

Синтез и молекулярные характеристики полимеров I и II описаны в работах [5, 6].

Для ориентации образцов в магнитном поле полимеры помещали в термостатируемую ячейку между полюсами магнита, нагревали до $T_x=210^\circ$, а затем охлаждали при одновременном воздействии поля напряженностью $H=25\ 000$ Гс.

Методика рентгеновского исследования описана в работе [7]. Использовали $Cu\ K_\alpha$ -излучение, фильтрованное никелем.

На рисунке представлены рентгенограммы от ориентированных в расплаве магнитным полем, а затем охлажденных образцов I и II. Ось ориентации образцов вертикальна. На рентгенограммах наблюдаются рефлексy с $d=30,2$ и $15,1\ \text{Å}$ для первого и $32,4$ и $16,2\ \text{Å}$ для второго образцов, расположенные на меридиане, и гало с $d=4,7\ \text{Å}$ на экваторе. Это объясняется отражением рентгеновых лучей от смектических плоскостей, ориентированных перпендикулярно линиям напряженности магнитного поля, т. е. продольным (относительно линий напряженности магнитного поля) расположением молекул в жидкокристаллических доменах.

Ориентация жидкокристаллических доменов в магнитном поле для образцов I и II осуществляется только вдоль оси ориентации, тогда как при механической вытяжке макромолекулы ориентируются как вдоль, так и поперек оси вытяжки. Такое различие в ориентации связано с неодинаковым характером воздействия полей на жидкокристаллические домены. Если в случае магнитного поля определяющую роль в ориентации жидкокристаллических доменов играет направление их магнитных моментов, то в случае механического поля — размеры и форма самих доменов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 12, с. 891.
2. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1082.
3. Liebert L., Strzelecki L., Van Luyen D., Levelut M. Europ. Polymer J., 1981, v. 17, № 1, p. 81.
4. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 1, с. 4.
5. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Матвеева Г. Н., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 8, с. 910.
6. Билибин А. Ю., Савинова Т. Е., Шепелевский А. А., Скороходов С. С. А. с. 792834 (СССР). — Оpubл. в Б. И., 1982, № 12, с. 284.
7. Григорьев А. И., Андреева Н. А., Билибин А. Ю., Скороходов С. С., Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 8, с. 591.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24.XII.1984

УДК 541.64:539.2

ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ И ПРИРОДА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В АНИОНАКТИВНЫХ ОЛИГОУРЕТАНМОЧЕВИНАХ

*Герча Ю. Ю., Липтий С. В., Кузьмина В. А.,
Корсакова Л. Н., Шрубович В. А., Шевченко В. В.*

Введение ионных групп в полимерную цепь — один из эффективных путей изменения морфологии полимера, а следовательно, и многих его химических и физических свойств. В ряде работ, посвященных исследованию полиуретановых иономеров, показано, что введение ионных групп приводит

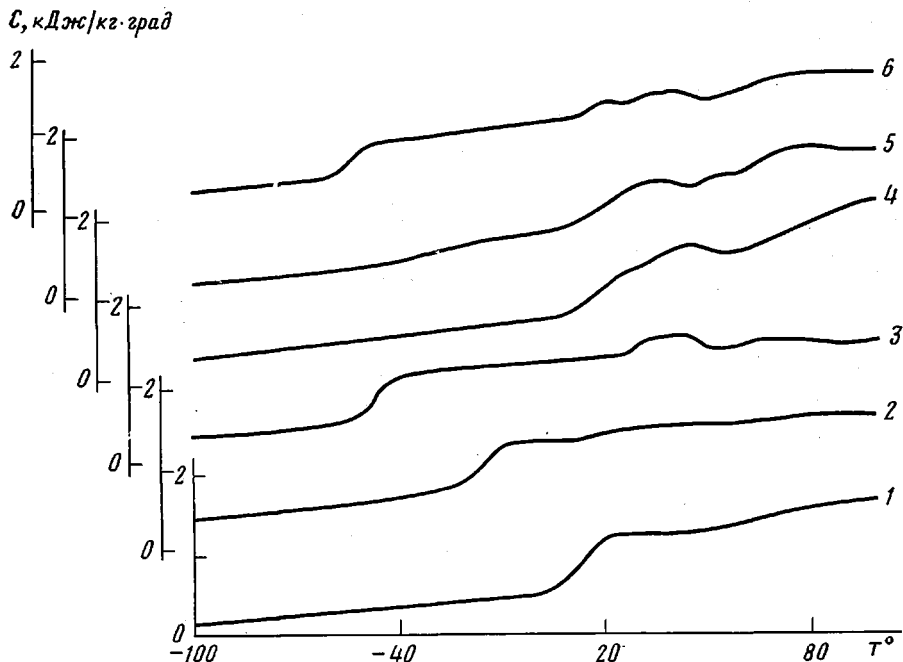
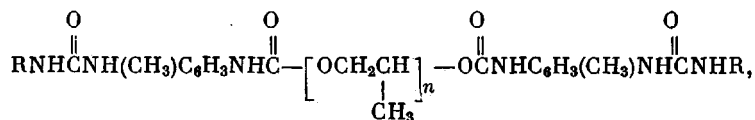


