

Таким образом, на примере сополимеризации спирола и АН показано, что при гомофазной сополимеризации мономера, не содержащего функциональных групп, активно участвующих в образовании ассоциатов с нитрилсодержащим мономером, константы сополимеризации в ходе процесса не меняются, если содержание первого из них в исходной смеси мономеров больше или равно содержанию второго; при избытке же мономера, в состав которого входит нитрильная группа, в полярной среде активность этого мономера в ходе сополимеризации уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kurenkov V. F., Myagchenkov V. A. *Europ. Polymer J.*, 1980, v. 16, p. 1229.
2. Абрамова Л. И., Зильберман Е. Н., Чугунова Л. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 813.
3. Зильберман Е. Н., Наволокина Р. А., Куварзина О. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2006.
4. Сополимеризация / Сост. Хэм Д. Под ред. Кабанова В. А. М.: Химия, 1971, с. 495.
5. Pichot C., Zagariaris E., Guyot A. *J. Polymer Sci. Polymer Symp.*, 1975, № 52, p. 55.
6. Guyot A., Guillot J. J. *Macromolec. Sci. A*, 1967, v. 1, № 5, p. 793.
7. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Под ред. Коршака В. В. М.: Мир, 1974, с. 345.
8. Pichot C., Guyot A. *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1979, v. 17, № 8, p. 2269.
9. Harwood H. J., Ritchey W. M. *J. Polymer Sci. B*, 1964, v. 2, № 6, p. 601.
10. Жукова Е. Л. Оптика и спектроскопия, 1958, т. 4, № 6, с. 750.
11. Saum A. M. *J. Polymer Sci.*, 1960, v. 42, № 139, p. 57.

Дзержинский филиал Горьковского
политехнического института
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
27.V.1981

УДК 541.64:543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ ВО ВЗАЙМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИУРЕТАНОВОГО ИОНОМЕРА

Липатов Ю. С., Храмова Т. С., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я.

Получение композиционных материалов на основе взаимопроникающих полимерных сеток (**ВПС**) — перспективный способ варьирования их физико-механических характеристик в широких пределах, так как позволяет использовать одновременно несколько трехмерных полимеров с различными свойствами [1]. Новым типом ВПС являются системы, один из компонентов которых — иономер. Ионогенные группы вводят для получения ионообменных смол, адгезивов, клеев с улучшенными показателями, для увеличения оптической прозрачности полимерных материалов [2, 3]. Ионогенные ВПС являются перспективными для получения связующих, способных обеспечить хорошую адгезию к различным армирующим элементам (стеклянным, синтетическим, и другим волокнам) вследствие сильных ионных взаимодействий с твердыми поверхностями, и, возможно, из-за образования комплексных соединений в результате реакции ионогенных групп полимера с функциональными группами поверхности. Исследование свойств ВПС такого рода, изучение характера их взаимодействия с армирующими элементами практически еще не начаты.

Данное сообщение посвящено результатам исследования молекулярных движений в ВПС на основе полиуретана и полиуретанового иономера.

Изучаемые ВПС получены методом одновременного отверждения, компонентами ВПС являлись: полиуретан на основе олигоокситетраметиленгликоля с $M=1000$ и аддукта триметилопропана с толуилендиизоцианатом, а также полиуретановый иономер на основе олигоокситетраметиленгликоля, толуилендиизоцианата и натриевой соли диоксибензойной кислоты.

Изучение молекулярного движения проводили методом ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР широких линий снимали на спектрометре с рабочей частотой 20 МГц в температурном интервале $-130\text{--}70^\circ$. Вторые моменты ΔH_2^2 спектров рассчитывали численным интегрированием. Приведенные значения ΔH_2^2 представляют собой среднее из нескольких измерений. Энергию активации E рассчитывали по формуле Гутовского – Пейка [4].

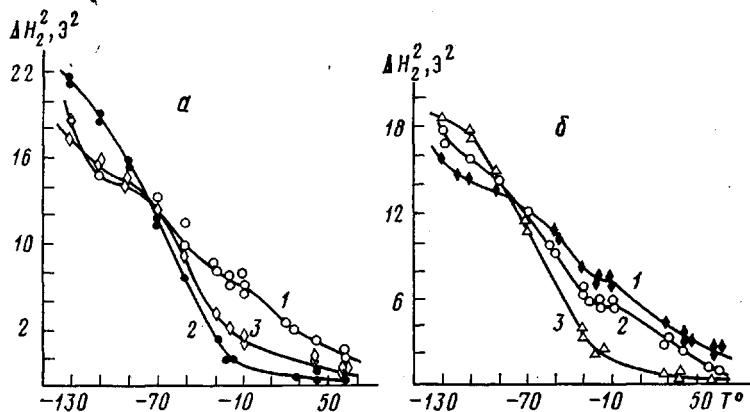


Рис. 1. Температурные зависимости ΔH_2^2 полимеров и ВПС. *a*: 1 – ПУ, 2 – ПУИ, 3 – ВПС, содержащая 30 вес.% ПУ в ПУИ; *б*: 1 – 5, 2 – 20, 3 – 90 вес.% ПУИ в ПУ

