

результат увеличения внутримолекулярной подвижности. Отличное поведение кривой 3 (рис. 3), очевидно, связано с иной структурой полимера, полученного омылением при 59°, в отличие от образцов, омыленных при 25° (кривые 1, 2, 4). Следовательно, превращение АЦ из левовращающих в правовращающие при омылении вызвано в основном изменением подвижности функциональных групп и звеньев.

Таким образом, впервые методом дисперсии оптического вращения изучен процесс омыления ТАЦ. Установлено, что при изменении соотношения функциональных групп в глюкопиранозном звене происходит изменение конформационного состояния макромолекул вследствие различной подвижности заместителей и звеньев.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Duclaux M. J., Dobry A.* Bull. Soc. chim. France, 1933, v. 53, № 6, p. 724; 1934, v. 1, № 7, p. 967.
2. *Kauzmann W. J., Eyring H. J.* Chem. Phys., 1941, v. 9, № 1, p. 41.
3. *Буняков А. С.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Саратов: Саратовск. ун-т, 1971. 157 с.
4. *Fort R. J., Moore W. R., Tindswell B. M.* Chem. Ind. A, 1964, № 3, p. 108.
5. *Malm C. J., Mench J. W., Kendall D. L., Hiatt G. D.* Industr. and Engng Chem., 1951, v. 43, № 3, p. 688.
6. *Malm C. J., Tanghe L. J., Laird B. C., Smith G. D.* J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 16, p. 4105; 1953, v. 75, № 1, p. 80.
7. *Watanabe S., Hayashi J., Imai K.* J. Polymer Sci. C, 1968, № 23, p. 809.
8. *Панов В. П., Жбанков Р. Г.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 4, с. 807.
9. *Панов В. П., Жбанков Р. Г., Евдаков В. П.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1488.
10. Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б. М.: Мир, 1966, с. 90.
11. *Баженов Н. М., Волькенштейн М. В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1952, № 2, с. 334.

Научно-исследовательский институт химии
при Саратовском государственном
университете им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
28.IX.1982

УДК 541.64 : 536.6

ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВЫЙ ФАЗЫ ПОЛИКАРБОНАТУРЕТАНСИЛОКСАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

*Мартиросов В. А., Квачев Ю. П., Литвинов В. М.,
Макарова Л. И., Слонимский Г. Л., Жданов А. А.,
Левин В. Ю.*

Известно, что в некоторых блок-сополимерах при полном фазовом разделении температуры стеклования T_c микрофаз, образованных различными блоками, близки к T_c каждого из компонентов [1, 2]. Однако в большинстве случаев при неполном фазовом разделении величины T_c отличаются от T_c исходных компонентов. При этом T_c микрофазы, образованной гибкими блоками, выше, а T_c микрофазы, образованной жесткими блоками, ниже, чем T_c соответствующих гомополимеров. В частности, T_c микрофазы, образованной полидиметилсилоxаном (ПДМС) в блок-сополимере с поликарбонатом [3] и поли- α -метилстиролом [4], выше T_c ПДМС.

При исследовании комплекса свойств поликарбонатуретансилюксановых блок-сополимеров (ПКУС), представляющих собой двухфазные системы, в которых одна из фаз образована олигокарбонатными блоками (ОК), а другая олигодиметилсилоxановыми (ОДМС) [5], обнаружено необыч-

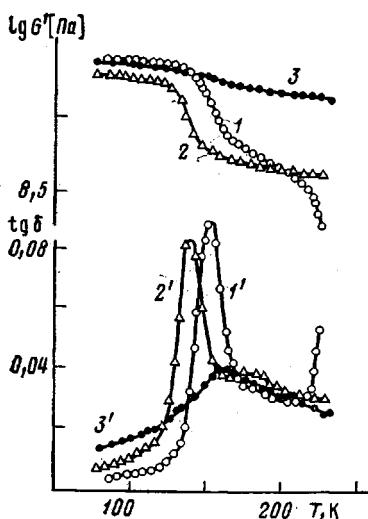


Рис. 1

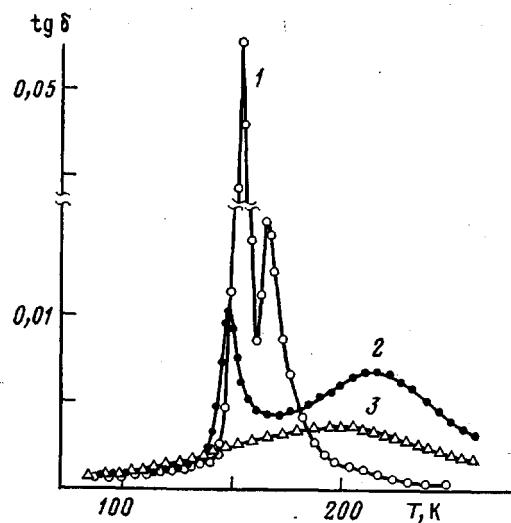


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости G' (1–3) и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (1'–3'): ПДМС, структурированного 0,5 вес. ч. перекиси кумиля (1, 1'); ПКУС (2, 2') и поликарбоната (3, 3')

Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ ПДМС (1), ПКУС (2) и поликарбоната (3)

Рис. 3. Термомеханические кривые ПДМС (1), ПКУС (2), олигодиметилсилоксана (3). Давление на образец $4,9 \cdot 10^4$ Па. Исходные данные пересчитаны на одинаковую высоту образца

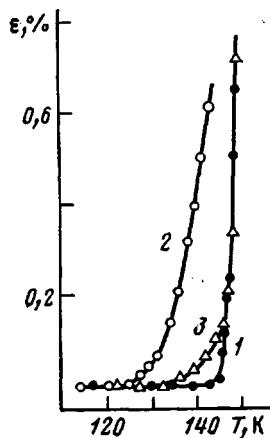


Рис. 3

ное явление понижения T_c фазы, образованной ОДМС, относительно T_c ПДМС. Аналогичный факт констатирован в недавно появившейся работе [6], посвященной хроматографическому исследованию поликарбонат-силоксановых блок-сополимеров.

С целью избежания возможной методической ошибки и в силу необычности самого факта понижения T_c фазы, образованной гибкими блоками, T_c этой фазы в ПКУС определяли 4 независимыми методами: динамическим механическим (обратный крутильный маятник, момент инерции $21\,800 \text{ г}\cdot\text{с}^2$, в качестве торсиона использована никромовая проволока диаметром 0,15 мм, скорость нагревания ~ 1 град/мин), диэлектрическим (мост переменного тока Р589, частота 1 кГц, скорость нагревания ~ 1 град/мин), термомеханическим (установка для термомеханических исследований полимеров УИП-70, скорость нагревания 2,5 град/мин) и методом ЯМР (измерения времен поперечной релаксации T_2 выполнены на импульсном ЯМР-спектрометре SXP «Bruker» с резонансной частотой протонов 88,08 МГц, для измерений T_2 применена последовательность импульсов $90^\circ - (2\tau - 90^\circ)_3 - \tau - 90^\circ$ [7]).

Значения T_c соответствуют температуре перехода скорости поперечной релаксации $1/\tau T_2$; переходу отвечает частота сегментальных движений 8 кГц (для ПКУС T_2 – время релаксации компоненты спада поперечной намагниченности, характеризующей фазу ОДМС).

Образцы получали поливом из раствора в метиленхлориде. Измерения проводили на переосажденных образцах. Нагревание образцов осуществляли после их резкого охлаждения.

На рис. 1 приведены температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ и динамического модуля G' ПКУС с ММ блоков по $2,8 \cdot 10^3$ и содержанием уретановых фрагментов ~ 8 вес.%, а также аналогичные зависимости для силоксанового каучука, структурированного 0,5 вес. ч. перекиси кумиля, и поликарбоната с $M=1,16 \cdot 10^5$. Температурные зависимости $\tan \delta$ для того же блок-сополимера, ПДМС и поликарбоната приведены на рис. 2. Ниже приведены значения T_c , полученные различными методами, для ПДМС и фазы ОДМС блок-сополимера.

Метод определения T_c	термомеханический	динамический механический	диэлектрический (при частоте 1 кГц)	ЯМР
T_c ПДМС	145	153 (при частоте 1,25 Гц)	155	160
T_c фазы ОДМС	132	140 (при частоте 0,1 Гц)	149	156

Анализ представленных результатов не оставляет сомнения в том, что T_c ОДМС фазы в исследованном ПКУС ниже T_c собственно ПДМС. При этом следует иметь в виду, что только у полидиэтилсилоксана величина T_c ниже, чем у ПДМС [8], и все попытки понизить T_c ПДМС путем химической или физической модификации успехом не увенчались.

Известно, что возникновение в полимере кристаллической фазы может в ряде случаев сопровождаться понижением T_c аморфной фазы [9]. Однако объяснить обнаруженное понижение T_c силоксановой фазы ПКУС как следствие ее частичной кристаллизации невозможно, так как в работе [10] показано, что кристаллизация ПДМС сопровождается незначительным ($\sim 3^\circ$) повышением T_c аморфной фазы. Можно предположить, что в ПКУС блок ОДМС обладает некоторыми отличиями в строении цепей от ПДМС или что используемые в синтезе олигоорганосилоксаны содержат пластифицирующие примеси. С целью проверки второго из этих предположений термомеханическим методом измерили T_c олигоорганосилоксана и показали, что она практически совпадает с T_c ПДМС и соответственно выше T_c фазы, образуемой блоками ОДМС (рис. 3).

