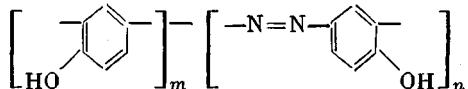


C 72,3, H 4,60; N 6,70; вычислено для нижеприведенной формулы с $n:m=1:3$: C 72,70; H 4,10; N 7,00%) показали присутствие в полимере азогрупп. Восстановлением азогрупп с последующим определением молекулярной массы образовавшихся диаминов найдено, что одна азогруппа приходится на 4–5 фенильных ядер. Проведенные исследования позволили предложить следующую структуру полимера:



Полученные полимеры — черные порошки с металлическим блеском; они растворимы в ацетоне, эфирах, водных растворах щелочей и др. Температура размягчения 190–250° в зависимости от молекулярной массы. Характеристическая вязкость растворов в ДМФ 0,15–0,19 дл/г. Молекулярная масса полимеров, определенная эбуллиоскопическим методом в ацетоне, составляет 8 000–12 000. Потеря массы на воздухе при 400° не превышает 15%, а в вакууме при 600° — менее 25%.

Высокая термостойкость, растворимость и плавкость отличают полученные полимеры от других термостойких систем с сопряженными связями, а наличие реакционноспособных гидроксильных групп позволяет модифицировать их различными способами.

Кироваканский государственный
институт полимерных kleev
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Croupa, Chem. Listy, 67, 1035, 1973.
2. O. Süs, K. Möller, H. Heis, Liebigs Ann. Chem., 598, 123, 1956.
3. B. Кирмсе, Химия карбенов, «Мир», 1966, стр. 159.
4. A. Hantzsch, W. Davidson, Ber., 29, 1530, 1896.
5. Губен-Вейль, Методы органической химии, т. II. «Химия», 1967, стр. 331.

УДК 541.64 : 539.199

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИУРЕТАНЕ В МЕГАГЕРЦЕВОЙ ОБЛАСТИ ЧАСТОТ

**A. B. Волкова, A. С. Пovalишиникова, H. И. Наймарк,
B. B. Страхов**

В последние годы для изучения механизмов релаксации и выявления особенностей структуры полиуретановых блок-сополимеров (ПУ) стали широко применяться динамические методы. Однако высокочастотная область спектра частот динамическими методами изучена слабо [1].

Задачей настоящей работы является изучение релаксационных свойств ПУ в мегагерцевой области частот (от 0,8 до 5 Мгц) и выяснение влияния соотношения компонентов на свойства ПУ. Молекулярная цепь ПУ состояла из двух чередующихся блоков: «мягкого» полиэтиленгликольдицината с молекулярной массой 2000 и «жесткого», содержащего два звена 4,4'-дифенилметандиизоцианата, связанных 1,4-бутандиолом (БД). Содержание бутандиола на 1 моль полиэфира изменяли для различных образцов от 0 до 4 молей.

Из рис. 1 видно, что все образцы обнаруживают дисперсию скорости распространения ультразвуковых волн в области -50 — $+20^\circ$, границы которой локализованы для полимеров с различным содержанием БД по-разному. Эта область дисперсии скорости, а следовательно, и модуля упругости, как известно, связывается с расстеклованием полиэфирной компоненты. Полагая, что выше 20° полиэфирная компонента находится

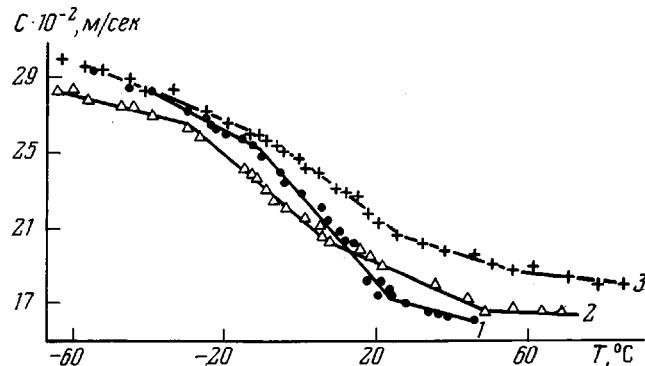


Рис. 1. Температурная зависимость скорости распространения ультразвуковых волн в ПУ, содержащих на 1 моль полиэфира 0 (1), 2 (2) и 4 моля БД (3)