Рис. 1. Температурная зависимость удельной теплоемкости ОУМ неиномеров (1-3), иномеров (4-6) на основе ООПГ с $M=400$ (1, 4), 1050 (2, 5) и 2250 (3, 6)

к: перестройке физических связей в ПУ-иномерах в результате возникновения в системе ион-дипольных и ион-ионных взаимодействий [1-3], к существенным изменениям микрофазовой структуры этих полиуретанов [4-6].

В настоящей работе приведены результаты калориметрических и ИК-спектроскопических исследований ряда анионсодержащих олигоуретанмочеви, являющихся перспективными ПАВ [7].

Олигоуретанмочевины (ОУМ) были получены двухстадийным синтезом с использованием олигооксипропиленгликоля (ООПГ) с $M=400$, 1050 и 2250, толуилдизоцианата (ТДИ) и натриевой соли сульфаниловой кислоты. С целью выяснения влияния ионных концевых групп на межмолекулярные взаимодействия в ОУМ, а также на возможный процесс микрорасслоения в них были проведены исследования специально синтезированных ОУМ с концевыми неиногенными группами. Строение исследуемых ОУМ можно представить формулой



где для неиномеров $R=\text{C}_6\text{H}_5$ (соединения 1-3) и для иномеров $R=\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ (соединения 4-6); $n=7, 18, 39$ — для пар 1 и 4, 2 и 5, 3 и 6 соответственно. Принимая во внимание результаты наших исследований смесей ПУ с неорганическими солями [3, 8], были также записаны спектры смесей ОУМ (неиномеров) с натриевой солью *n*-толуолсульфокислоты, моделирующей концевые группы анионных ОУМ.

На рис. 1 приведены температурные зависимости удельной теплоемкости C исследуемых олигомеров. Температура стеклования T_g неиномеров, как и следовало ожидать, понижается (13, -15 и -48°) с увеличением ММ гибкосегментного компонента. Как видно из рис. 1, для ОУМ с ММ гликоля 1050 (кривая 2) проявляется тенденция к микрофазовому расслоению, однако говорить о микрорасслоении можно только для ОУМ,

у которой ММ гликоля 2250, в этом случае на температурной зависимости теплоемкости заметны два значения T_c (-48 и $+27^\circ$) (рис. 1, кривая 3).

Введение на концы ОУМ сульфогрупп вносит ряд существенных изменений в картину зависимости $C(T)$. Интересным является факт сильного повышения T_c от 13 до 25 и от -15 до $+21^\circ$ для иономеров с ММ олигогликоля 400 и 1050 соответственно с одновременным сильным расширением интервалов стеклования (рис. 1, кривые 1 и 4, 2 и 5). Последнее свидетельствует о высокой неоднородности сетки физических связей. С учетом полученных нами ранее результатов по исследованию катионсодержащих ПУ и приведенных ниже ИК-спектроскопических исследований это можно объяснить наложением физических взаимодействий различных типов водородных связей, ион-ионных взаимодействий, ион-дипольных с участием как анионов, так и катионов. Возникновение ион-дипольных взаимодействий можно представить как результат ослабления связей между катионом и анионом ионогенной группы при введении ее в полярную макромолекулу ОУМ. Тогда катион, слабо экранируемый полем аниона, может координировать с кислородом карбонильных групп или эфирным кислородом гибкосегментной матрицы, что приводит к уменьшению ее подвижности и сказывается на T_c . Такое явление координирования олигоэфирных сегментов катионами, приводящее к повышению T_c , наблюдалось при исследовании смесей ООПГ с солями [9, 10].