Можно также предположить, что поскольку в температурной области стеклования ПДМС наблюдается вторичный релаксационный переход поликарбоната, то наложение этого перехода в ПКУС на максимум α -перехода ПДМС приводит к кажущемуся понижению T_c ОДМС-фазы. Однако анализ релаксационных максимумов, отвечающих α -переходу ОДМС-фазы и вторичному переходу ОК-фазы (рис. 1, 2), свидетельствует о том, что вторичный переход поликарбоната проявляется при более высоких температурах по сравнению с α -переходом ПДМС.

Так как ни один из рассмотренных факторов не может быть причиной наблюдаемого смещения T_c , можно предположить, что оно связано со спецификой упаковки ОДМС. Закрепленность концов ОДМС, связанных с жесткими ОК, которые находятся в рассматриваемом температурном интервале в стеклообразном состоянии, может приводить к возникновению более рыхлой по сравнению с ПДМС упаковки блоков в ПКУС. Происходящее вследствие этого уменьшение межмолекулярного взаимодействия между блоками ОДМС и определяет понижение T_c .

Для прямого доказательства этого предположения, к сожалению, нельзя воспользоваться рентгенографическими данными, так как частичное наложение основных дифракционных максимумов ПДМС и поликарбоната (максимумы пиков при 2θ равны ~ 12 и $\sim 17^\circ$ соответственно) делают невозможной корректную оценку возможного смещения основного дифракционного максимума ПДМС.

Проведенный на основании полученных данных расчет энергии активации α -перехода ОДМС-фазы ПКУС свидетельствует о том, что эта вели-

чина меньше энергии активации α -перехода в ПДМС. Но этот расчет, принимая во внимание данные, приведенные в работе [11], можно считать лишь ориентировочным.

Таким образом, с помощью различных методов показано, что, в отличие от общепринятого мнения, величина температуры стеклования фазы, образованной в БСП гибкими блоками, может быть ниже соответствующей температуры для гомополимера. Высказано предположение, что наблюдаемое понижение температуры стеклования обусловлено изменением характера упаковки блоков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рамш А. С., Сидорович Е. А., Коршак В. В., Долгоплоск С. Е., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Марей А. И. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 2, с. 361.
2. Kraus G., Childers C. W., Graver J. T. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 8, p. 1581.
3. Kambour R. P. J. Polymer Sci. B, 1969, v. 7, № 8, p. 573.
4. Noshay A., Matzner M., Karoly G., Stampf G. B. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 2, p. 619.
5. Левин В. Ю., Макарова Л. И., Мисина В. П., Жданов А. А. В кн.: Тез. докл. V Всес. симп. «Синтетические полимеры медицинского назначения». Рига: Ин-т механики полимеров АН Латв. ССР, 1981, с. 29.
6. Ward T. C., Sheehy D. P., Riffle J. S., McGrath J. E. Macromolecules, 1981, v. 14, № 6, p. 1791.
7. Schneider H., Schmiedel H. Physica, Letters. A, 1969, v. 30, № 1, p. 298.
8. Beatty C. L., Karasz F. E. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 5, p. 971.
9. Griffith J. H., Ranby B. G. J. Polymer Sci., 1960, v. 44, № 144, p. 369.
10. Мартиролосов В. А., Левин В. Ю., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 896.
11. Donth E., Schenk W., Ebert A. Acta Polymerica, 1979, B. 30, N. 9, S. 540.

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

Поступила в редакцию
29.IX.1982

УДК 541(127+64)

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ДЕСТРУКЦИИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ N-ОКИСЕЙ

Некрасов А. В., Пучкова Н. Г.

Ранее [1–3] изучены синтез, физико-химические и биологические свойства гетероцепных полимерных N-окисей. При создании физиологических активных полимерных систем всегда возникает проблема их биосовместности и выведение из организма. Известно, что карбоцепные высокомолекулярные соединения не деструктируют, не выводятся из организма, что ограничивает возможности их использования. Эта проблема может быть решена путем синтеза полимерных N-окисей на основе гетероцепных

полиаминов. Введение в основную цепь макромолекулы связи $-\overset{\parallel}{\text{C}}-\overset{\parallel}{\text{N}}-\overset{\rightarrow}{\text{O}}$

должно способствовать деструкции полимера на низкомолекулярные соединения и выведению их из организма. В данной работе впервые исследована кинетика и механизм термодеструкции гетероцепных полимерных N-окисей в модельных условиях (физиологический раствор, 37°, pH 7,4). Целесообразность такого исследования связана как с направленным практическим использованием полимерных N-окисей в медицине, так и с чисто научным интересом.

Сведений по исследованию кинетики деструкции полимерных N-окисей в литературе нет. Кинетика термического разложения низкомолеку-