в высокоэластичном состоянии, и исходя из представлений о структуре, согласно которым твердые блоки ПУ, содержащие диизоцианатные группы, можно рассматривать как псевдопоперечные связи в физической сетке ПУ, было использовано известное соотношение кинетической теории высокоэластичности [2]

$$M_c = \frac{3RT}{C_0^2}, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, C_0 — скорость распространения ультразвуковых волн в высокоэластичном состоянии. Отсюда можно определить эффективное значение молекулярной массы цепи M_c между двумя псевдопоперечными связями (между двумя обособившимися микрообластями, содержащими уретановые группы). Из рис. 2 видно, что изменение содержания БД оказывает влияние на значение эффективной молекулярной массы отрезка цепи между сшивками и, следовательно, на густоту «сшивающих» мостиков своеобразной физической сетки полимера.

Далее можно проследить, как отражаются обнаруженные таким образом различия в физической сетке полимера на его свойствах.

В зависимости от содержания БД изменяется, как показывает анализ экспериментальных результатов, положение области β -релаксации на температурной шкале и ее ширина. С увеличением содержания БД растет доля твердых областей, что приводит к повышению T_c аморфной матрицы.

С другой стороны, исследование ПУ с различными молекулярно-массовыми значениями полиэфира показало, что изменение ММ полиэфира также влияет на T_c [3]. В рассматриваемых ПУ ММ полиэфирной компоненты не изменялась, однако смещение T_c при малых содержаниях удлинителя такое же, как и при увеличении ММ (понижение T_c) полиэфира. Это можно объяснить тем, что при малых содержаниях удлинителя концы жесткого блока, включающие уретан, не входят в твердые области, что эквивалентно увеличению ММ полиэфирной компоненты. При больших долях удлинителя в ПУ густота сшивания физической сетки повышается, обусловливая снижение подвижности концов полиэфирного блока, что

эквивалентно уменьшению его ММ. Это приводит к тому, что в ПУ, содержащих 4 моль БД на 1 моль полиэфира, резко возрастает T_c .

Таким образом, за счет изменения стехиометрических соотношений и вызванного этим изменения физической сетки ПУ можно получить те же изменения физических свойств в области β -релаксации, что и при модификации молекулярной цепи полимерами различной ММ.

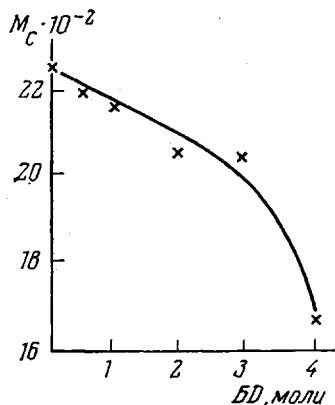


Рис. 2. Зависимость M_c от содержания БД

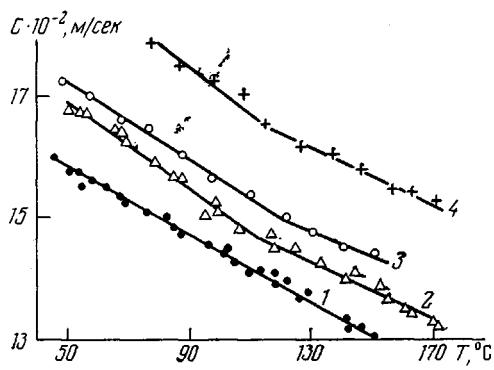


Рис. 3. Температурная зависимость скорости ультразвуковых волн в ПУ, содержащих на 1 моль полиэфира 0 (1), 2 (2) 3 (3) и 4 моля БД (4)

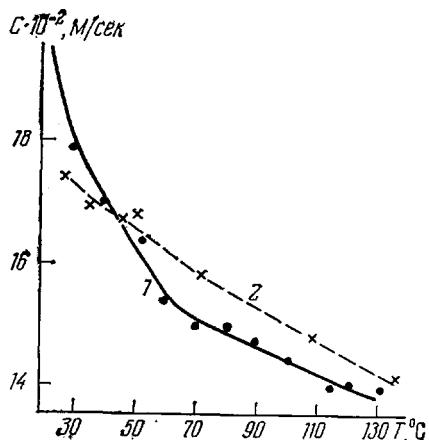


Рис. 4. Влияние термической предыстории на ПУ, не содержащий удлинителя в жестком блоке до (1) и после отжига (2)

