

ЛИТЕРАТУРА

1. Зябцкий А. Теоретические основы формования волокон. Химия, 1979, с. 503.
 2. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светодарсения дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовск. гос. ун-та, 1977, с. 177.
 3. Кленин В. И., Денисова Г. П., Лютая Е. Н., Миливская Р. А. Хим. волокна, 1973, № 2, с. 75.
 4. Klenin V. I., Denisova G. P., Lyutaya E. N., Miliivskaya R. A., Kosimtseva L. V. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, № 42, p. 1563.
 5. Кленин В. И., Прозоров Л. В., Прозорова М. Ю., Воробьев Е. А. Хим. волокна, 1975, № 5, с. 35.
 6. Прозоров Л. В., Рабинович И. С., Запольская Г. А., Харитонов А. С., Фихман В. Д., Кленин В. И., Михайлов В. В. Хим. волокна, 1976, № 6, с. 22.
 7. Кленин В. И., Прозоров Л. В., Жиздюк Б. И. Высокомолек. соед. А., 1974, т. 16, № 7, с. 1665.
 8. Klenin V. I., Prozorov L. V., Prozorova M. Yu., Zhizdyuk B. I. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 44, p. 93.
 9. Некрасов И. К., Хабарова К. Г., Пакшвер А. Б. В кн.: Синтетические волокна / Под ред. Пакшвера А. Б. М.: Химия, 1969, с. 58.
 10. Соловьев А. Н. Испытания химических волокон. Энциклопедия полимеров, М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 906.
 11. Щеголев С. Ю., Хлебцов Н. Г., Кленин В. И. Оптика и спектроскопия, 1977, т. 43, вып. 1, с. 151.
 12. Frenkel S. Ya. Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, № 1-2, p. 117.
 13. Фихман В. Д., Аш М. А., Волков В. З., Кленин В. И., Прозоров Л. В., Тепло-ва Л. П., Алексеева В. М., Друян А. И., Жиздюк Б. И., Ножевникова Н. В., Малых В. А., Чегола А. С. А. с. 5625993 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1977, № 23, с. 85.

Саратовский политехнический институт
Саратовский государственный университет
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических волокон

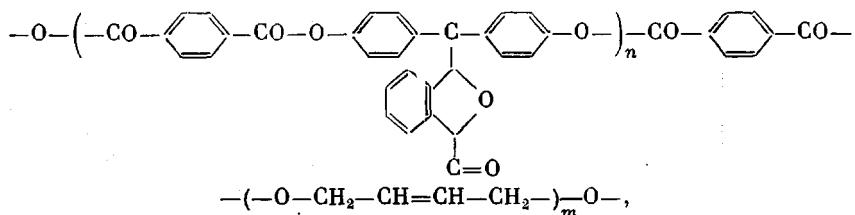
Поступила в редакцию
20.V.1981

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРА ПЛЕНОК БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛАТА И ПОЛИБУТАДИЕНА

*Коршак В.В., Бабчиницер Т.М., Генин Я.В.,
Виноградова С.В., Валецкий П.М., Ким В.А.,
Левин Е.И., Афаунов М.Т.*

В последние годы широко исследуются методы синтеза блок-сополимеров различного типа [1, 2]. Установлено, что при переработке блок-сополимеров из растворов или расплавов при определенных условиях образуется доменная структура с размером до 100 нм, обнаруживаемая методами электронной микроскопии и малоугловой рентгенографии. Детальное изучение доменной структуры проводилось в основном для блок-сополимеров полимеризационного типа [3]. Методами малоугловой рентгенографии и электронной микроскопии показано, что в пленках аморфных поликонденсационных полиблочных блок-сополимеров также формируется доменная структура [4–6]. Кроме того, электронно-микроскопическим методом были обнаружены структурные образования размером, значительно превышающим 100 нм, природа которых до сих пор не была установлена. В данной работе исследована структура блок-сополимеров на основе полиарилата Ф-2 и полибутиадиена следующего химического строения:



где $n=5, 6, 9, 10, 11, 20, 21$; $m=46, 48, 58, 74$.

