

В работе [3] к поверхности широкопористого силикагеля пришивали молекулы полиэтиленоксида с  $M_1=400$  и  $M_2=6000$  с нитроксильной меткой на конце. Снимаемый ЭПР-спектр метки представлял собой суперпозицию двух типов линий. Узкие линии возникали от быстрых движений метки в неадсорбированном состоянии, когда возможны различные ориентации метки в пространстве. Широкие линии отражали медленные анизотропные движения метки в связанном состоянии. Площади под этими линиями пропорциональны временам, проводимым меткой в свободном и адсорбированном состояниях. Отношение этих времен равно величине  $Z_f/Z_s$ . Температурные зависимости  $\ln(Z_f/Z_s)$  в  $C_6D_6$ , когда звенья полиэтиленоксида не адсорбировались, описываются выражением

$$\ln \frac{Z_f}{Z_s} = \frac{A_i}{T} + B_i,$$

где  $A_1=A_2 \approx -20$  кДж,  $B_1 \approx 8,5$ ,  $B_2 \approx 10$ .

Согласно формуле (4), для гауссовой цепи

$$\ln \frac{Z_f}{Z_s} = \varepsilon + \ln \frac{4R^2}{\delta^2}$$

и, следовательно, величина  $A$  имеет смысл энергии адсорбции метки (точнее изменения свободной энергии при связывании метки с поверхностью). Считая  $b \approx 10$  Å и полагая, что в сегменте полиэтиленоксида содержится  $\approx 3$  звена ( $M_0=50$ ), имеем  $\delta=0,5-0,8$  Å, что примерно отвечает расстоянию при ван-дер-ваальсовых взаимодействиях.

Таким образом, исследование спектров пришитых полимеров с меткой на конце позволяет оценить как энергию адсорбции метки, так и расстояние, на которое простираются адсорбционные силы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hommel H., Legrand A. P. J. Phys. Letters, 1982, v. 43, № 12, p. 447.
2. Hommel H., Faccini L., Legrand A. P., Lecourtier J. Europ. Polymer. J., 1979, v. 14, № 10, p. 803.
3. Hommel H., Legrand A. P., Lecourtier J., Desbarres J. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, № 11, p. 993.
4. Dolan A. K., Edwards S. F. Proc. Roy. Soc. A, 1974, v. 337, № 2, p. 509.
5. Carslaw H. S., Jaeger J. C. Conduction of Heat in Solids. Oxford: Clarendon Press, 1959.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
28.I.1983

УДК 541.64:539.2

### О ПРИРОДЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРАХ

Керча Ю. Ю., Лаптий С. В., Корсакова Л. Н.

Как известно [1, 2], реальная структура полиуретанов характеризуется сеткой физических связей, легко перестраивающейся в результате внешних воздействий (температуры, деформации). Имеет место перестройка физических связей и при введении в полиуретаны ионогенных групп. При этом кроме связей, характерных для полиуретанов, возникают ионные и ион-дипольные связи [3].

Ранее при спектральных исследованиях сегментированных полиэфируретанов (ПЭУ) и полиуретансемикарбазидов (ПУС) в ионной и неион-

ной формах было показано, что введение ионогенных центров в жесткий сегмент полиуретанов приводит к перестройке существующей сетки водородных связей и затруднению кристаллизации жесткого домена, если она наблюдалась в неиономере. Полученные спектральные эффекты были связаны с появлением в системе ион-дипольных взаимодействий с участием аниона ионогенной группы и протона уретановой группировки (ион-молекулярных водородных связей) [4, 5].

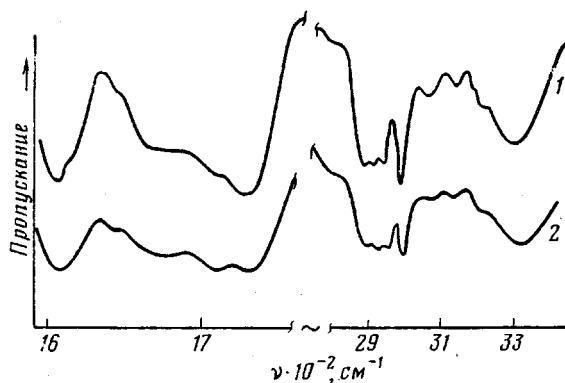


Рис. 1. Сравнение спектров пропускания в области  $\nu_{NH}$  и  $\nu_{CO}$  сегментированного ПУС в ионной (1) и неионной (2) формах

Представляло интерес оценить, как влияет введение ионогенных центров на процессы сегрегации в этих системах, на их термическое поведение. При спектральных исследованиях о процессе сегрегации в сегментированных полиуретанах обычно судят по соотношению интенсивностей полос поглощения, характерных для самоассоциированных и свободных от ассоциации групп CO, по различию в ориентационном поведении жестких и гибких сегментов цепи [6–8].

