

Таблица 2

Полимеризация ВПЗ и ВИМ при 333 К

Мономер	Растворитель	$\frac{w}{[M]} \cdot 10^4$, с ⁻¹	[ДАК] · 10 ⁻¹ , моль/м ³	$(k_p/k_0)^{0,5} \cdot 10^4$, м ^{3/2} /моль ^{0,5} ·с ^{0,5}	v	$E_{\text{эф}}$, кДж/моль
ВПЗ	Бензол	22,0	2,99	37,2	329	82
ВПЗ	Этанол	30,2	2,96	—	—	80
ВИМ	»	3,61	9,86	3,57	50	100

винильной группы (соответственно 0,018 и 0,012) вследствие сильного динамического сопряжения π-электронных систем винильной группы и гетероцикла [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников Г. С., Тевлина А. С., Грандберг И. И., Васюков С. Е., Шарова Г. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 11, с. 2492.
2. Дарбилин Э. Г., Элиазян Г. А., Абрамян Т. Г., Мушин Р. Я., Мацоян С. Г. Арм. хим. журн., 1974, т. 27, № 9, с. 790.
3. Кармазина Л. В., Почкинок В. Я., Гураш Г. В., Анищенко Г. Н., Мушич Р. Я., Серая В. И. Укр. хим. журн., 1976, т. 42, № 8, с. 850.
4. Гзырян А. Г., Даниэлян В. А., Бархударян В. Г., Киноян Ф. С., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 521.
5. Гзырян А. Г., Даниэлян В. А., Сардарян А. Е., Егоян Р. В., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. Арм. хим. журн., 1983, т. 36, № 4, с. 234.
6. Консулов В. Б., Тодоров И. М. А. с. 27632 (НРБ).—Опубл. в РЖХим, 1981, 5с 339П.
7. Скворцова Г. Г., Домнин Е. С., Шестова Л. А., Воронов В. К., Кейко В. В. Химия гетероцикл. соед., 1976, № 9, с. 1247.
8. Скушинская А. И., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 5, с. 372.
9. Кирш Ю. Э., Кокорин А. И., Карапутадзе Т. М., Казарин Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 444.
10. Фролов Ю. Л., Манцирова В. Б., Модонов В. Б., Еловский С. Н., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г. Теорет. и эксперим. химия, 1973, вып. 2, с. 238.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
18.X.1984

УДК 541.64:543.422.4

**ИНВЕРСИЯ ИК-ДИХРОИЗМА ПОЛОС АМИД I И АМИД II
В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРУРЕТАНАХ
И ПОЛИЭФИРУРЕТАНМОЧЕВИНАХ**

Китухина Г. С., Козлова Т. В., Жарков В. В.

Поляризованное ИК-излучение широко применяется в настоящее время при изучении механизма деформации и особенностей надмолекулярной структуры так называемых сегментированных полиэфируретанов (ПЭУ) и полиэфируретанмочевин (ПЭУМ) [1–10]. При этом для образцов ПЭУ и ПЭУМ, характеризующихся наиболее ярко выраженным микрофазным разделением эластичных (полиэфирных) и жестких (уретанмочевинных) сегментов, наблюдалась инверсия дихроизма полос Амид I в поляризованных ИК-спектрах растянутых образцов: изменение направления поляризации полосы в определенном интервале деформации [3–10]. Обычно появление инверсии связывалось с перестройкой надмолекулярной структуры в процессе деформации, что вызывало переориентацию жесткого сегмента. Данные ИК-измерений удовлетворительно совпадали с результатами малоуглового рентгеновского рассеяния [11]. Однако в работах [6–8] для объяснения инверсии дихроизма полосы Амид I был предложен иной механизм: реализация конформационных переходов в «нагруженном» при

растяжении образца жестким сегменте. В этом случае инверсия полосы Амид I не отражает перестройки надмолекулярной структуры. Основным доводом в пользу конформационного механизма инверсии полосы Амид I явилось то, что в работах [6–8] не наблюдалось инверсии дихроизма полосы Амид II. Если полосы Амид I для уретановых и мочевинных групп, входящих как в состав жесткого домена, так и находящихся в полизэфирной матрице, хорошо разрешены и по их дихроизму можно достаточно надежно контролировать поведение соответствующих функциональных групп [9, 12], то полоса Амид II, как правило, менее дискретна и в ряде случаев может определяться суммарным поглощением функциональных групп, различных как по природе, так и по типу образованных ими водородных связей. По-видимому, неправомерно сравнивать характер дихроизма полосы Амид I, однозначно связанной с определенным состоянием функциональной группы (например, полосы 1640 см^{-1} , относящейся к самоассоциированным N,N'-дизамещенным мочевинным группам [9]) и полосы Амид II, являющейся часто суммарной для групп разной химической природы и степени связывания за счет H-связи. Очевидно, для более корректного сопоставления дихроизма полос Амид I и II необходимо выбрать условия измерения, гарантирующие хотя бы преимущественный вклад одних и тех же групп (как по химической природе, так и по характеру водородных связей с их участием) в поглощение обеих полос.