Блок-сополимеры получали двумя методами. Метод I заключается в низкотемпературной акцепторно-катализитической сополиконденсации олигобутадиенов с концевыми OH-группами и фенолфталеина с дихлорангидридом терефталевой кислоты. По методу II блок-сополимеры получали в две стадии: на первой из олигобутадиенов конденсацией с дихлорангидридом терефталевой кислоты получали макроди-хлорангидриды, которые на второй стадии при поликонденсации с олигоарилатами, имеющими концевые OH-группы, давали блок-сополимер. Выход блок-сополимеров по обоим методам составлял 99,1–99,8%.

Структуру пленок блок-сополимеров изучали методами электронной просвечивающей микроскопии и рентгенографии. Для изучения в электронном микроскопе отливали пленки из 0,25%-ного раствора блок-сополимера в дихлорэтане и выдерживали в парах 1%-ного раствора OsO₄ с целью контрастирования полибутадиеновых фрагментов по методу Като [7]. Выдержку в парах проводили в закрытой системе в течение 1 сут. Пленки, отлитые из более концентрированных растворов, исследовали методом малоугловой рентгенографии, а также просматривали в оптическом микроскопе.

По своей структуре пленки блок-сополимеров, синтезированные по методам I и II, имеют как сходство, так и отличия (таблица).

Пленки всех исследованных полимеров являются аморфными и имеют изотропный рефлекс (большой период) на малоугловых рентгенограммах, что свидетельствует о доменной структуре этих пленок. В каждой из серий опытов с неизменным значением длины цепи блока полибутадиена *m* величина большого периода снижается при уменьшении длины цепи блока полиарилата *n* (опыты 1–4, 5–7, 8–10). Аналогичное явление наблюдается в серии опытов с неизменным значением *n* и уменьшающимся значением *m* (опыты 11–13). Блок-сополимеры с одинаковыми значениями *m* и *n*, синтезированные двумя различными методами, имеют практически одинаковые значения большого периода (опыты 5–7 и 8–10). Таким образом, результаты рентгеновских исследований позволяют сделать вывод о том, что сополимеры, синтезированные методами I и II, имеют блочное строение, в результате чего при отливке пленок образуется доменная структура, причем на среднее расстояние между

Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии пленки блок-сополимера, полученного методом I; контрастирование в парах OsO₄

шагами длины цепи блока полиарилата *n* (опыты 1–4, 5–7, 8–10). Аналогичное явление наблюдается в серии опытов с неизменным значением *n* и уменьшающимся значением *m* (опыты 11–13). Блок-сополимеры с одинаковыми значениями *m* и *n*, синтезированные двумя различными методами, имеют практически одинаковые значения большого периода (опыты 5–7 и 8–10). Таким образом, результаты рентгеновских исследований позволяют сделать вывод о том, что сополимеры, синтезированные методами I и II, имеют блочное строение, в результате чего при отливке пленок образуется доменная структура, причем на среднее расстояние между

Состав и структура блок-сополимеров на основе полиарилата Ф-2 и полибутадиена

Методика синтеза	Опыт, №	ММ блока полибутадиена *	ММ блока полиарилата	$\eta_{\text{пр}}$ (ДХЭ, 25°), дл/г	Большой период, нм	Методика синтеза	Опыт, №	ММ блока полибутадиена *	ММ блока полиарилата	$\eta_{\text{пр}}$ (ДХЭ, 25°), дл/г	Большой период, нм
I **	1	2000	4900	1,44	20,5	II **	8	4050	9408	0,72	28,0
	2	2000	4610	1,05	17,0		9	4050	4928	1,52	18,5
	3	2000	4160	0,8	15,5		10	4050	2688	1,26	15,0
	4	2000	580	1,17	7,0						
I **	5	4050	8960	1,26	27,0	I **	11	3596	5060	1,20	25,0
	6	4050	4480	1,06	22,0	II ***	12	2976	5060	0,86	15,0
	7	4050	2240	2,06	15,5	II ***	13	2000	5060	0,78	14,0

* ММ полибутадиенового блока определена эбуллиоскопически и титрованием OH-групп.