Особенности молекулярного движения в ВПС изучали по температурной зависимости ΔH_2^2 – второго момента линии поглощения. На рис. 1 приведены зависимости ΔH_2^2 для полиуретана (ПУ), полиуретанового иономера (ПУИ) и ВПС различного состава. Найдено, что величина ΔH_2^2 ПУИ при низких температурах значительно выше ($21,5 \text{ } \text{\AA}^2$), чем ΔH_2^2 ПУ. Это, вероятно, обусловлено не только наличием в ПУИ магнитных моментов атомов натрия, дающих свой вклад во второй момент, но и образованием ассоциатов ионогенных групп.

Уменьшение ΔH_2^2 с температурой происходит ступенчато, причем каждое изменение ΔH_2^2 соответствует определенному изменению в характере молекулярного движения. На кривой температурной зависимости ΔH_2^2 ПУ наблюдается несколько переходов (рис. 1, *a*): в низкотемпературной области при 130° виден конец перехода I, связанный с реориентацией метильных групп [5]; при -90° начинается переход II, обусловленный заторможенным вращением метиленовых групп; переход III при -10° вызван, по-видимому, началом сегментального движения больших частей молекул [6], возможно, участков макромолекул ПУ, заключенных между попечными спивками.

Для ПУИ наблюдается один переход. ΔH_2^2 ПУИ в температурном интервале $-130\text{--}-20^\circ$ резко падает до $1,8 \text{ } \text{\AA}^2$ (рис. 1, *a*). Дальнейшее повышение температуры приводит к медленному уменьшению ΔH_2^2 до весьма малых величин ($0,5 \text{ } \text{\AA}^2$). Уменьшение ΔH_2^2 при $-130\text{--}-20^\circ$ вызвано вращением метильных групп, реориентацией их. Следует отметить, что ΔH_2^2 ПУИ понижается с температурой более резко, и значения ΔH_2^2 ПУИ значительно меньше, чем значения ΔH_2^2 ПУ. При температурах выше комнатной величины ΔH_2^2 настолько малы ($>1 \text{ } \text{\AA}^2$), что можно говорить о движении всей цепи как целого, т. е. в данном случае поведение иономера аналогично поведению линейного полимера.

Во всех ВПС сохраняются переходы I и II, но при большом содержании

иономера переход II сдвигается в сторону более низких температур. Так, например, в системе, содержащей 90% ПУИ, этот переход начинается при -110° . В ВПС с малым количеством иономера (до 20%) наблюдается и переход III.

При большем содержании ПУИ (30 и более вес. %) переход III в ВПС «размывается», величины ΔH_2^2 в этой температурной области намного меньше, чем для ПУ и ВПС с малым количеством ПУИ. Характер уменьшения ΔH_2^2 одинаков для ВПС с большим количеством иономера и для чистого иономера.

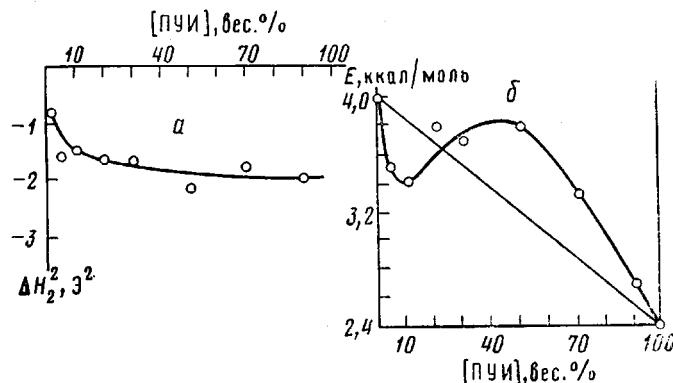


Рис. 2. Зависимость (ΔH_2^2) (а) и энергии активации E (б) от содержания ПУИ в ВПС

Сохранение в ВПС переходов, присущих индивидуальным компонентам, свидетельствует о существовании двух фаз в образцах изученной ВПС, несмотря на близкую химическую природу компонентов, составляющих ВПС. При содержании ПУИ в ВПС до 20% матрицей является полиуретан, а при больших содержаниях ПУИ — иономер.