С этой целью были исследованы поляризованные ИК-спектры в области полос поглощения Амид I и II (1500 – 1800 см^{-1}) ряда ПЭУ и ПЭУМ с различной природой и размерами мягких и жестких сегментов. Для этих полимеров сделана попытка выявить соответствие поглощения в областях Амид I и Амид II одним и тем же функциональным группам.

Исследовали полимеры: ПЭУ-1 на основе полиоксипропиленгликоля с $M=2000$, 2,6-толуилендиизоцианата (2,6-ТДИ) и 1,4-бутандиола; ПЭУ-2 на основе полиокситетраметиленгликоля с $M=2000$, 1,6-гексаметилендиизоцианата и 1,4-бутандиола с мольным соотношением компонентов $1:3:2$. Высокая равновесная степень микрофазного разделения в образцах достигается при стандартной подготовке их, заключающейся в отливе пленок из 5%-ного раствора в ДМФА на стеклянную подложку и сушке в термошкафу при 343 K в течение 5–6 ч (последние 2 ч — в вакууме). В этих полимерах полосы Амид I и II обусловлены группами только одной природы — уретановыми, причем большая их часть (65% — для ПЭУ-1 и 70% — ПЭУ-2) входила в состав жесткого домена [12].

В качестве ПЭУМ исследовали следующие полимеры: ПЭУМ-1 на основе полиоксипропиленгликоля с $M=2000$, 2,4-ТДИ, *n*-фенилендиамина (ФДА) [9]; ПЭУМ-2 на основе полидизтиленгликольдиамина (ПЭА) с $M=1300$, 2,4-ТДИ, 2,4-толуилендиамина (ТДА); ПЭУМ-3 на основе ПЭА с $M=2000$, 2,4-ТДИ, ТДА (мольное соотношение компонентов $1:2:1$ в ПЭУМ-1 и ПЭУМ-2 и $1:5:4$ в ПЭУМ-3 [13]). После подготовки образцов степень самоассоциации жесткого сегмента в этих ПЭУМ не достигает равновесного состояния, однако она может быть значительно повышена путем кипячения в метаноле в течение 1 ч. При этом в ПЭУМ-1, удлиненной симметричным диамином ФДА, достигается 100%-ная самоассоциация мочевинных групп, а в ПЭУМ-2 и ПЭУМ-3, удлиненных несимметричными аминомочевинами на основе 2,4-ТДИ и 2,4-ТДА, увеличивается степень самоассоциации мочевинных групп ~ в 1,5 раза.

Кроме того, была синтезирована олигомерная ПЭУМ-4 на основе полиоксипропиленгликоля с $M=2000$, 2,4-ТДИ, ФДА, фенилизоцианата (соотношение компонентов $1:2:2:1$) с относительно высоким содержанием мочевинных групп и практически 100%-ной их самоассоциацией. ИК-спектр этой ПЭУМ позволил более однозначно связать положение полос поглощения Амид I и II с поглощением мочевинных групп, входящих в состав хорошо организованных жестких сегментов.

Спектральные измерения проводили на ИК-спектрометре «Перкин-Эльмер 325» с поляризатором ИПП-12. Образец располагался под углом 45° к оси входной щели монохроматора для исключения поляризации луча ИК-спектрометра.

ИК-спектры исследованных ПЭУМ приведены на рис. 1. Увеличение интенсивности полос Амид I самоассоциированных мочевинных и уретановых групп в прогретых в метаноле образцах (рис. 1, спектры 2, 4, 6) свидетельствует о повышении степени микрофазного разделения областей мягких и жестких сегментов, а смещение максимума этих полос в низкочастотную область (до 1640 и 1695 см^{-1} соответственно) и уменьшение

их полуширины – о сокращении набора типов самоассоциатов с участием мочевинных и уретановых групп и улучшении организации жестко-сегментных доменов. Из рис. 1 видно, что в ПЭУМ-1 и ПЭУМ-2 с ростом интенсивности полос 1640 и 1695 cm^{-1} симбатно увеличивается и интенсивность высокочастотного максимума полосы Амид II: при 1565 cm^{-1} – в

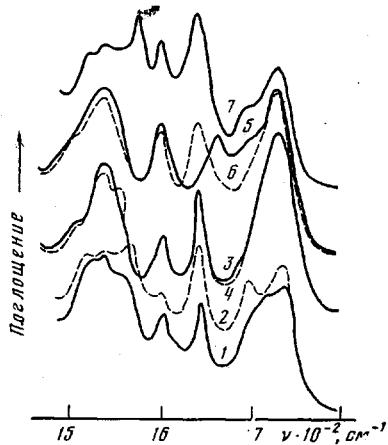


Рис. 1

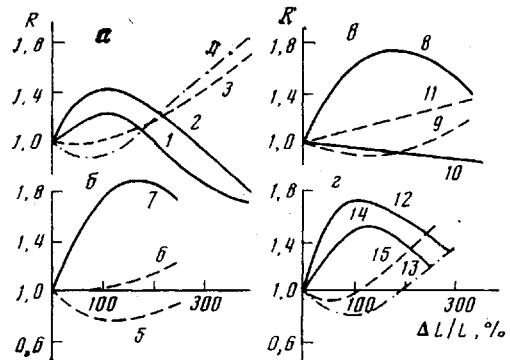


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость ИК-дихроизма полос поглощения $R=D_{\parallel}/D_{\perp}$ от степени вытяжки $\Delta L/L$ для ПЭУМ-1 (а), ПЭУМ-2 (б), ПЭУМ-3 (в), ПЭУ-1 (г, кривые 12, 13) и ПЭУ-2 (г, кривые 14, 15). 1, 12, 14 – полоса Амид I уретановых групп (1695 cm^{-1}); 2, 7, 8, 10 – полоса Амид I мочевинных групп (1640 cm^{-1}); 3, 6, 9, 11, 13, 15 – полоса Амид II (1535 cm^{-1}); 4, 5 – полоса Амид II (1565 cm^{-1}) и 1555 cm^{-1}

ПЭУМ-1 (спектр 2) и при 1555 cm^{-1} – в ПЭУМ-2 (спектр 4). Особенno четко прослеживается взаимосвязь между полосой Амид I и высокочастотным максимумом полосы Амид II в олигомерной ПЭУМ-4, в ИК-спектре которой интенсивной полосе 1640 cm^{-1} однозначно соответствует узкая и достаточно интенсивная полоса при 1575 cm^{-1} (спектр 7).

Оказалось, что для образцов с высокой степенью микрофазного разделения (ПЭУМ-1 и ПЭУМ-2), где удалось достаточно надежно выделить компоненту полосы Амид II, относящуюся к функциональным группам в составе жесткого домена, достаточно четко проявляется инверсия дихроизма как для полосы Амид I (рис. 2, кривые 1, 2, 7), так и для высокочастотной компоненты Амид II (рис. 2, кривые 4, 5). В образце ПЭУМ-3, даже обработанном метанолом, не удалось добиться заметной дискретности полосы Амид II (рис. 1, спектр 6). Однако в ПЭУМ-3 содержание мочевинных групп значительно превосходит содержание уретановых (на одну уретановую четырьмя мочевинных) и суммарное поглощение в области Амид II определяется мочевинными группами. В ПЭУМ-3, обработанной метанолом, также имеет место инверсия дихроизма как для полосы Амид I (рис. 2, кривая 8), так и для полосы Амид II (рис. 2, кривая 9). До обработки метанолом в этом образце не только не наблюдается инверсии дихроизма для полос Амид I и II (рис. 2, кривые 10, 11), но и сам дихроизм весьма слабо выражен даже при больших растяжениях. Аналогичная картина для подобных ПЭУМ отмечена в работах [5, 14]. По-видимому, большие размеры жестких сегментов не позволяют им достаточно регулярно упаковаться в жестком домене, и результатом известной изотропности жесткого домена является отсутствие перпендикулярной ориентации жестких сегментов при деформации образца. Пластифицирующее действие метанола позволяет при сравнительно невысокой температуре ($T_{\text{кип}} \text{ метанола} = 337,5 \text{ K}$) значительно улучшить их упаковку в жестком домене. Пред-

ставляется, что именно измерение образцов ПЭУМ, далеких от состояния равновесия с дефектной организацией жестких сегментов не дало возможности в работах [6–8] выделить полосы Амид II, связанные именно с теми полосами Амид I, для которых наблюдается инверсия дихроизма.

Для чистых ПЭУ с высокой степенью микрофазного разделения, несмотря на то, что полоса Амид II не является индивидуальной полосой, как и для ПЭУМ, четко проявляется инверсия дихроизма, обратная инверсии полосы Амид I (рис. 2, г).

Таким образом, для образцов ПЭУ и ПЭУМ с выраженным и контролируемым микрофазным разделением наблюдается инверсия дихроизма как полосы Амид I, так и Амид II, когда достаточно надежно удается отнести эти полосы к функциональным группам, находящимся в одном состоянии. Не меняя своей конформации, уретановый (мочевинный) сегмент служит своеобразной внутренней меткой, позволяющей по дихроизму полос поглощения входящих в него функциональных групп следить за ориентацией в процессе деформации надмолекулярного образования, в состав которого он входит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Estes G. M., Seymour R. W., Cooper S. L. Macromolecules, 1971, v. 4, № 4, p. 452.
2. