

ются от спектров нестабилизированных образцов полимера значительным поглощением в спектральной области с $\lambda > 600 \text{ нм}$ (рис. 2). Разрушение комплексов при удалении добавленных акцепторов (в течение 2—3 мин. при 200°) приводит к уменьшению поглощения в длинноволновой части спектра. Темный серо-зеленый и даже черный цвет полимеров, деструктированных с добавками SnCl_4 , BCl_3 , CF_3COOH , изменяется при этом до темно-желтого.

Связывание хлоридов в прочный комплекс с полиенами может быть причиной наблюдаемой на опыте быстрой дезактивации сильнейших льюисовых кислот — SnCl_4 , GaCl_3 (рис. 1, а, кривые 5, 6), а также стабилизации, так как разрушение комплексов путем удаления хлоридов металлов и трифтормагнийсусной кислоты приводит к резкому ускорению термораспада ПВХ (рис. 1, а, кривая 2 и 1, б, кривая 1). Однако детальный механизм стабилизирующего влияния подобных комплексов пока неясен.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
27 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Rieche, A. Grimmel, H. Mücke, *Kunststoffe*, 52, 265, 1962.
2. Б. Б. Троицкий, Л. С. Троицкая, *Пласт. массы*, 1966, № 7, 46; 1968, № 9, 12.
3. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», 1971, стр. 175.
4. Т. И. Вакульская, Ю. Г. Кряжев, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1974, 1532.
5. R. Schlimper, *Plaste und Kautschuk*, 14, 657, 1967.

УДК 541.64 : 539 (2 + 3)

СТРУКТУРА И РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИДИЕНУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

*M. П. Летуновский, О. Н. Саракуз,
Ю. В. Зеленев*

В последнее время большой интерес проявляется к разработке нового типа синтетических материалов — термоэластопластов (ТЭП), которые представляют собой линейные блок-сополимеры с макромолекулами, составленными из резко отличающихся по гибкости блоков определенного химического строения и размеров. Основные особенности поведения ТЭП определяются степенью термодинамической несовместимости отдельных блоков, приводящей к расслоению системы на две фазы, свойствами каждой из фаз и характером взаимодействия между ними [1]. Очевидно, что целенаправленные исследования в этой области должны помочь созданию материалов с оптимальным комплексом физических свойств.

В данной работе представлены результаты исследования морфологии и взаимодействия между отдельными элементами структуры полидиенуретановых блок-сополимеров. Данные системы интересны тем, что в отличие от уретановых ТЭП на основе простых и сложных полизифиров, цепи их гибких блоков представлены углеводородными цепями, не содержащими протоноякцепторные группы атомов, что исключает возможность образования водородных связей между гибкими и жесткими блоками. Это позволяет ожидать существования, во-первых, ярко выраженного фазового расслоения в этих блок-сополимерах и, во-вторых, весьма ограниченного взаимодействия между фазами и их взаимопроникновением.

Вклейка к ст. Э. А. Пакшевер и др.

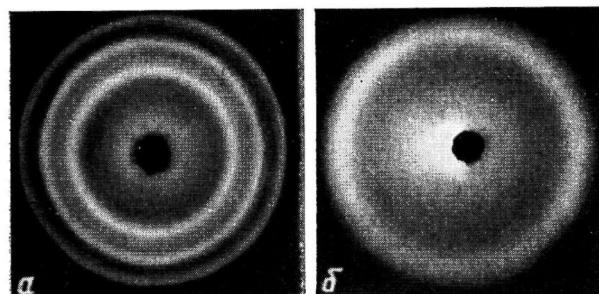


Рис. 1. Рентгенограммы ПМФИ, выделенного из раствора при фазовом разделении (а) и осаждением водой (б)

Вклейка к ст. М. П. Летуновского и др., к стр. 269

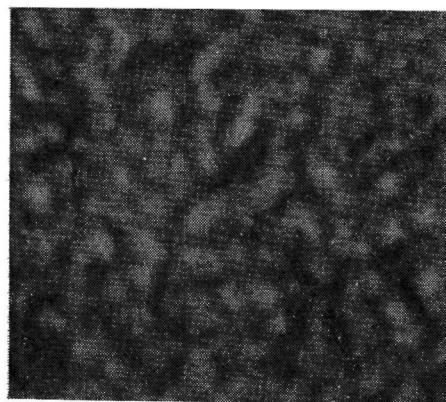


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография полизиобутиленового блок-сополимера ТЭП-1 ($\times 15 \cdot 10^4$)

Исследованные блок-сополимеры получали взаимодействием олигодиендиола ПДИ-1 с $M = 2500$, диэтилгликоля (ДЭГ) и 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ) при мольном соотношении ПДИ = 1 : ДЭГ : 2,4-ТДИ = 1 : 9 : 10 (ТЭП-1) и 1 : 4 : 5 (ТЭП-2), что соответствует расчетной степени полимеризации жестких блоков 9 и 4 соответственно. Метод синтеза аналогичен описанному в работе [2]. Исследовали также гомополиуретан на основе ДЭГ и 2,4-ТДИ (ПУ) с $M = 2300$, синтезированный по обычно применяемой схеме [3] в условиях избытка ДЭГ с целью получения полимера со степенью полимеризации, близкой к 9.

