центрам, приобретают радиальную ориентацию.

Еще сильнее ориентация ленточных образований проявляется, если получить хрупкий скол с образца. В этом случае на поверхности кристаллизующихся и некристаллизующихся образцов наблюдаются четкие сферолитоподобные структуры, часто занимающие всю поверхность образца и имеющие резкие границы раздела (рис. 2). Эти структуры довольно стабильны во времени, что объясняется сетчатым строением эластомеров. Они сохраняются и после размораживания образца в течение приблизительно двух недель при комнатной температуре. Можно предположить, что при синтезе полиуретана растущие макромолекулы ориентируются вокруг инородных частичек с образованием ленточных структур. В результате этого возникают отдельные гелеобразные области, которые постепенно захватывают весь объем реакционной массы. В процессе резкого замораживания, очевидно, происходит усадка материала преимущественно в направлении центров структурообразования. Так как усадка на границе двух смежных областей идет в разных направлениях, то между ними возникает четкая граница раздела. При сколе разрушение образца идет по наиболее слабым местам, а именно, через центры этих структур вдоль ориентированных лент с образованием сферолитоподобных структур. Так как центры областей относительно плоскости направления скола расположены на разной высоте, то на поверхности разрушения образца «сферолитоподобные» структуры четко проявляются. Совершенно иная структура наблюдается в случае получения скола с предварительно закристаллизованного образца. На рис. 3 представлены электронные микрофотографии, полученные с поверхности скола закристаллизованного полиуретанового эластомера. Из рис. 3 видно, что кристаллизация полиуретановых эластомеров происходит с образованием сферолитов и в отдельных случаях дендритов. Первой стадией кристаллизации является укрупнение ленточных структур, вероятно, путем слияния нескольких лент, при этом укрупненные ленты приобретают поперечную полосатость (рис. 3, в). Затем эти большие ленты, очевидно, становятся ветвями сферолитов и дендритов.

Интересно отметить, что образование кристаллических областей происходит в отдельных зонах образца. На рис. 3, а четко видны аморфные границы между смежными закристаллизованными областями. Возможно, что кристаллизация идет только внутри сферолитоподобных структур, приведенных на рис. 2. Если полиуретановый эластомер, не кристаллизующийся за счет нарушения регулярности полизэфирной части цепи полимера, кристаллизовать в тех же условиях, что и первый образец, то упорядочение в нем останавливается на стадии (рис. 4) образования поперечно-полосатых лент. Таким образом, в спицах полиуретановых эластомерах также можно наблюдать образование четких надмолекулярных структур. Несмотря на сшивку при кристаллизации полиуретановых эластомеров происходит образование крупных сферолитов и дендритов.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность академику В. А. Каргину за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

Выводы

- Показано, что основными надмолекулярными структурами в полиуретановых эластомерах, находящихся в аморфном состоянии, являются ленточные образования.
- Высказано предположение о том, что при синтезе полиуретанов образование полимера идет через стадию возникновения гелеобразных областей с одновременным ростом ленточных структур.
- Показано, что кристаллизующиеся сплошные полиуретановые эластомеры способны образовывать в определенных условиях высокоорганизованные надмолекулярные структуры.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
26 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева. Докл. АН СССР, 144, 1089, 1962.
- В. А. Каргин, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, Е. В. Резцова. Докл. АН СССР, 158, 697, 1964.
- В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин. Высокомолек. соед., 6, 906, 1964.

УДК 541.64:678.675:678.01:54

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА 1,4,5,8-НАФТАЛИНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕТРААМИНОВ

А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев

Ранее нами было показано [1—3], что поли-(ароилен-бис-бензимидазолы), полученные из диангидридов нафталин-1,4,5,8- или перилен-3,4,9,10-тетракарбоновых кислот и 3,3'-диаминобензидина, обладают полупроводниковыми свойствами и высокой термостабильностью, характерными для полимеров с системой сопряженных связей. В данном сообщении рассматривается синтез и свойства полимеров того же типа из диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилметана или 3,3',4,4'-тетрааминодифенилового эфира, в которых имеет место формальный разрыв сопряжения из-за наличия в основной цепи макромолекулы —O— и CH₂— промежуточных групп.

Обсуждение результатов

Для получения полимеров, как и в предыдущих случаях [2], были использованы два метода: метод двухстадийного синтеза с промежуточным выделением форполимера — полииаминоамидокислоты (ПААК)