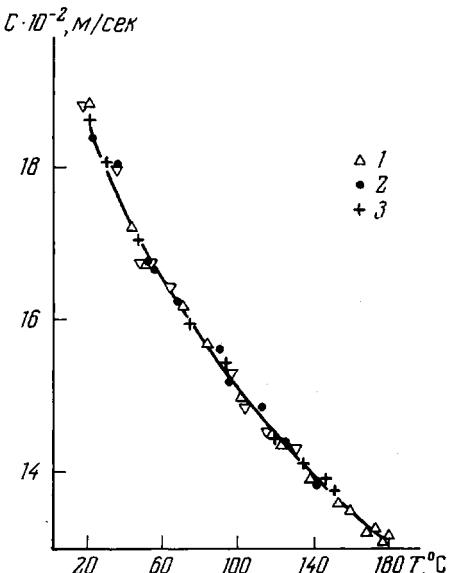


Рис. 5. Результаты измерений скорости ультразвука в отожженном (1,2) и неотожженном (3) образцах ПУ, содержащем 2 моля БД на 1 моль полиэфира

Результаты экспериментального исследования скорости ультразвуковых волн в области β -релаксации ПУ обнаружили, что с ростом содержания БД появляется вторичный релаксационный процесс, который накладывается со стороны высоких температур на основной β -процесс. Впервые четко он обнаруживается в ПУ с 2 молями БД на 1 моль полиэфира. Природа этого вторичного перехода может быть связана как с плавлением не-

совершенных кристаллитов, возникающих вследствие большой длины повторяющихся сегментов в аморфной фазе ПУ, так и с взаимодействием между аморфной и кристаллической частями мягкой фазы. Подробное исследование вторичного β -процесса в нашу задачу не входило.

Результаты экспериментальных исследований в области более высоких температур показали, что в ПУ, не содержащем удлинителя, скорость ультразвуковых волн изменяется линейно, а в ПУ, содержащих удлинитель, появляется еще один переход около 115° , выраженный тем ярче, чем в большем количестве введен удлинитель (рис. 3).

Этот факт можно объяснить увеличением гибкости жесткого блока при введении удлинителя и облегчением за счет этого процессов ассоциации и диссоциации водородных связей между аминными и карбоксильными группами в микрообластях, содержащих обособившиеся жесткие блоки ПУ. Энергия активации этих процессов, рассчитанная по результатам наших измерений на разных частотах, составляет примерно 25 ккал/моль.

Кроме того, установлено, что введение удлинителя в жесткий блок ПУ приводит к тому, что термическая история образцов менее проявляется на таких механических характеристиках, как скорость распространения ультразвуковых волн, т. е. механические свойства становятся как бы более стабильными (рис. 4 и 5).

Резюмируя результаты проведенного исследования, следует отметить, что введение удлинителя в жесткий блок ПУ способствует обособлению уретановых групп и влечет за собой заметные изменения механических свойств.

Владимирский педагогический институт им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступила в редакцию
12 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. B. S. Huh, S. H. Cooper, *Polymer Engng Sci.*, 11, 369, 1971.
2. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
3. Н. И. Коржук, В. Ф. Бабич, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., B15, 323, 1973.

УДК 541.64 : 536.7 : 547.458.81

ПАРАМЕТРЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИАЦЕТАЦЕЛЛЮЛОЗЫ С НЕКОТОРЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Б. А. Голендер, З. Г. Сагдиева, Ш. Фузаилов,
С. А. Тащмухamedов

В термодинамике растворов высокомолекулярных соединений очень важную роль играет параметр χ , являющийся количественной характеристикой термодинамического взаимодействия компонентов. Для системы полимер 1 — полимер 2 — растворитель, согласно Скотту [1], параметр взаимодействия между полимерными компонентами можно найти из уравнения

$$\chi_2' = \frac{\ln \varphi_s + (1 - \varphi_s) - \ln a_s + (\chi_{1s}\varphi_1 + \chi_{2s}\varphi_2)(1 - \varphi_s)}{\varphi_1\varphi_2},$$

где φ_s , φ_1 , φ_2 — объемные доли компонентов, a_s — активность растворителя, χ_{1s} , χ_{2s} — параметры Флори — Хаггинса для бинарных растворов.