

ния блок- и привитого сополимера, что было проверено в специальных опытах.

Образцы ПММА, содержащие актиевые перекисные группы, были использованы для синтеза привитого сополимера ВА на ПММА. Результаты иллюстрируются данными рис. 6, где сравниваются кривые турбидиметрического титрования механических смесей ПММА с полибутилакрилатом и образца, полученного полимеризацией при 100° раствора активного ПММА (70%) и бутилакрилата (30%) в толуоле. Из рис. 6 видно, что в выбранных условиях эксперимента в механических смесях наблюдается раздельное осаждение гомополимеров, в то время как характер кривой 3 свидетельствует об образовании гибридного продукта.

В заключение авторы выражают благодарность Ю. А. Курскому за снятие и расшифровку спектров ПМР.

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
26 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Иванчев, Ю. Л. Жеребин, Докл. АН СССР, 208, 664, 1973.
2. В. А. Иванов, С. И. Кулчанов, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., A19, 1684, 1977.
3. А. И. Присажнюк, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., A12, 450, 1970.
4. В. И. Галибей, Л. И. Монахова, Синтез и физико-химия полимеров, Республиканский межведомственный сборник, 1974, вып. 14, стр. 27.
5. В. И. Галибей, Е. Г. Архипова-Каленченко, Укр. химич. ж., 1977, № 8, 850.
6. В. И. Арутин, Л. И. Ефимов, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1970, вып. 2, стр. 74.
7. T. Y. Fox, J. B. Kinsiger, Polymer, 3, 71, 1962.
8. J. B. Berkowitz, M. Vamin, R. M. Fuoss, J. Polymer Sci., 28, 69, 1958.
9. Н. П. Случевская, В. А. Яблоков, Н. В. Яблокова, Ю. А. Александров, Ж. орг. химии, 46, 1540, 1976.
10. В. А. Яблоков, А. П. Тарабарина, Н. В. Яблокова, И. И. Стальнова, Ж. орг. химии, 41, 887, 1971.
11. Н. П. Случевская, Н. В. Яблокова, В. А. Яблоков, Ю. А. Александров, Ж. орг. химии, 48, 2514, 1978.
12. Ю. А. Александров, В. В. Горбатов, В. Г. Цветков, Н. В. Яблокова, Докл. АН СССР, 234, 826, 1977.
13. C. G. Swain, W. H. Stockmayer, I. T. Clarke, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5426, 1950.
14. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Химия», 1965.
15. Р. Хувинг, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, «Химия», 1965, стр. 67.

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОЖЕСТВЕННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННО-СШИТЫХ ПОЛИУРЕТАНАХ

Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д., Липатов Ю. С.

Одной из специфических особенностей полиуретанов является высокая подвижность их пространственной сетки, зависящая в основном от физических связей, и способность ее к перестройке под температурным или механическим воздействиями [1]. Наличие в полиуретанах физических связей разной энергии приводит в ряде случаев к неравновесной структуре полимера и проявлению им множественных температурных переходов [2–4]. Недавно проведенные исследования сорбции хлороформа полиуретановыми сетками, сформированными на основе разветвленных гидроксил-содержащих олигоэфиров разного строения и алифатического полизиоциа-

ната — биурета, показали [5—7], что пространственная сетка в таких полиуретанах образована узлами различной плотности и что набухание полиуретана сопровождается перестройкой физических связей. Обнаружена также существенная роль термической предыстории образца в изменении его структуры.

В данной работе исследовано влияние химической природы олигоэфиров на температурные переходы, связанные с перестройкой сетки физических связей, для полиуретанов пространственного строения, полученных на основе разветвленных гидроксилсодержащих олигоэфиров одинаковой молекулярной массы, но разной гибкости. С этой целью был использован метод обращенной газовой хроматографии, который, как было показано ранее [4], оказался достаточно эффективным для изучения структурных превращений, обусловленных перестройкой водородных связей, характерных для подобных систем.

