

фракции ФКЦ [1] с такой же характеристической вязкостью. Большое значение коэффициента ε в высокомолекулярном состоянии указывает на большую величину сегментной анизотропии молекул ФКЦ и соответственно значительную их скелетную жесткость и ориентационно-осевую упорядоченность. В то же время из полученных данных следует, что, несмотря на большую жесткость молекулярных цепей, фотоупругие свойства пленок ФКЦ не имеют тех специфических особенностей, которые наблюдались нами при изучении фотоупругих свойств лестничных полисилоксанов [2, 3] и которые отличали их от свойств гибкоцепных аморфных полимеров.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, Э. У. Уринов, Л. И. Кузенко, П. Н. Лагренко, Высокомолек. соед., A17, 61, 1975.
2. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, Высокомолек. соед., A14, 2603, 1972.
3. А. Н. Черкасов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 2494, 1974.

УДК 541 (49 + 64) : 547.495

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА С МОЧЕВИНОЙ И ТИОМОЧЕВИНОЙ

М. М. Тарноруцкий, Л. С. Школьникова, А. Е. Лорей,
В. И. Динойн, Л. И. Зыкова

Известно, что высокомолекулярный полиоксистилен (ПОЭ) способен образовывать комплексы с поликислотами [1, 2], металлоорганическими соединениями [3], галоидами ртути [4]. О комплексах ПОЭ с мочевиной и тиомочевиной имеются некоторые сведения в литературе [5—7]. Авторы работы [5] полагают, что структура комплексов ПОЭ — мочевина и ПОЭ — тиомочевина подобна структуре классических клатратных соединений мочевины с предельными углеводородами [8, 9]. Однако такое представление о структуре комплексов ПОЭ с мочевиной и тиомочевиной не согласуется с заключением, сделанным в работе [10], в которой методами комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии в поляризованном свете показано, что структура комплексов ПОЭ — мочевина отличается от структуры известных кратратов мочевины. В данной работе методами ИК-спектроскопии, химического, рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов исследовано влияние молекулярной массы ПОЭ, концентрации исходных компонентов, способа получения и ряда других факторов на состав его комплексов с мочевиной и тиомочевиной и особенности их физико-химических свойств.

Синтез ПОЭ и определение молекулярной массы описаны в работе [11]. Комплексы получали смешением пересыщенных метанольных растворов мочевины и тиомочевины с 1%-ным раствором ПОЭ в бензоле. Состав комплекса определяли по содержанию азота и по привесу мочевины и тиомочевины. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20, рентгенограммы — на дифрактометре ДРОН-1, ДТА проводили на дериватографе системы Эрдей — Паулик.

Комплексообразование ПОЭ с мочевиной и тиомочевиной протекает только в пересыщенном метанольном растворе и сопровождается перекристаллизацией компонентов. В водных растворах комплексообразование не наблюдается.

При смешении пересыщенного метанольного раствора мочевины или тиомочевины с раствором ПОЭ в бензоле происходит быстрая перекристаллизация компонентов. При этом почти вся мочевина высаждается из раствора, даже если ее содержание превосходит в 10 раз содержание ПОЭ.

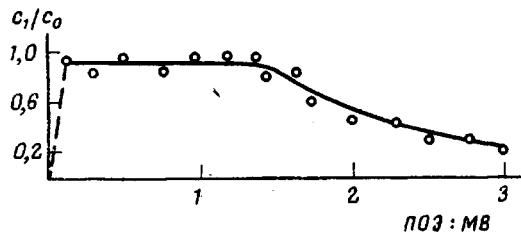


Рис. 1. Зависимость степени комплексообразования ПОЭ от массового соотношения исходных компонентов

Степень превращения ПОЭ в комплекс остается постоянной вплоть до отношения ПОЭ : мочевина = 1,5, затем начинает снижаться и при отношении ПОЭ : мочевина = 3 составляет лишь 20% исходной концентрации (рис. 1).

В работе [12] показано, что в кристаллической решетке клатратного соединения 6 молекул мочевины укладываются по спирали на расстоянии