В двухфазной системе между компонентами могут осуществляться межмолекулярные взаимодействия разного рода. О характере взаимодействий между ПУ и ПУИ в ВПС можно судить по величине $(\Delta H_2^2)_{вз}$, которая определяется следующим образом:

$$(\Delta H_2^2)_{вз} = (\Delta H_2^2)_{эксп} - (\Delta H_2^2)_{теор},$$

где $(\Delta H_2^2)_{теор}$ — второй момент линии поглощения двухкомпонентной системы, рассчитанный по правилу аддитивности. $(\Delta H_2^2)_{вз}$ может принимать положительные или отрицательные значения при условии существования межмолекулярного взаимодействия между компонентами системы, несмотря на отсутствие химических превращений. При отсутствии взаимодействий $(\Delta H_2^2)_{вз}=0$. Величины $(\Delta H_2^2)_{вз}$ для всех образцов ВПС при самой низкой использованной температуре (-130°), как показали расчеты, отрицательны, что свидетельствует о возрастании молекулярной подвижности в ВПС по сравнению с индивидуальными компонентами (рис. 2, а). Исследования термодинамической совместимости ВПС, состоящей из полиуретана и полиуретанового иономера, проведенные нами ранее [7], показали, что компоненты системы несовместимы (свободная энергия положительна). Поэтому в исследованной нами системе, так же как и в неионогенных ВПС, наблюдается расслоение в процессе ее формирования, приводящее к образованию переходной области, которая, как и в неионогенных ВПС, обладает рыхлой структурой, о чем свидетельствуют отрицательные значения $(\Delta H_2^2)_{вз}$.

Мы рассчитали энергии активации переходов в ВПС и ее составляющих. Результаты расчетов (для перехода II) приведены на рис. 2, б, из которого видно, что величина энергии активации ΔH изменяется неаддитивно

и немонотонно с составом. Для неионогенных ВПС, исследованных нами ранее, значение ΔH переходов изменялось также немонотонно с составом, однако для всех образцов ВПС оно всегда было ниже аддитивных величин и меньше, чем для индивидуальных компонентов [8]. Это объясняется образованием рыхлой переходной области, облегчающей молекулярные движения в ней. В ионогенных ВПС, как видно из рис. 2, б, ΔH меньше аддитивной величины только для образцов ВПС, содержащих до 20–30% иономера. При больших содержаниях иономера ΔH выше аддитивной величины. Вероятно, здесь нужно учитывать следующее. В ряде работ на основании анализа результатов исследования ионогенных полимеров различными методами сделан вывод об образовании ассоциатов ионогенных

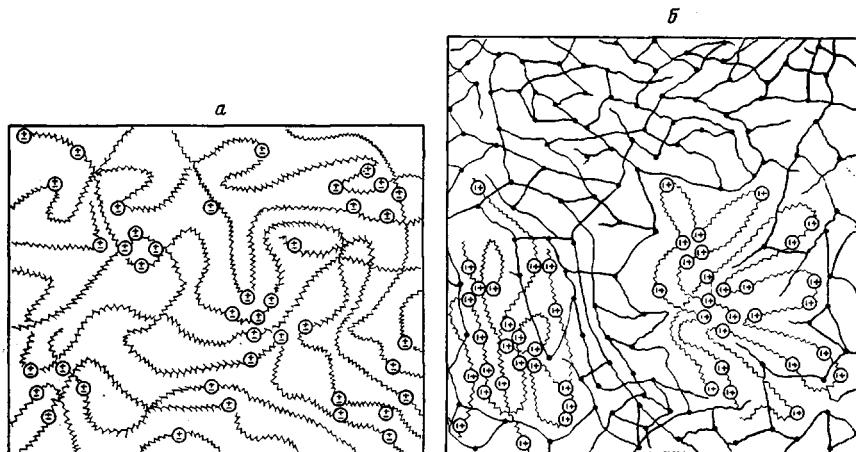


Рис. 3. Схематическое изображение ассоциации ионогенных групп в иономере (а) и в ВПС (б)

групп и кластеров [9–11]. Вероятно, способность к самоассоциации иономера в системе ВПС будет усиливать микрофазное разделение. Вместе с тем образование рыхлой переходной области, обладающей избыточным свободным объемом, облегчает самоассоциацию иономерной составляющей в системе ВПС по сравнению с индивидуальным иономером, что представлено схематически на рис. 3. По-видимому, ассоциация ионогенных групп является определяющей в изменении молекулярной подвижности в ВПС при содержании иономера в ней 20–30% и в результате приводит к возрастанию ΔH по сравнению с аддитивной величиной. При меньших содержаниях иономера, когда матрицей является ПУ, самоассоциация иономерной составляющей не так ярко выражена, и молекулярные движения в системе определяются главным образом существованием переходной области. В этом случае ΔH , как видно из рис. 2, б, меньше аддитивной величины.