Исследовали полиуретансемикарбазид, синтезированный на основе олигоокси-пропиленгликоля с  $M=1000$ , 4,4'-дифенилметандиизоцианата, N-метилдиэтанолamina и дигидразида изофталевой кислоты при соотношении компонентов 1:3:1:1. Содержащийся в составе макроцепи атом третичного азота кватернизировался под действием соляной кислоты. Пленки для исследования готовили из 3%-ных растворов полимера в ДМФ при 60°. Для удаления растворителя пленки откачивали в течение 3 ч при 60°. Исследование при повышенных температурах проводили в высокотемпературной кювете в интервале температур 30–160°; точность измерения температуры  $\pm 1^\circ$ . Поляризационные спектры ориентированных образцов получены со стандартной поляризационной приставкой ИПП-12.

На рис. 1 сравниваются спектры пленок ПУС в ионной и неионной формах при комнатной температуре в области полос, чувствительных к образованию водородных связей. Как и для исследованных ранее ПЭУ и ПУС [4, 5], наблюдаемые при введении ионогенных групп спектральные эффекты можно свести к сдвигу частоты валентных колебаний групп NH в область низких частот и перераспределению интенсивностей полос поглощения, характерных для самоассоциированных ( $\nu \approx 1710 \text{ см}^{-1}$ ) и свободных от ассоциации ( $\nu = 1730 \text{ см}^{-1}$ ) CO-групп. Как указывалось выше, по соотношению интенсивностей этих полос можно судить о процессе микрорасщепления в сегментированных полиуретанах. Наблюдаемое при введении ионогенных групп перераспределение интенсивностей этих полос однозначно свидетельствует об уменьшении концентрации самоассоциированных уретановых групп. При условии, что в системе нет дополнительных акцепторов протона, кроме групп CO и кислорода гибкосегментной матрицы, такое перераспределение интенсивностей в области валентных колебаний карбонильных групп можно было бы рассматривать как подтверждение ухудшения микросегрегации при введении ионогенных цент-

ров. Но такое же перераспределение интенсивностей наблюдалось нами и при сравнении спектров линейного кристаллизующегося полиуретана на основе N-метилдизтаноламина и гексаметилендиизоцианата в ионной и неионной формах [5]. Так как в этом соединении нет гибкоsegmentной матрицы, изменения в области полос, чувствительных к водородным связям при введении ионогенных групп, мы связали с появлением в системе дополнительных акцепторов протона и возникновением с их участием ион-дипольных взаимодействий типа  $Cl^- \dots H-N$  (ион-молекулярных водородных связей). Появление дополнительного акцептора протона в системе при введении ионогенной группы приводит к тому, что соотношение интенсивностей полос в области валентных колебаний карбонильных групп нельзя рассматривать как критерий, по которому можно судить о степени микрорасслоения в сегментированных полиуретановых иономерах.

Сравнительная оценка степени сегрегации в ионной и неионной формах исследованного ПУС проведена по данным ориентационных исследований (таблица). Ориентацию различных сегментов полиуретансемикарбазида изучали с применением ИК-дихроизма. Считаем, как и в работе [7], что сегмент цепи, содержащий группы NH, находится в жестких укрепленных ароматических доменах, в то время как метиленовые звенья находятся главным образом в гибкоsegmentных областях.