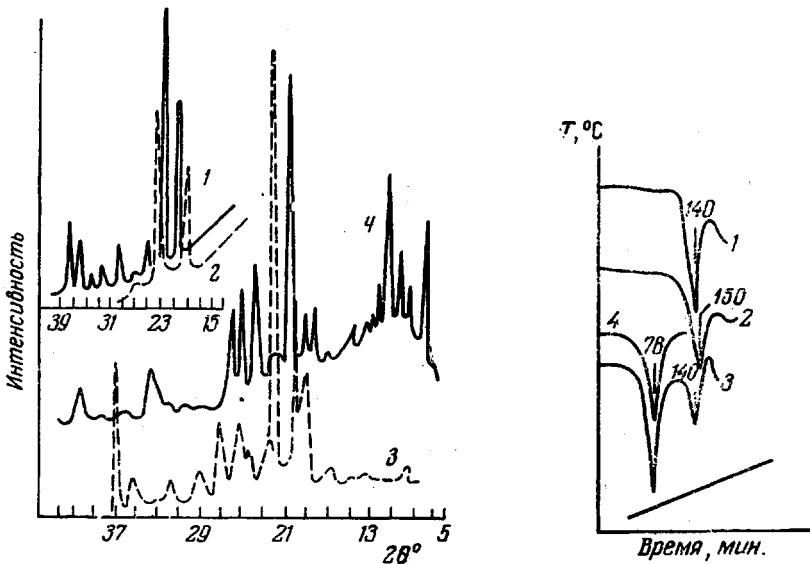


Рис. 2. Рентгенограммы исходной мочевины (1), ПОЭ (2), комплекса ПОЭ : мочевина = 1 : 2 (3), кватрата мочевины с *n*-деканом (4)

Рис. 3. Кривые ДТА мочевины (1), комплекса и механической смеси ПОЭ : мочевина = 1 : 3 (2, 3), ПОЭ (4)

11,1 Å и, следовательно, две молекулы мочевины располагаются на расстоянии 3,7 Å, что соответствует длине звена в цепи ПОЭ в конформации плоского зигзага. Таким образом, если мочевина образует с ПОЭ кватратное соединение, то компоненты должны быть в мольном отношении ПОЭ : МВ = 1 : 2. Однако проведенный нами элементарный расчет показывает, что компоненты входят в состав комплекса в мольном соотношении ПОЭ : мочевина = 2 : 0,9, а ПОЭ : тиомочевина = 1 : 0,7 (рис. 1). Полярность среды и ММ в пределах $(1-3,6) \cdot 10^6$ не оказывают влияния

на состав комплекса. В полярном растворителе (дихлорэтане $\varepsilon = 10,36$ при 25°) получены результаты идентичные результатам, полученным в бензоле.

По данным рентгеноструктурного анализа, углы рассеяния и интенсивность кристаллических рефлексов мочевины и ПОЭ в процессе комплексообразования резко смещаются и появляются новые рефлексы $2\theta = 19^\circ, 20^\circ 36', 22^\circ 36', 23^\circ 12', 25^\circ 18', 29^\circ 54', 37^\circ 48'$ (рис. 2). Таким образом, при комплексовании образуется новая кристаллическая решетка, отличная также от кристаллической решетки клатратного соединения мочевины с *n*-деканом, синтезированного [8] для сравнения. Образование новой кристаллической решетки наблюдается также для комплексов ПОЭ — тиомочевина. Анализ полученных рентгенограмм показывает, что комплекс ПОЭ — тиомочевина имеет кристаллическую решетку, которая по своим параметрам приближается к псевдоромбической.

Методом ДТА была изучена зависимость теплового эффекта плавления от состава комплекса. На дифференциальной кривой механической смеси (рис. 3) наблюдаются два эндотермических эффекта при 78 и 140° , характерные для ПОЭ и мочевины. На дифференциальной кривой комплекса проявляется только максимум при 150° . Полученные данные позволяют предположить образование нового кристаллического соединения, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Следует отметить, что кратратные соединения мочевины с предельными углеводородами при нагреве легко распадаются на исходные компоненты [9].

В ИК-спектре комплекса ПОЭ — мочевина (рис. 4) наряду с поглощением NH_2 -групп мочевины при $3150—3400 \text{ cm}^{-1}$ появляется новая интенсивная полоса при $3050—3150 \text{ cm}^{-1}$, обусловленная образованием водородной NH_2 -связи с атомом кислорода ПОЭ. При нагреве комплекса до 130° интенсивность полосы при $3050—3100 \text{ cm}^{-1}$ становится слабой, что связано с частичным разрушением водородных связей. Таким образом, данные ИК-спектроскопии показывают, что структура комплексов ПОЭ — мочевина формируется под влиянием сильных водородных связей и поэтому не соответствует классической структуре кратратных соединений мочевины. Комплексообразование ПОЭ с мочевиной и тиомочевиной происходит и при простом контактировании твердого компонента с раствором другого компонента. Например, наблюдается увеличение массы твердой мочевины и тиомочевины при контакте с бензольным раствором ПОЭ. Максимальный привес соответствует мольным соотношениям ПОЭ : мочевина = $1,85$ и ПОЭ : тиомочевина = $1 : 0,64$, что приближается к составу комплексов, полученных из растворов. Скорость растворения комплексов ПОЭ — мочевина или ПОЭ — тиомочевина в 10 раз выше, чем исходного ПОЭ.

