

ПВП-2. Установленный факт вполне понятен и объясним, если исходить из возможного существования в ПВП-1 пористых структур, аналогичных структурам ориентированных в жидких средах полимеров [5].

В заключение необходимо указать на отсутствие в спектре комплекса ПВП-1 с иодом полос, относящихся к колебаниям связей С—О эфирной группы ($1130-1210 \text{ см}^{-1}$). Это может быть обусловлено резким падением прочности водородной связи при образовании комплекса с молекулярным иодом в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ismailov I., Trubicina S. N., Askarov M. A. In: Прерг. Internat. Symp. Macromolec. Florence, 1980, v. 2, p. 146.
2. Усманов Х. У., Разикув К. Х. Световая и электронная микроскопия структурных превращений хлопка. Ташкент: Фан, 1974, с. 270.
3. Cheng H. N., Smith T. E., Vitus D. M. Polymer Letters, 1981, v. 19, № 1, p. 29.
4. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964, с. 171.
5. Ефимов А. В., Лапшин В. П., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 882.

Ташкентский политехнический
институт им. Беруни

Поступила в редакцию
28.X.1982

УДК 541.64:536.4

О СВОЙСТВАХ ТЕРМООБРАБОТАННОГО ПОЛИУРЕТАНА

**Волкова А. В., Домкин В. С., Демина А. И., Страхов В. В.,
Каган Г. И., Васильев Б. В.**

Для ряда полимеров, среди которых Вундерлих [1] упоминал и полиуретаны (ПУ), в процессе термообработки протекают химические реакции, в частности реакции, связанные с полимеризацией и сопровождающиеся образованием более совершенных кристаллов. Напряженные участки макромолекул в аморфных областях частично-кристаллических полимеров по результатам, изложенным в работе [1], характеризуются повышенной химической активностью, они селективно разрываются, и это облегчает протекание химических реакций. Вундерлих [1] отмечает, что связанное с этим процессом уменьшение ММ оказывает на свойства образцов меньшее влияние, чем улучшение совершенства кристаллов.

Конкретные сведения о влиянии указанных реакций на электрические и другие свойства ПУ в литературе отсутствуют. Кроме того, согласно работе [1], не для всех ПУ характерны описанные явления, и выявление конкретных рецептур ПУ, поведение которых аналогично описанному, представляет самостоятельный интерес.

Цель настоящей работы — выяснение принадлежности ПУ, синтезированного на основе полибутилгликольдицианата и изомеров толуилендиизоцианата (20 : 80), к числу полимеров с упомянутыми особенностями, а также изучение влияния термообработки на механические и электрические свойства ПУ.

Механические свойства оценивали по скорости распространения ультразвуковых волн, квадрат которой, как известно, определяет модуль упругости. Скорость измеряли импульсно-фазовым методом на частоте 0,66 МГц с относительной погрешностью не более 1%.

Электрическое удельное объемное сопротивление измеряли на приборе TR-84.

Для оценки степени внутримолекулярного сопряжения изучали УФ-спектры ПУ в разбавленных растворах в ДМФ на приборе СФ-16, по которым определяли и ширину запрещенной зоны энергетического спектра электронов.

Сравнительную оценку молекулярной массы ПУ проводили по характеристической вязкости, измеренной с помощью капиллярного вискозиметра с относительной погрешностью не более 4%.

Термообработку исходных образцов проводили путем термоциклизирования от 20 до 102° с последующим естественным охлаждением на воздухе до комнатной температуры. Охлаждение начинали сразу после достижения температуры 102°.

В результате проведения 43 циклов характеристическая вязкость уменьшилась с 1,62 в исходном образце до 0,70 г/дл в образце после термоциклизирования.

Кристаллическая структура при этом перестраивается, что подтверждают приведенные ниже значения межплоскостных расстояний и данные рис. 1.

d (нм) до термоциклизирования	0,468	0,377	0,354	0,291	0,251	0,230	0,224	0,206
d (нм) после 43 циклов	-	0,416	0,355	0,326	0,255	0,233	0,219	0,207

В наборе межплоскостных расстояний исчезают расстояния 0,468 нм. Ухудшение механических и электрических характеристик в области плавления полиэфирной компоненты при понижении температуры становится более интенсивным (рис. 1).

Таким образом, прямо и косвенно отмечается перестройка кристаллической структуры, сопровождающая уменьшение ММ.

Наблюдение структуры полимерных блоков под электронным микроскопом показывает, что в исходном образце имеются крупные (более 1 мкм) зерна неправильной геометрической формы, хаотически расположенные в аморфной матрице и имеющие четкие границы раздела (рис. 2, а).

После термоциклизирования концентрация зерен в образце значительно возрастает, их границы заметно углубляются и образуют лабиринты из микротрещин (рис. 2, б).

Средний размер флюктуаций плотности образца, как показали результаты малоуглового рентгеновского рассеяния, сокращался от 5,1 до 4,2 нм.

Перестройку кристаллической структуры в результате термообработки иногда используют для улучшения полупроводниковых свойств полимеров [2, 3].