Для исследования были взяты полиуретановые сетки, полученные на основе олигомеров триметилолпропанфталата (ТМПФ), триметилолпропанадипината (ТМПА), соконденсата фталевой и адициновой кислот (мольное соотношение 0,25 : 0,75) с триметилолпропаном (ТМПАФ) и алифатического полизоцианата — биурета. Характеристики олигоэфиров приведены в работе [7]. Образцы для газохроматографических исследований были приготовлены нанесением исходных компонентов из раствора в метиленхлориде на стеклянные шарик диаметром 0,3—0,5 мм и последующим отверждением системы при комнатной температуре до полного исчезновения изоцианатных групп [7]. Изучены образцы, полученные при соотношении NCO : OH, равном 1 и 2. Поскольку способ и условия приготовления пленок были полностью аналогичны описанным в [7], можно принять, что при соотношении NCO : OH=1 плотность сеток оценивается значениями $M_c=2500$ для ТМПФ, $M_c=1350$ для ТМПА и $M_c=1500$ для ТМПАФ [7]. Для пленок, полученных при соотношении NCO : OH=2, плотность сетки не определяли. Сорбатами при газохроматографических исследованиях служили *o*-ксилол и метанол. Выбор этих сорбатов обусловлен тем, что неполярный *o*-ксилол детектирует переходы, обусловленные лишь изменением свободного объема (стеклование или плавление), а метанол, влияющий на образование водородных связей, может детектировать переходы, связанные с ослаблением или перестройкой водородных связей в системе [4]. Аппаратура и метод получения газохроматографических характеристик описаны в [8].

На рис. 1, *a* показаны зависимости удельного удерживаемого объема *o*-ксилола и метанола от обратной температуры для ТМПФ, полученного при соотношении NCO : OH=1. Видно, что на кривой 1 зависимости $\lg V_g=f(1/T)$ *o*-ксилола имеется два перехода при 47 и 127°. Поскольку переход при 47° наблюдается и для метанола, мы можем приписать его температуре стеклования ТМПФ [8]. Ее значение несколько меньше, чем значение, полученное в работе [7] по термомеханическим свойствам (~55°), что вполне естественно, так как в данном случае измерения проводятся в изотермическом режиме. Второй переход на кривой 1 $\lg V_g-1/T$ *o*-ксилола при 127° нельзя приписать наличию второй температуры стеклования для этого образца, поскольку на кривой зависимости $\lg V_g=f(1/T)$ метанола второй переход появляется при температуре, значительно более низкой (93°), чем для *o*-ксилола. При температуре же стеклования начало изломов на кривых $\lg V_g-1/T$ метанола и *o*-ксилола должно совпадать. Поэтому температурные переходы, обнаруженные при более высоких температурах, могут быть приписаны резкому ослаблению водородных связей, причем двух типов (ослабление первых происходит при 93°, а вторых — при 151°). Длительный прогрев образца приводит к определенной гомогенизации водородных связей, о чем свидетельствует появление одного пика при 127° вместо двух для исходного образца (кривые 2 и 2'). Характерно, что максимуму перехода на кривой зависимости $\lg V_g=f(1/T)$ метанола соответствует минимум на кривой $\lg V_g-1/T$ *o*-ксилола. Это значит, что температура этого перехода 127° соответствует максимуму ослабления водородных связей, так как увеличение V_g метанола в данном случае обусловлено появлением в системе большего количества полярных групп, специфически взаимодействующих с метанолом [4]. Особенno четко температурные переходы обнаруживаются на

кривой зависимости относительного удерживаемого объема метанол: о-ксилол от $1/T$ (рис. 1, б). При этом из рис. 1, б видно, что в области стеклования наблюдается некоторое ослабление водородных связей, так как при отсутствии такого ослабления не наблюдался бы скачок на кривой зависимости $\lg V_{\text{отн}} = f(1/T)$ при температуре 47° [4].

Аналогичные множественные переходы наблюдаются и для ТМПАФ (рис. 2). Однако на кривой зависимости $\lg V_g = f(1/T)$ о-ксилола нет четко-