** ММ блока полиарилата рассчитана из соотношения фенолфталеина и дихлорангидрида терефталевой кислоты.

*** ММ блока полиарилата определена эбуллиоскопически.

доменами влияет соотношение длин фрагментов полиацетата и полибутилена, вводимых в звено макромолекулы.

При исследовании в электронном микроскопе пленок блок-сополимеров, полученных обоими методами, также обнаружилось их сходство, проявляющееся в доменной структуре, типичная микрофотография которой приведена на рис. 1. Измерения среднего расстояния между центрами доменов на электронно-микроскопических микрофотографиях (таблица)

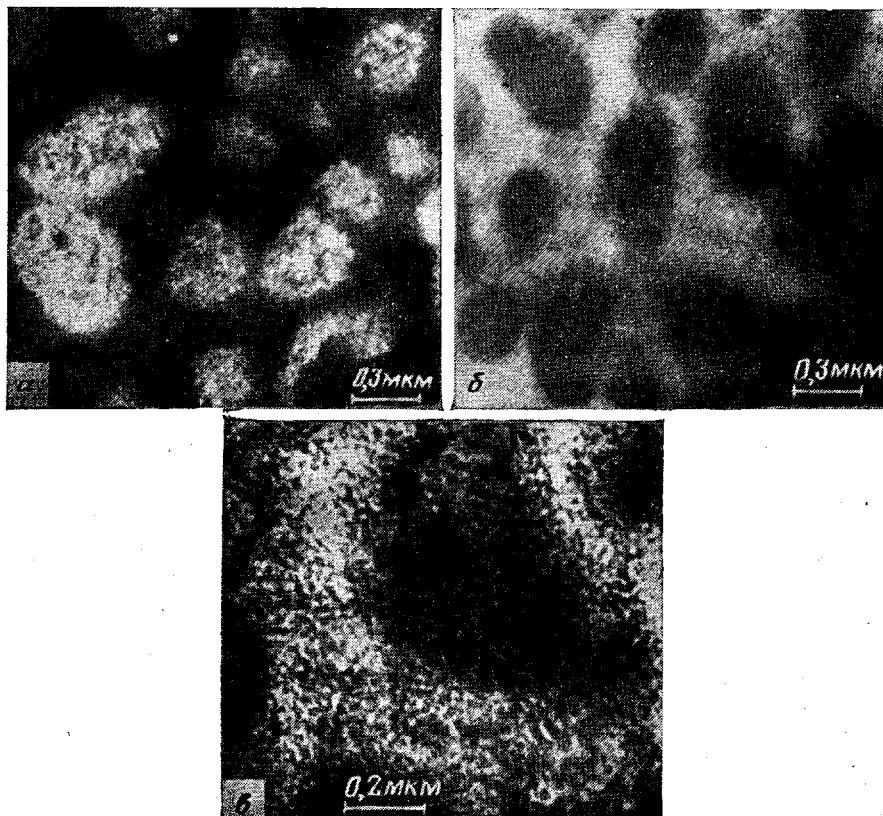


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии пленки блок-сополимера, полученного методом II до (а) и после контрастирования в парах OsO_4 (б, в)