Исследование структуры ТЭП проводили на электронном микроскопе BS-413 *. Образцы для исследований готовили методом ультратонких срезов с применением замораживания полимера, срезы обрабатывали парами 2%-ного водного раствора OsO₄. Для выяснения природы обнаруженных структурных неоднородностей и характера взаимодействия между ними использовали метод ЯМР широких линий. Спектры поглощения магнитного резонанса ядер водорода записывали на спектрометре ЯМР широких линий при частоте 16,3 MHz в виде первых производных кривых поглощения. Образцы для исследований вырезали из листов, полученных методом горячего прессования и подвергнутых отжигу при температуре 110° с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

В электронный микроскоп отчетливо видна структурная неоднородность образцов ТЭП-1 (рис. 1 см. на вкл. к стр. 256). Две фазы представлены на снимке темным фоном и светлыми включениями, размер которых колеблется в пределах 100–200 Å. Поскольку применялось контрастирование срезов, очевидно, что включения представляют собой микроассоциаты жестких уретановых блоков, распределенные в эластичной матрице, образованной гибкими олигодиеновыми цепями. Средний линейный размер их близок к расчетной длине жестких блоков ТЭП-1 (~ 120 Å). Линии ЯМР ТЭП при комнатной температуре представляют собой кривые сложной формы, состоящие из узкой и широкой компонент, что также свидетельствует о структурной неоднородности данных систем (рис. 2). Интенсивность широкой компоненты снижается при уменьшении содержания жестких блоков. Этот факт, а также сопоставление формы линии ЯМР полиуретана на основе ДЭГ и 2,4-ТДИ и широкой компоненты позволяет заключить, что последняя обусловлена поглощением энергии системой спинов и решеткой фазы, образованной жесткими блоками, а узкая — гибкими олигодиеновыми цепями.

О свойствах каждой из обнаруженных фаз и о характере взаимодействия между ними в ТЭП можно судить на основании изучения релаксационного поведения этих гетерофазных систем [1, 4]. Анализ характера изменения формы и ширины δ₁ линии ЯМР исследованных ТЭП позволяет выделить две основные области изменения их релаксационного поведения. Сопоставление температурных областей резкого изменения δ₁ узкой компоненты линии ЯМР для ТЭП и ПДИ-1 (рис. 3), соответствующих процессу стеклования фазы, образованной гибкими олигодиеновыми цепями, в интервале от -80 до -70° позволяет заключить, что присутствие фазы жестких блоков, диспергированной до высокой степени, весьма незначительно влияет на температурное положение области стеклования эластичной матрицы. Этот вывод совпадает с результатом, полученным в работе [2], и свидетельствует о весьма слабом взаимодействии и взаимопроникновении двух фаз. Однако некоторый сдвиг области стеклования ТЭП по сравнению с ПДИ-1 и при увеличении содержания жестких блоков все же наблюдается, что свидетельствует об определенном ограничении подвижности олигодиеновых цепей в условиях гетерофазной системы. Анализ формы линии ЯМР данных систем, записанных при комнатной температуре, подтверждает этот вывод. Сравнение формы линий ЯМР для ТЭП-1 и механической смеси ПДИ-1 и линейного полиуретана на основе ДЭГ и 2,4-ТДИ того же состава показывает, что их широкие компоненты в значительной степени различаются (рис. 2). Для смеси ядерное магнитное поглощение

* Работу проводили в МИТХТ им. М. В. Ломоносова совместно с А. Н. Каменским.

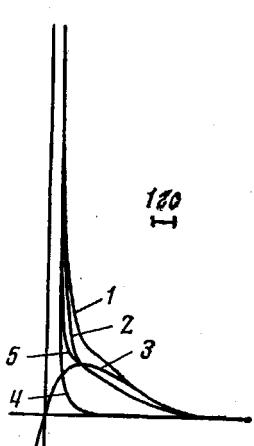


Рис. 2
Рис. 2. Спектры ЯМР полимеров ТЭП-1 (1), ТЭП-2 (2),
ПУ (3), ПДИ-1 (4) и смеси ПДИ-1 и ПУ (5)

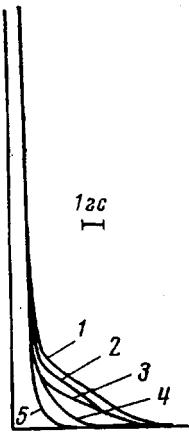


Рис. 4. Температурная зависимость широкой компоненты сложной линии ЯМР полимера ТЭП-1: 1 — 24,5;
2 — 48,5; 3 — 73, 4 — 121 и 5 — 145°