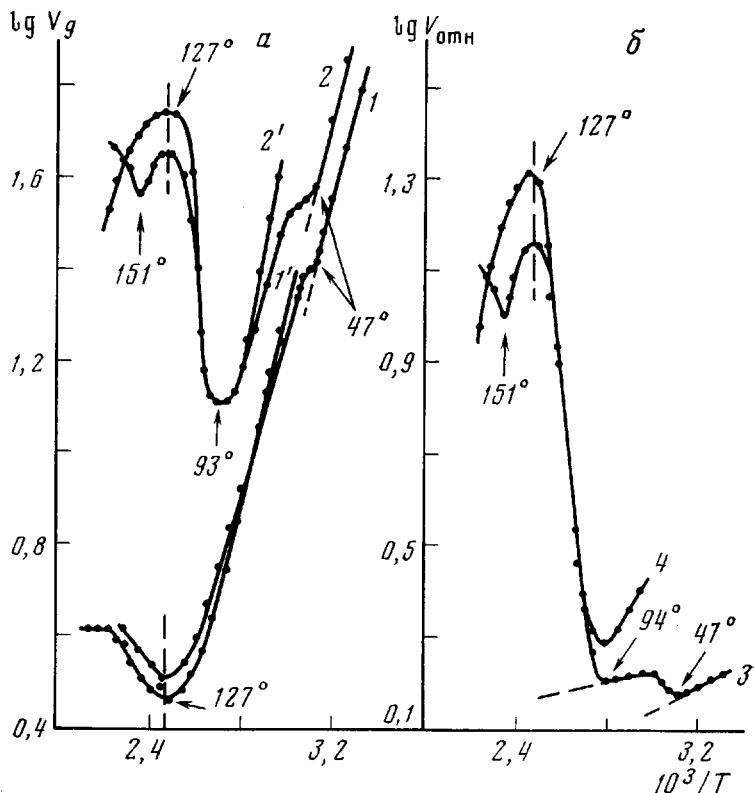


Рис. 1. Зависимость $\lg V_g$ от $1/T$ (а) o-ксилола (1, 1') и метанола (2, 2') и $\lg V_{\text{отн}}$ (б) от $1/T$ для исходного (1-3) и прогретого образца ТМПФ (1', 2', 4), полученного при соотношении $\text{NCO} : \text{OH} = 1$

выраженного перехода, соответствующего температуре стеклования этого полимера (кривая 1), а имеется лишь излом при 48° , который в принципе можно отнести к температуре стеклования. На кривой $\lg V_g - 1/T$ метанола в данной области температур вообще не наблюдается излома, но на зависимости $\lg(V_g \text{ метанола}/V_g \text{ о-ксилола})$ от $1/T$ четко проявляется переход при 48° , который и может быть отнесен к температуре стеклования ТМПАФ [7]. Высокотемпературные переходы, как и в случае ТМПФ, обусловлены ослаблением водородных связей, причем также двух типов (кривая 2). Отличие от ТМПФ заключается в том, что эти переходы начинаются при несколько более низких температурах, а также в большей величине максимума на кривой зависимости $\lg V_g = f(1/T)$ o-ксилола . Это может быть обусловлено большей гибкостью олигоэфирной составляющей ТМПАФ.

Для образцов ТМПФ, полученных при соотношении $\text{NCO} : \text{OH} = 2$, на кривой зависимости $\lg V_g = f(1/T)$ o-ксилола наблюдается четкий переход при 46° , который, как и в случае образца, полученного при соотношении $\text{NCO} : \text{OH} = 1$, может быть приписан температуре стеклования ТМПФ. Между тем на кривой зависимости $\lg V_g = f(1/T)$ метанола для исходного

образца практически не наблюдается температурных переходов во всей изученной области температур, а появляется излом при температуре $\sim 86^\circ$ (рис. 3, кривая 2). Такой ход кривой $\lg V_g - 1/T$ метанола может свидетельствовать о непрерывной перестройке водородных связей вплоть до 86° . Длительный прогрев образца приводит к уменьшению величины максимума на кривой зависимости $\lg V_g = f(1/T)$ о-ксилола в области стеклования,

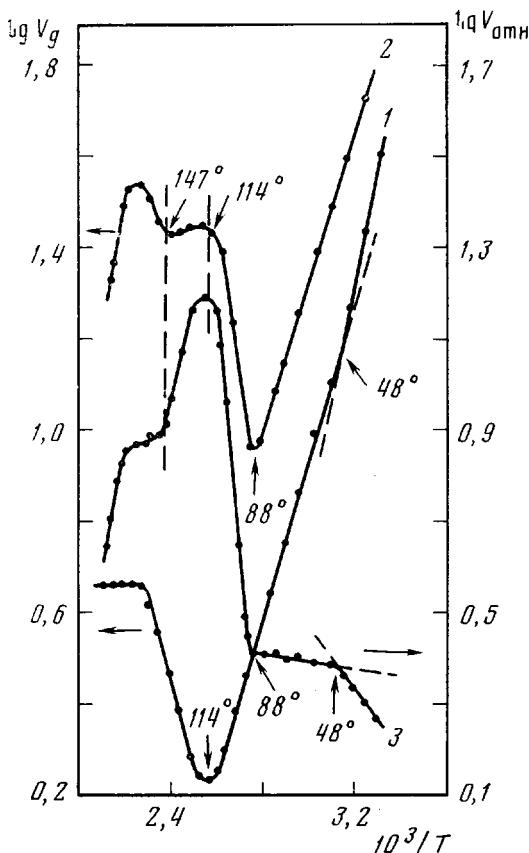


Рис. 2. Зависимость $\lg V_g$ от $1/T$ о-ксилола (1), метанола (2) и $\lg V_{\text{отн}}$ от $1/T$ (3) для образца ТМПАФ, полученного при соотношении NCO : OH = 1