Сильный донор электронов — анион может участвовать в образовании водородных связей типа $\text{NH} \dots \text{SO}_3^-$. Появление такого взаимодействия может приводить к разрыву связей между группами NH и $\text{C}=\text{O}$ жестких сегментов, NH и кислородом гибкосегментной матрицы; последнее в свою очередь будет способствовать фазовой сегрегации. Действительно, для иономера на основе ООПГ с $M = 1050$ в области отрицательных температур появляется переход ($-30 \div -17^\circ$), который, вероятно, можно связать с расстекловыванием сегрегировавших гибких сегментов.

Наложение этих факторов прослеживается и в результатах, полученных при введении ионных групп в ОУМ на основе ООПГ с $M = 2250$. Понижение T_c гибкосегментной матрицы от -52 до -59° после введения ионных групп говорит об уменьшении влияния жестких сегментов на свойства гибкосегментной матрицы. Однако вместо ожидаемого при этом одновременного повышения T_c жесткой фазы она незначительно понижается (с 30 до 27°). Это, вероятно, может быть обусловлено как проникновением в жесткосегментную фазу гибких сегментов, координированных катионами (наблюдаемое уменьшение скачка теплоемкости при расстекловании P гибкосегментной фазы в иономере по сравнению с неиономером тогда можно связать с исключением таких сегментов из сегрегированной гибкой фазы), так и понижением ее жесткости вследствие участия жестких сегментов в образовании сеток различной природы.

При спектральных исследованиях о процессе сегрегации в сегментированных ПУ обычно судят по соотношению интенсивностей полос поглощения, характерных для самоассоциированных и свободных от ассоциации групп $\text{C}=\text{O}$. Как указывалось раньше [3], это соотношение нельзя использовать для оценки степени микрорасслоения в ПУ-иономере вследствие появления в системе ион-дипольных взаимодействий с участием аниона и катиона ионогенной группы.

Поэтому по спектрам мы судили только об изменении межмолекулярных взаимодействий при введении сульфогрупп в ОУМ. Для этого сравнивали спектры в области валентных колебаний групп NH и $\text{C}=\text{O}$ ОУМ с ММ олигогликоля 1050 и 2250 (неиономеров), ОУМ с концевыми ионными группами и спектры механической смеси ОУМ (неиономеров) с 20% натриевой соли *n*-толуолсульфокислоты. Смесь неиономеров с солью (20% по отношению к весу ОУМ) была приготовлена через общий растворитель (ДМФА) с его последующим удалением при 60° и вакуумированием смеси при 100° в течение 5 ч.

На рис. 2 в качестве примера приводятся данные для ОУМ с ММ олигогликоля 1050. Из сравнения спектров видно, что введение на концы ОУМ ионных групп приводит, как это наблюдалось и в катионсодержащих ПУ [1, 2], к нарушению существующих водородных связей с ухудшением условий для самоассоциации мочевиных групп. Самые характерные изменения — это исчезновение в спектре иономера полосы с $\nu=1650$ см⁻¹, характеризующей колебания самоассоциированных мочевиных групп С=О, уширение полосы валентных колебаний групп NH, увеличение поглощения в области валентных колебаний ассоциированных карбониллов уретанового фрагмента ($\nu=1710$ см⁻¹) (рис. 2, спектры 1 и 2). Спектр смеси подобен спектру иономера (кривые 1 и 3), что свидетельствует об идентичных изменениях в сетке физических связей как при добавлении неорганической соли к ОУМ, так и при введении ионных групп в процессе синтеза.

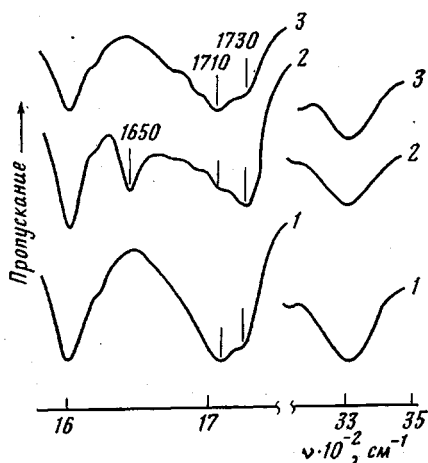


Рис. 2. ИК-спектры пропускания в области ν_{NH} и $\nu_{\text{C=O}}$ ОУМ с концевыми ионными (1) или неионными группами (2), а также спектр смеси иономера с 20% натриевой соли *n*-толуолсульфокислоты (3)