Новосибирский филиал
производственного объединения
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
3 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. F. E. Baily, R. D. Zundberg, R. W. Callard, J. Polymer Sci., A2, 845, 1964.
2. А. Д. Антипина, В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А14, 941, 1972.
3. А. А. Попов, Э. Ф. Вайнштейн, С. Г. Эйтелис, Высокомолек. соед., Б14, 132, 1972.

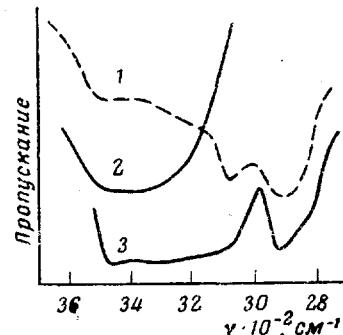


Рис. 4. ИК-спектры мочевины (1), комплекса ПОЭ : мочевина = $1 : 1,3$ (2) и комплекса, прогретого при 130° (3)

4. R. Jwanoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1146, 1973.
 5. F. E. Baily, H. G. France, J. Polymer Sci., 49, 397, 1961.
 6. J. Parrod, A. Kohler, Compt. rend., 246, 1046, 1958.
 7. Пат. США 3085081, 1960.
 8. Ф. Крамер, Соединения, включения, Изд-во иностр. лит., 1958.
 9. A. E. Smith, Acta crystallogr., 5, 224, 1952.
 10. T. Hiroyuki, Y. Toshia, C. Yozo, M. Schunsuke, J. Polymer Sci., B2, № 4, 1964.
 11. М. М. Тарноруккий, С. А. Артамонова, В. А. Гребенищикова, И. С. Филатов, Высокомолек. соед., А14, 2371, 1972.
 12. D. Swern, Inclusion Compounds, Interscience, N. Y., 1957.
-

УДК 541.64 : 539.3 : 535 : 547(538.141 + 39)

ФОТОУПРУГОСТЬ В ПЛЕНКАХ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА И 2-ЭТИЛГЕКСИЛАКРИЛАТА

A. Е. Грищенко, Е. П. Воробьева, В. Т. Сурков

Одним из способов модификации свойств полимеров является реакция сополимеризации. Поэтому изучение физических свойств сополимеров является актуальной задачей [1—5].

В данной работе приводятся результаты исследования фотоупругости сополимеров стирола и 2-этилгексилакрилата (2-ЭГА), нашедших широкое применение в технике. Вариация механических свойств этих сополимеров связана с тем, что температуры стеклования T_c исходных гомополимеров существенным образом различаются ($\Delta T \approx 200^\circ$).

В работе было исследовано двойное лучепреломление при одностороннем растяжении пленок сополимера стирола и 2-ЭГА с различным содержанием компонентов, а также их гомополимеры: ПС и П-2-ЭГА.

Синтез сополимеров и гомополимеров осуществляли методом блочной термической сополимеризации при ступенчатом температурном режиме. При этом сополимеризацию образцов с T_c , превышающей комнатную температуру, производили в плоскопараллельном стеклянном зазоре, а сополимеры с $T_c < 20^\circ$ полимеризовали в ампулах. Пленки из этих образцов готовили формированием на поверхности ртути из бензольных растворов. В первом случае толщину пленок задавали зазором между стеклами, во втором — концентрацией раствора.

Двойное лучепреломление Δn измеряли на визуальной установке с полутеневым компенсатором Брейса [6]. Зависимость Δn от напряжения σ , приложенного к образцу в каждом из исследованных случаев, была линейной, что позволило охарактеризовать оптические свойства образцов при различных температурах фотоэластическим коэффициентом $\varepsilon = \Delta n/\sigma$. Некоторые характеристики исследованных сополимеров представлены в таблице; рис. 1 иллюстрирует температурную зависимость исследованных образцов.

Некоторые характеристики сополимеров стирола и 2-ЭГА

Образец, №	v^* , %	x , мол. доли	$-\varepsilon \cdot 10^{10}$, см ² /дин	T , °C	$-(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}$, см ³	T_c , °K
1	0	0	2,6	15	62	300
2	20	0,31	2,8	15	67	300
3	40	0,54	3,5	20	84	300
4	60	0,73	4,6	45	120	303
5	70	0,80	5,0	70	137	337
6	80	0,88	5,3	100	156	365
7	90	0,94	5,6	130	176	387
8	95	0,97	5,2	120	157	380
9	100	1,00	5,5	150	179	411

* v — весовая концентрация стирола.