свидетельствуя, по-видимому, о некотором уплотнении структуры образца в высокоэластической области (V_g здесь значительно ниже, чем для исходного образца), а также появлению размытого второго перехода при высоких температурах (рис. 3, кривая 1). На кривой зависимости $\lg V_g - 1/T$ метанола также появляется переход при температуре $\sim 96^\circ$, которая несколько ниже, чем начало перехода на кривой зависимости $\lg V_g = f(1/T)$ о-ксилола. Этот переход, как и в предыдущих случаях, может быть отнесен к ослаблению водородных связей при этих температурах. Появление этого перехода на зависимости $\lg V_g - 1/T$ о-ксилола и метанола может быть обусловлено сегрегацией водородных связей определенного типа при предварительном прогреве образца. Характерно, что начало их резкого ослабления близко к таковому для образцов ТМПФ, полученных при соотношении NCO : OH = 1, но выражено значительно слабее.

Множественные температурные переходы наблюдаются и для образца ТМПА, полученного при соотношении NCO : OH = 2 (рис. 4). Однако в данном случае прогрев образца приводит практически к одному температурному переходу вместо двух для исходного образца.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что, подобно линейным полиуретанам, пространственно-спиральные полиуретаны, полученные на основе разветвленных гидроксилсодержащих олигоэфиров, также проявляют множественность температурных переходов, ряд из которых не обусловлен изменением фазового состояния системы. Эти тем-

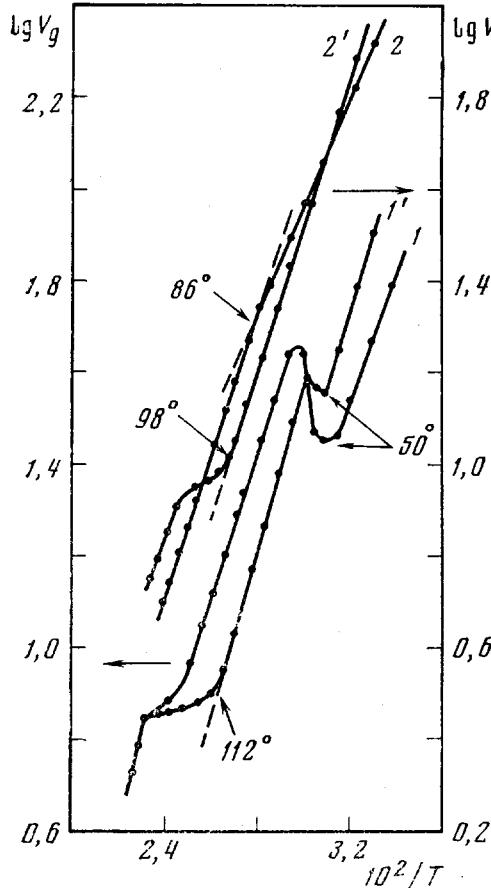


Рис. 3

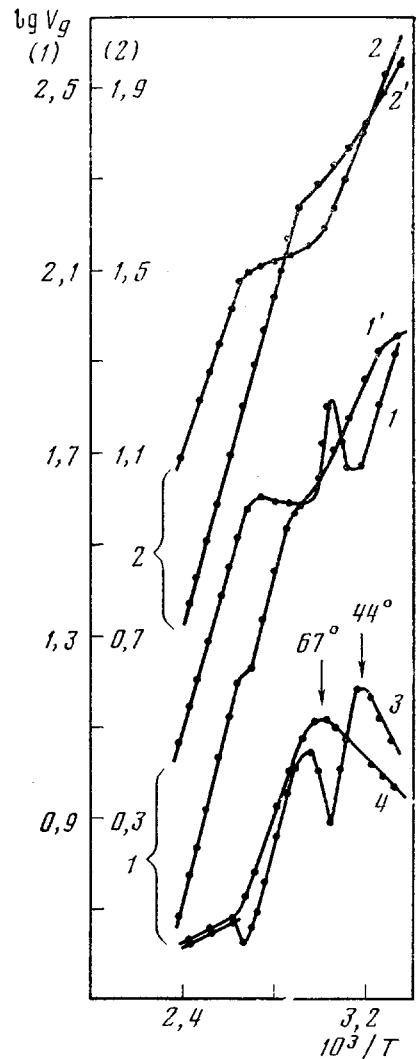


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\lg V_g$ от $1/T$ *o*-ксилола (1, 1') и метанола (2, 2') для исходного (1, 2) и прогретого (1', 2') образца ТМПФ, полученного при соотношении NCO : OH=2