Сравнение ориентационного поведения жестких и гибких сегментов ПУС в ионной и неионной формах

ПУС	Используемые полосы поглощения	Дихроичное отношение $D_{\parallel}/D_{\perp}$ при разных степенях удлинения		
		100%	200%	300%
Неионная форма	$\nu_{NH}$	0,92	0,86	0,83
	$\nu_{as CH_2}$	0,88	0,80	0,77
Ионная форма	$\nu_{NH}$	0,93	0,87	0,80
	$\nu_{as CH_2}$	0,93	0,93	0,85

Как видно из таблицы, введение ионогенных групп в жесткий сегмент ПУС не приводит к улучшению микрорасслоения, что можно было ожидать исходя из увеличения полярности жестких блоков [9]. Отсутствие такого эффекта, по-видимому, можно связать с той ролью, которую играют возникающие при этом ион-молекулярные водородные связи. Последние, как было показано [4, 5], приводят к нарушению эффективной упаковки в жестком домене, существующей за счет самоассоциации уретановых и семикарбазидных групп, т. е. приводят к менее совершенному устройству жесткого домена.

Сравнение термического поведения иономеров и неиномеров, проведенное нами, также согласуется с представлениями о разупорядоченности жестких доменов после кватернизации. На рис. 2 приведена зависимость доли связанных групп NH от температуры для ПУС в ионной и неионной формах. Доля связанных групп NH оценивалась без разделения полос по методике, предложенной в работе [10]. Известно, что увеличение температуры приводит к диссоциации водородных связей, к появлению свободных от ассоциации групп NH. Так как коэффициент поглощения свободными NH-группами в  $\sim 3$  раза меньше коэффициента поглощения связанными NH-группами, влияние температуры проявляется в уменьшении общей площади под кривой, характеризующей поглощение NH. Из рис. 2 видно, что интегральная интенсивность полосы поглощения NH уменьшается линейно с увеличением температуры как для неиономера, так и для иономера, причем наклон прямой зависимости доли связанных NH-групп от температуры для ПУС в ионной форме более резкий. Последнее означает, что разрушение водородных связей начинается при более низких температурах, и это, вероятно, можно связать с тем, что после введения

ионогенных центров сетка физических связей становится менее совершенной.

Существенным является тот факт, что спектральные эффекты, наблюдавшиеся при введении ионогенных групп в цепь уретаносодержащих соединений, подобны эффектам, наблюдающимся при добавлении к полиуретанам неорганических солей типа LiCl. Как пример сказанного на рис. 3 сравниваются спектры в области NH-колебаний сегментированного полиэфируретана, синтезированного на основе олигоокситетраметилгли-

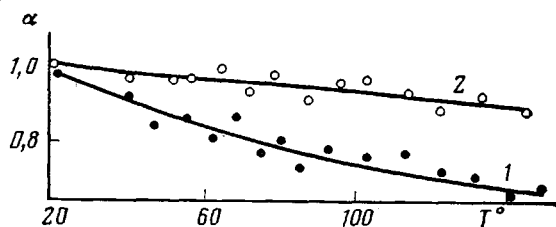


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость доли связанных групп NH от температуры для сегментированного ПУС в ионной (1) и неионной (2) формах

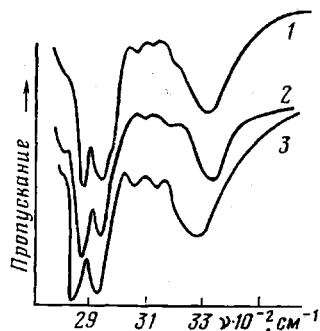


Рис. 3

Рис. 3. Спектры пропускания в области  $\nu_{NH}$  сегментированного полиэфируретана в ионной (1) и неионной формах (2) и спектр смеси иономера с LiCl (4%) (3)

коля с  $M=1000$ , 4,4'-дифенилметандиизоцианата, N-метилдиэтанолamina и 1,4-бутандиола при соотношении компонентов 1:3:1:1 до и после кватернизации третичного азота соляной кислотой, а также спектр смеси этого полиэфируретана в неионной форме с LiCl (4%). LiCl введен в систему через растворитель (ДМФ) с его последующим удалением. Из рис. 3 видно, что как после кватернизации, так и при введении неорганической соли наблюдается сдвиг полосы колебаний NH в низкочастотную область. В последнем случае предполагается сильное взаимодействие между полимером и низкомолекулярными солями [11–14]. Это взаимодействие может осуществляться как через образование водородных связей между анионами солей и протонами амидной или уретановой группировки [11, 12], так и в результате образования связей между  $Li^+$  и атомами кислорода карбонильных групп полимера [14].