показали, что эти значения по порядку величины совпадают со значениями большого периода на малоугловых рентгенограммах соответствующих пленок. Однако микроскопические исследования выявили также и определенные отличия в структуре пленок, синтезированных методами I и II. Так, первые обычно бесструктурны (подобно аморфным стеклам), а вторые имеют гетерогенную (зернистую) структуру с размером неоднородностей порядка 10 мкм. Более детально различие в морфологии пленок обнаруживается при исследовании в электронном микроскопе, с помощью которого установлено, что пленки блок-сополимеров II наряду с доменами могут иметь включения с размером 200–500 нм. Это во много раз превышает размер доменов, обычно наблюдаемых в блок-сополимерах [8], а также значение большого периода, найденного нами для этих полимеров малоугловым рентгеновским методом. Электронно-микроскопическая картина структуры пленки блок-сополимера, синтезированного методом II, представлена на рис. 2. Как можно видеть, до контрастирования в парах OsO_4 матрица выглядит темнее включений. После выдержки в парах OsO_4 наблюдается «обращение» электронно-микроскопической картины, в ре-

зультате чего включения становятся темнее, чем матрица. Поскольку механизм контрастирования заключается в присоединении OsO₄ по двойным связям полибутадиеновых блоков, изменение картины указывает на преимущественное взаимодействие OsO₄ с материалом включений. При большем электронно-микроскопическом увеличении (рис. 2, в) видно, что структура как матрицы, так и включений имеет доменный характер, а следовательно, обе эти фазы представляют собой блок-сополимеры. Однако сопоставление рис. 2, а, 2, б и 2, в позволяет сделать вывод о том, что относительное содержание полибутадиеновых блоков (состав блок-сополимера) в этих фазах неодинаково: блок-сополимер, выделяющийся в виде включений, значительно обогащен полибутадиеновыми фрагмен-

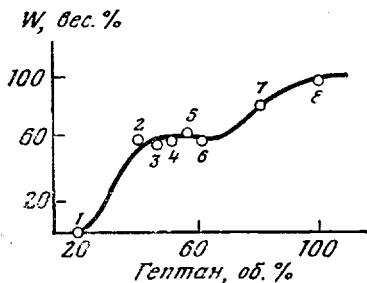


Рис. 3. Зависимость растворимости блок-сополимера от состава экстрагирующей смеси гептан-хлороформ (W – сухой остаток). Пояснение в тексте

тами. О неоднородности блок-сополимера по составу при проведении реакции по методу II свидетельствует также исследование растворимости полимеров в смесях гептана (селективного растворителя для гомополибутадиена) и хлороформа (общего растворителя для обоих компонентов). Зависимость растворимости блок-сополимера (опыт 13) от состава экстрагирующей смеси приведена на рис. 3. Характер этой зависимости (наличие заметной ступени в области точек 2–6) обнаружил возможность разделения продукта реакции с помощью экстракции по крайней мере на две фракции, заметно отличающиеся по составу. Действительно, как показали исследования методом ПМР, две выделенные фракции сильно отличались по составу: одна из них содержала 6, а другая 66 вес.% бутадиена. Из каждой фракции были отлиты пленки, которые при исследовании в электронном микроскопе уже не обнаруживали крупных включений, в то же время пленка, отлитая из общего раствора, вновь содержала макродвухфазную структуру.

Как упоминалось выше, образование включений размером свыше 100 нм в пленках поликонденсационных блок-сополимеров отмечалось и ранее в работах [4, 5], авторы которых, не анализируя причин этого явления, высказывают предположение о сходстве такой структуры со структурой смесей полимеров. Анализ опубликованных данных и полученных нами результатов показывает, что электронно-микроскопический метод дает не только визуальную картину доменной структуры блок-сополимеров, синтезированных указанными выше методами, но также может быть использован для качественной оценки их однородности по составу.

ЛИТЕРАТУРА

- Ношай А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 85.
- Валецкий П. М., Сторожук И. П. Успехи химии, 1979, т. 48, вып. 1, с. 75.
- Agarwal S. L. Polymer, 1976, v. 17, № 11, p. 938.
- Нехаенко Р. А., Роговина Л. З., Генин Я. В., Слонимский Г. Л., Валецкий П. М., Долгоплоск С. Б., Левин Е. И., Широкова Л. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1736.
- Роговина Л. З., Чалых А. Е., Валецкий П. М., Нехаенко Е. А., Генин Я. В., Захарова Н. И., Левин Е. И., Долгоплоск С. Б., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 393.