Рис. 4. Зависимость $\lg V_g$ от $1/T$ *o*-ксилола (1, 1') и метанола (2, 2') для исходного (1, 2) и прогретого (1', 2') образца ТМПА, полученного при соотношении NCO : OH=2, а также $\lg V_{\text{отн}}$ от $1/T$ для исходного (3) и прогретого (4) образцов ТМПА

пературные переходы являются результатом резкого ослабления сетки водородных связей, причем разного типа. При этом доля этих связей существенным образом зависит от соотношения реакционноспособных групп NCO и OH, взятых для реакции отверждения системы. Это связано с тем, что при отверждении пленок на воздухе часть реакционноспособных NCO-групп расходуется на реакцию с молекулами воды, дифундирующими в пленку в процессе отверждения, в результате чего в пленке остается зна-

чительное количество не вступивших в реакцию OH-групп олигоэфира, которые участвуют в образовании водородных связей. С увеличением же доли NCO-групп в системе увеличивается доля OH-групп, вступивших в реакцию спивки, при этом уменьшается доля водородных связей типа OH—C=O и OH — эфирный кислород. Температура же начала их резкого ослабления зависит от гибкости олигоэфирной компоненты. Полученные данные хорошо согласуются с результатами измерений сорбции, показывающими изменения структуры сетки в процессе набухания в результате перестройки в системе физических связей разного типа. Действительно, наличие второго перехода на кривой зависимости $\lg V_g = f(1/T)$ о-ксилола, соответствующего максимуму ослабления водородных связей, свидетельствует о существенном изменении свободного объема или подвижности кинетических сегментов, которое связано, по-видимому, с изменением плотности пространственной сетки, образованной физическими связями, в частности водородными. Этот вывод относится, по крайней мере, к области температур до 150° . Наличие же второго перехода на зависимости $\lg V_g = f(1/T)$ метанола при температуре 151° может быть связано с диссоциацией мочевинных связей, образующихся в системе за счет реакции NCO с молекулами воды, дифундирующими в полимерную пленку в ходе ее приготовления [7].

Авторы благодарят Е. В. Давыдову и Т. В. Еремееву за предоставление образцов.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР Поступила в редакцию
29 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 283.
2. S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, J. Appl. Polymer Sci., 10, 1839, 1966.
3. R. W. Seymour, S. L. Cooper, J. Polymer Sci., B9, 689, 1971.
4. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Т. Д. Игнатова, Укр. химич. ж., 41, 939, 1975.
5. Е. В. Давыдова, Т. В. Еремеева, М. И. Каракина, Ю. С. Липатов, А. В. Уваров, Высокомолек. соед., A18, 1951, 1976.
6. Е. В. Давыдова, Т. В. Еремеева, М. И. Каракина, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A18, 2109, 1976.
7. Т. В. Еремеева, Е. В. Давыдова, М. И. Каракина, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A19, 2701, 1977.
8. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров, «Наукова думка», 1976, стр. 25.

УДК 541.64:536.7:546.212:547.26

СОКРАЩЕНИЕ ОБЛАСТИ АМОРФНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИОКСИЭТИЛЕН — ВОДА — СПИРТ (МЕТАНОЛ И ЭТАНОЛ)

Цыплакева А. М., Кленин В. И., Усков И. А.

Водорастворимый полиоксиэтилен имеет большое практическое значение в связи с его флокулирующей способностью и гидродинамической активностью. Эти свойства в большой степени зависят от молекулярной массы, температуры, концентрации и условий получения растворов. Система полиоксиэтилен — вода характеризуется замкнутой областью аморфного разделения и кривой ликвидуса, расположенной ниже области аморфного разделения [1, 2]. Для изменения термодинамического качества низкомолекулярного компонента в систему вводятся органические добавки, например низкомолекулярные спирты; однако влияние таких добавок