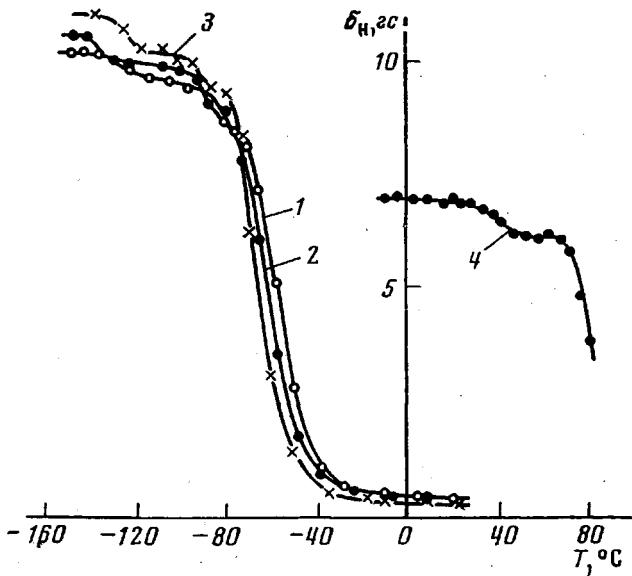


Рис. 3. Температурная зависимость ширины линии
ЯМР полимеров ТЭП-1 (1), ТЭП-2 (2), ПДИ-1 (3) и
ПУ (4)

равно сумме поглощений в каждой из отдельных компонент: ПДИ-1 и линейном полиуретане. Для ТЭП-1 наблюдается заметное отклонение от этой закономерности, свидетельствующее о наличии в системе значительного числа участков полимерных цепей, находящихся в состоянии молекулярной подвижности, отличной от подвижности этих элементов в пределах каждой из фаз. Сопоставление этих экспериментальных фактов с известными данными о поведении гетерофазных полимерных систем [1, 4]

позволяет заключить, что наблюдаемое методом ЯМР различие в поведении ТЭП и механической смеси обусловлено наличием в ТЭП переходного слоя на границе раздела фаз.

Так как степень самоассоциации жестких блоков в ТЭП рассматриваемого типа должна быть весьма высокой [1], можно предположить, что взаимопроникновение фаз в данном случае весьма незначительно и переходный слой в этих системах формируется главным образом за счет снижения подвижности участков цепей олигодиена, находящихся вблизи границы раздела фаз, вследствие ограничения их конфигурационной энтропии. Вторая характерная для исследованных ТЭП область релаксации наблюдается в интервале температур 80—100° и сопровождается резким уменьшением интенсивности широкой компоненты сигнала ЯМР этих систем вплоть до ее полного исчезновения (рис. 4). В этом же интервале температур происходит изменение δ_n линейного полиуретана на основе ДЭГ и 2,4-ТДИ (рис. 3), свидетельствующее о том, что данная область релаксации соответствует развитию молекулярного движения в пределах микроассоциатов жестких блоков ТЭП.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
4 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Block-copolymers, London, 1973.
2. А. Г. Синайский, Е. А. Сидорович, М. Б. Шур, О. Н. Саракуз, Сб. Уретановые эластомеры, «Химия», 1971.
3. У. Серенсон, Т. Кемпбелл, Препартивные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 138.
4. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974.

УДК 541.64 : 547.1'128

О РАВНОВЕСНЫХ МОЛЬНЫХ КОНСТАНТАХ ЦИКЛИЗАЦИИ НИЗШИХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЦИКЛОВ

Б. И. Панченко

Исследование состава равновесных систем цикл—линейный полимер дает информацию о конформационных свойствах цепи. Равновесные мольные константы циклизации ненапряженных циклов K_x в принципе должны отражать распределение пространственных конформаций цепи, состоящей из x структурных единиц, меру ее «гибкости». Для полидиметилсилоксановых циклов значения K_x определены исключительно на системах, приведенных в состояние равновесия с помощью реакций, протекающих по полимеризационному механизму [1—5]. Так, значения K_x (x — число диметилсилоксановых звеньев в цикле), полученные в том случае, когда к равновесному состоянию приходят путем полимеризации октаметилциклотетрасилоксана под влиянием H_2SO_4 или полидиметилсилоксандиолята калия (25—178°, M_n ациклической части до 10⁶), для $x = 4, 5, 6$ и 7 равны соответственно 0,17—0,19; 0,09—0,11; 0,033 и 0,007—0,009 [1, 3—5].

Представляло интерес определить K_x в системе с иным механизмом установления равновесия и другим строением концевых групп. Мы нашли, что для системы циклосилоксаны — $\alpha\omega$ -дихлорполидиметилсилоксаны (20°, M_n ациклической части равна 3200), приведенной в состояние рав-