Учитывая аналогию в спектральных эффектах при кватернизации третичного азота в макроцепи полиуретана и при добавлении неорганической соли к полиуретану, а также сопоставляя ориентационное и термическое поведение полиуретановых иономеров и неиономеров, можно сделать вывод, что доминирующими по степени влияния на свойства полиуретановых иономеров являются возникающие при кватернизации ион-дипольные взаимодействия, приводящие к разупорядочению жесткого домена, к его неоднородности и диффузности.

Авторы благодарят А. Г. Яковенко за предоставленные для исследования образцы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1970, с. 273.
2. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979, с. 220.
3. Липатов Ю. С., Ноенко В. Г. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наукова думка, 1977, № 21, с. 83.
4. Лаптий С. В., Вагулев В. Н., Керча Ю. Ю., Яковенко А. Г., Ярошенко В. В., Греков А. П., Литвин И. Я. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 10, с. 760.

5. Лаптий С. В., Яковенко А. Г., Ватулев В. Н., Керча Ю. Ю., Ярошенко В. В., Греков А. П. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев.: Наукова думка, 1982, № 14, с. 40.
6. Seymour R. W., Estes G. M., Cooper S. L. *Macromolecules*, 1970, v. 3, № 5, p. 579.
7. Estes G. M., Seymour R. W., Cooper S. L. *Macromolecules*, 1971, v. 4, № 4, p. 452.
8. Козлова Т. В., Жарков В. В. В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Киев.: Наукова думка, 1976, с. 51.
9. Мансон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979, с. 137.
10. Sung C. S. Paik, Schneider N. S. *Macromolecules*, 1977, v. 10, № 2, p. 452.
11. Наймарк Н. И., Васильев Б. В., Палюткин Г. И., Жарков В. В., Козлова Т. В., Самизуллин Ф. Р., Непьешковский В. М. В кн.: V Всес. конф. по физико-химической механике. Уфа, 1971, с. 214.
12. Федоров А. А., Соколов Л. Б., Златогорский М. Л., Грецишкин В. С. *Высокомолек. соед. Б*, 1970, т. 12, № 3, с. 205.
13. Valenti V., Bianchi E., Greppi G., Tealdi A., Ciferri A. *J. Phys. Chem.*, 1973, v. 77, № 3, p. 389.
14. La Mantia F. P., Acierno D. *Colloid and Polymer Sci.*, 1981, v. 259, № 7, p. 693.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
15.II.1983

УДК 541.64:536.7:546(15+815)

## ХИМИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ПОЛИКАПРОАМИД — СВИНЕЦ ПРИ ОБРАБОТКЕ РАСТВОРОМ $I_2 \cdot KI$

*Мацибора Н. П., Гойсман А. Ш.*

В работах [1—4] было показано, что в системе поликапроамид (ПКА) — свинец, полученной методом термического разложения формиата свинца в расплаве ПКА, происходит образование сложного кристаллического комплекса. Система является многофазной и содержит наряду с фазами чистого ПКА и чистого свинца также различные металлополимерные фазы, одна из которых способна давать текстуру при одноосной ориентации. Эта металлополимерная фаза («с текстурой») была детально изучена и интерпретирована как канальное соединение включения, в котором каркасная решеткой являются кристаллиты ПКА, а гостевым компонентом служат столбцы из атомов свинца, внедренные между спирализованными цепями полимера [5]. Свободный ПКА присутствует в ориентированном металлополимерном комплексе в структуре моноклинной  $\alpha$ -формы.

Подобные соединения включения ПКА образует и при обработке его иодным комплексом  $MeI \cdot I_2$  ( $Me$  — щелочной металл или водород). При такой обработке изменяется характер взаимного расположения макромолекул в кристаллитах и после удаления иода раствором тиосульфата натрия возникает новая кристаллическая модификация поликапроамида ( $\gamma$ -форма) [6—9].

В работе [4] было показано, что присутствие металлосодержащих фаз не изменяет качественной картины полиморфного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода, идущего обычно при ориентационном вытягивании. Представляло интерес выяснение вопроса, к каким результатам может привести воздействие иодного комплекса (водного раствора  $I_2 \cdot KI$ ) на ориентированные полимеры в системе ПКА — свинец. Постановка этого вопроса помимо изучения протекания обычного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода интересна еще и в ином аспекте: какой из канальных комплексов окажется предпочтительным (со свинцом или с иодом в качестве гостевого компонента) при такой обработке? Изучение этой системы с позиции «конкуренции» гостевых компонентов имеет, на наш взгляд, значение для понимания природы этих аддуктов.