Таким образом, введение иономера в качестве одной из составляющих сеток приводит к существенным отличиям в поведении этих систем по сравнению с неионогенными ВПС, заключающимся, как предполагается, в большей степени сегрегации составляющих сетки благодаря усилинию ассоциации ионогенных групп в системе по сравнению с чистым иономером.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. К.: Наукова думка, 1979, 159 с.
- Липатов Ю. С., Ноенко В. Г. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. К.: Наукова думка, 1977, № 21, с. 83.
- Sperling L. H., Mihalakis E. N. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 12, p. 3811.

4. Gutowsky H. S., Pake G. E. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 162.
5. Mattes R., Rochow E. G. J. Polymer Sci. A-2, 1966, v. 4, № 3, p. 375.
6. Wada E., Ishikawa N., Hidemitsu M. Repts Progr. Polymer Phys. Japan, 1967, v. 10, p. 389.
7. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 110.
8. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Храмова Т. С., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед. А, 1978, 20, № 1, с. 46.
9. Macknight W. J., Gaggart W. P., Stein R. S. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 45, p. 113.
10. Eisenberg A. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 45, p. 99.
11. Curtis L., Marx F., Canfield M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 344.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

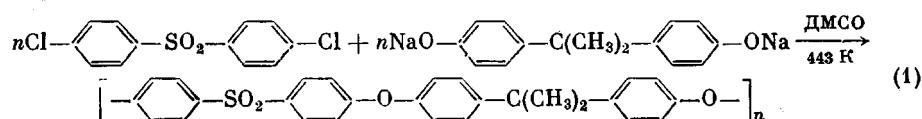
Поступила в редакцию
28.V.1981

УДК 541.64:547.544

ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО ПРОДУКТА В ПОЛИСУЛЬФОНЕ

**Наркон А. Л., Морозова Т. П., Рейтбурд Л. И.,
Лукашенко И. М., Болотина Л. М., Коган М. С.,
Хмельницкий Р. А.**

Ароматический полисульфон (ПСФ) — продукт реакции нуклеофильного замещения



представляет собой термопластичный полимер, который широко применяют в виде пленок, получаемых поливом из концентрированных растворов в низкокипящих хлорированных углеводородах. Однако концентрированные растворы ПСФ быстро мутнеют, зачастую уже в процессе приготовления [1–3], что приводит к образованию пленок с заниженными оптическими, физико-механическими и диэлектрическими свойствами. Возмож-

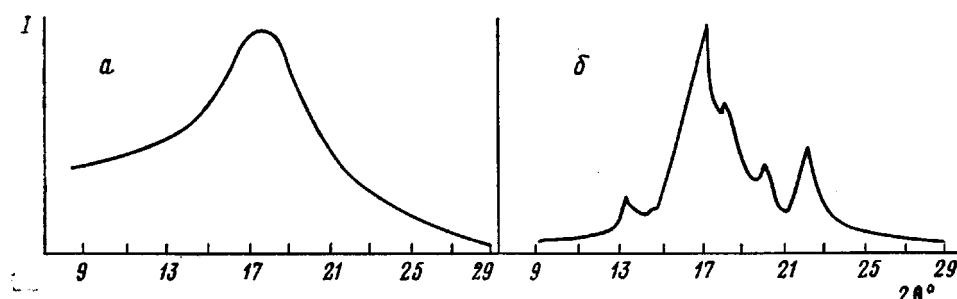


Рис. 1. Дифракционные кривые ПСФ (а) и циклического димера (б). Сняты на приборе УРС-50ИМ (таблетки, прессованные из порошка)

ным объяснением этого явления авторы работы [1] считают присутствие в ПСФ циклических олигомеров, выкристаллизовывающихся из растворов полимера, но данных о их структуре не приводят. При исследовании ПСФ методом жидкостной хроматографии [4] одной из низкомолекулярных примесей приписана структура циклического димера, однако без каких-либо экспериментальных доказательств.