6. Сторожук И. П., Широкова Л. Б., Валецкий П. М., Роговина Л. З., Никифорова Г. Г., Виноградова С. В., Коршак В. В., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 152.
7. Kato K. Polymer Engng Sci., 1967, v. 7, № 1, p. 38.
8. Helfand E., Wasekman J. K. Polymer Engng Sci., 1970, v. 17, № 8, p. 582.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
21.V.1981

УДК 541.64:546.273

О ТЕРМООКИСЛЕНИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО БОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Васюнина Г. В., Пугина М. И., Мачюлис А. Н.

Модификация ПВС борной кислотой изучена рядом авторов: в работах [1—3] сообщалось о химической природе взаимодействия ПВС с борной кислотой при комнатной температуре, в работах [4, 5] отмечалось влияние модификации на термоокисление ПВС, повышение его термостабильности, однако механизм термоокисления ПВС, модифицированного борной кислотой, исследован не был.

Настоящая работа посвящена изучению механизма и кинетики термоокисления ПВС, модифицированного борной кислотой.

Использовали ПВС марки ч. (МРТУ 6094004-67) и борную кислоту марки ч. Получение пленок осуществляли по методике, описанной в работе [4]. Термоокисление проводили в среде воздуха в интервале температур 453—553 К. Кинетику термоокисления пленок изучали, как и в работе [6], с помощью ИК-спектроскопического метода анализа, чувствительного к изменению концентрации функциональных групп при термоокислении ПВС [4, 7, 8]. Изменение во времени концентрации функциональных групп рассчитывали по кривым изменения оптической плотности D полос поглощения: 3340—3400 cm^{-1} (OH), 2910—2940 cm^{-1} (CH_2), 1715—1730 cm^{-1} (C=O), 1600—1660 cm^{-1} (C=C).

Уже после термоокисления в течение 10 мин при 553 К исходная ПВС-пленка приобретает темно-коричневую окраску и обугливается по краям. ИК-спектр такой пленки резко отличается от исходного (рис. 1, а). Наблюдается значительное ослабление основных полос поглощения ПВС (3340, 2910, 1430, 1145, 916, 850 cm^{-1}) одновременно с увеличением поглощения в областях валентных колебаний групп C=O (1715—1730 cm^{-1}) и групп C=C (1600—1660 cm^{-1}).

При исследовании термоокисления модифицированной ПВС-пленки в аналогичных условиях замечено, что процесс деструкции происходит значительно медленнее. При этом модифицированная пленка лишь слегка желтеет, а ее спектр мало отличается от спектра нетермоокисленной пленки (рис. 1, б). Незначительно уменьшается интенсивность полосы поглощения OH -групп (3400 cm^{-1}), не изменяется интенсивность полос $\nu(\text{B}-\text{O})$ (1428, 1336 cm^{-1}), несколько увеличивается поглощение групп $\nu(\text{C}-\text{O})$ (1140—1100 cm^{-1}) и C=O (1715—1730 cm^{-1}), незначительно меняется поглощение полос при 850, 770, 660 cm^{-1} .

При анализе процесса термоокисления при 453—493 К было отмечено следующее: для пленок ПВС при температурах до 473 К получена прямолинейная зависимость $\lg D - t$ для валентных колебаний групп OH и CH_2 (рис. 2, а, в, кривые 1—3), свидетельствующая о том, что процесс расходования групп OH и CH_2 подчиняется закону первого порядка. При этом наряду с расходованием групп OH и CH_2 одновременно происходит накопление групп C=O и C=C (рис. 3, а, в, кривые 1—3). Сравнение данных по уменьшению оптической плотности полос поглощения групп OH и CH_2 при термоокислении ПВС вплоть до 473 К с данными накопления групп C=O и C=C в тех же условиях свидетельствует о наличии внутримолекулярной дегидратации, сопровождающейся образованием в цепи полимера карбонильных групп C=O и двойных связей C=C .