В нашем случае перестройка кристаллической структуры привела к понижению энергии активации электропроводности ПУ ниже температуры плавления полиэфирной компоненты примерно от 1,6 до 0,9 эВ и к уменьшению запрещенной зоны электронного спектра молекул от 4,05 до 3,84 эВ при увеличении протяженности полос внутримолекулярного переноса заряда, т. е. в результате усиления внутримолекулярного сопряжения. Следовательно, путем термообработки ПУ можно увеличить электронный вклад в электропроводность и улучшить его полупроводниковые свойства за счет уменьшения внутримолекулярных барьеров. Однако появление трещин в образце приводит к росту межмолекулярных барьеров для электронов, поэтому удельное объемное сопротивление несколько возрастает при термоциклизировании.

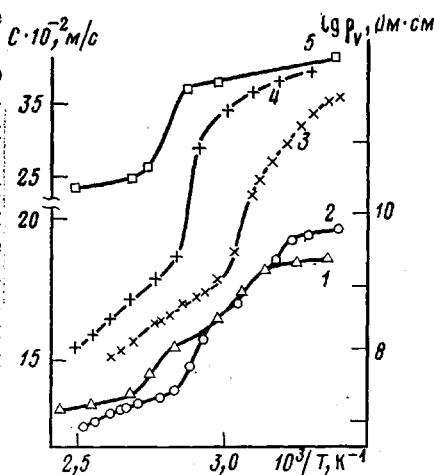


Рис. 1. Температурные зависимости скорости распространения ультразвуковых волн (1, 2, 5) и удельного объемного сопротивления (3, 4). 1, 3 – исходный образец; 2, 4, 5 – образец после термоциклизирования (2, 4 – 43 цикла до 102°; 5 – 19 циклов до 140° в течение 8,8 ч и 2 цикла до 140° без выдержки во времени)

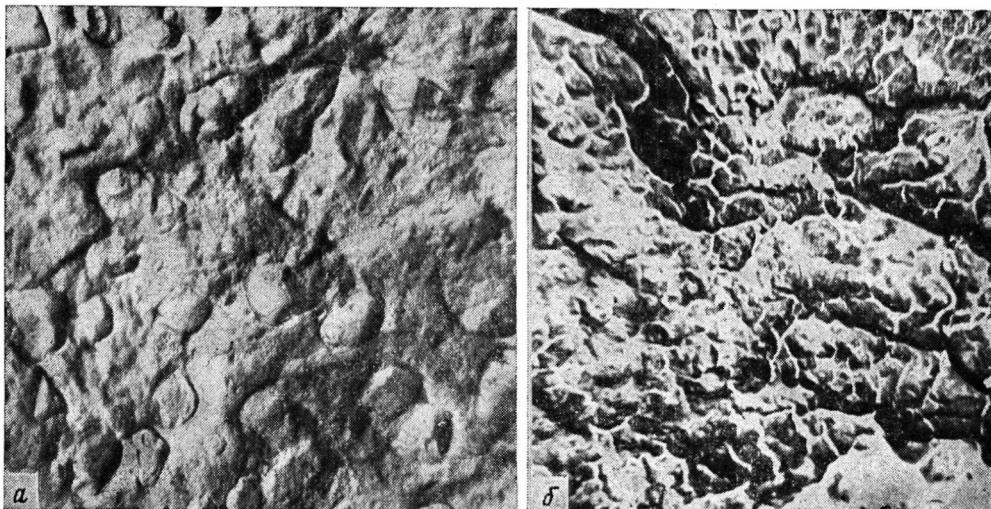


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии структуры ПУ до термоциклирования (а) и после 43 циклов до 102° (б)

Экспериментальные результаты свидетельствуют о надмолекулярных перестройках в процессе термоциклирования. Эти изменения способствуют улучшению механических показателей: скорость распространения волн, а следовательно, и модуль упругости при комнатной температуре возрастают. Подбирая режим термоциклирования, можно существенно увеличить область температур с повышенными механическими и диэлектрическими свойствами (рис. 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Зарождение, рост и отжиг кристаллов. Т. 2. М.: Мир, 1979, с. 539.
2. Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А., Кустанович И. М., Полак Л. С., Топчиев А. В., Войтенко Р. М. В кн.: Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Секция III, М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 90.
3. Топчиев А. В. Избранные труды. Полимеризация. Кремнийорганические соединения. М.: Наука, 1966, с. 266.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
29.X.1982

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

УДК 541(64+515)

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ ТЕФЛОНА С ОКИСЬЮ АЗОТА

Гапонова И.С., Парийский Г.Б., Топтыгин Д.Я.

Окись азота является одним из немногих стабильных неорганических соединений с неспаренным электроном, поэтому взаимодействие NO со свободными радикалами часто используют для ингибиции свободно-радикальных процессов и определения концентрации радикалов в реагирующих системах. Известно, что окись азота реагирует как с алкильными, так и с перекисными радикалами [1, 2], приводя в конечном счете к