Исчезновение поглощения в области 1650 см⁻¹ при полностью связанной водородной связью группах NH ($\nu=3300$ см⁻¹) характеризует разрыв водородных связей NH...OC мочевиных групп и позволяет сделать вывод, что группы NH связываются с другим акцептором протона, а именно с группой SO₃⁻ [2, 4]. С появлением нового типа взаимодействий, в котором участвуют протоны групп NH, можно, по-видимому, связать и уширение полосы ν_{NH} ($\Delta\nu_{0,3}=110$ см⁻¹ в иономере и 135 см⁻¹ в смеси). Изменения в области валентных колебаний уретановых карбониллов, а именно перераспределение интенсивностей полос ассоциированных ($\nu=1710$ см⁻¹) и свободных от ассоциации групп С=О ($\nu=1730$ см⁻¹) (рис. 2), аналогичны изменениям, наблюдавшимся ранее при исследовании смесей ПУ с неорганическими солями типа LiCl, и объясняются, как и в работе [8], образованием комплексов между катионом и кислородом карбонильных групп. Поглощение группами СО, координированными катионом, накладывается на поглощение самоассоциированных уретановых групп и увеличивает интенсивность полосы 1710 см⁻¹. Кроме того, в эту же область спектра попадает поглощение неассоциированными мочевиными группами [11].

Таким образом, данные ИК-спектроскопических исследований подтверждают приведенную выше интерпретацию калориметрических исследований и позволяют объяснить наблюдаемые изменения в структуре ОУМ при введении ионных групп с позиций наложения взаимодействий, обусловленных водородными связями различных типов, в том числе ион-молекулярных водородных связей с участием SO₃⁻, ион-дипольных взаимодействий с участием катиона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаптий С. В., Яковенко А. Г., Ватулев В. Н., Керча Ю. Ю., Ярошенко В. В., Греков А. П. Докл. АН УССР. Б, 1980, № 2, с. 53.
2. Лаптий С. В., Ватулев 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.

3. Керча Ю. Ю., Лапгий С. В., Корсакова Л. Н. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 3, с. 185.
4. Yang C. Z., Hwang K. K. S., Cooper S. L. Makromolek. Chem., 1983, В. 184, S. 651.
5. Miller J. A., Hwang K. K. S., Cooper S. L. J. Macromolec. Sci. Phys., 1983, v. 22, № 2, p. 321.
6. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Дмитрук Н. В., Цукрук В. В., Поляцкова Н. В., Шевченко В. В., Васильевская Г. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1628.
7. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Шрубович В. А., Шевченко В. В. Докл. АН УССР. Б, 1984, № 10, с. 42.
8. Лапгий С. В., Керча Ю. Ю., Гайдук Р. Л., Ватулев В. Н., Косенко Л. А., Штомпель В. И. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 2, с. 93.
9. Watanabe M., Takizawa Y., Shinohara J. Polymer, 1983, v. 24, № 4, p. 491.
10. Moacanin J., Cuddihy E. F. J. Polymer Sci. C, 1966, v. 14, p. 331.
11. Hosker J. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 12, p. 2879.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
25.XII.1984

УДК 541(64+15)

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ГАЗОФАЗНОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

Натанзон Л. И., Тарасенко В. А.

В последние годы появилось значительное число работ по радиационной прививочной полимеризации из газовой фазы. Обладая достоинствами других радиационно-химических методов, газофазная прививка свободна от присущих им недостатков: метод более универсален и исключает образование гомополимера в системе [1—3]. При изучении широкого круга систем, включающих как органические, так и минеральные подложки, были выявлены основные кинетические закономерности протекания процессов прививочной полимеризации в подобных системах [3]. В указанных работах все измерения проводили гравиметрическими методами. Как правило, величину начальной скорости реакции получали экстраполяцией наклона кинетических кривых накопления привитого полимера к начальному моменту времени. Однако выделение теплоты полимеризации в начальный момент времени вызывает сдвиг сорбционного равновесия и изменение веса модифицируемой подложки. Таким образом, точность определения скоростей оказывается невысокой, так как на кинетику прививки накладывается кинетика десорбции. Вследствие того что достоверность получаемых результатов уменьшается по мере возрастания величины сорбции, как правило, ограничиваются относительной упругостью паров мономеров $p/p_0 < 0,1$. В то же время изменение относительной упругости пара может влиять на порядок реакции по мономеру [2, 4], что также может сказаться на кинетике процесса.

Другой недостаток гравиметрических методов определения скоростей радиационной газофазной прививочной полимеризации — использование небольших навесок материалов, в частности при работе с предварительно модифицированными подложками. Вследствие значительной неравномер-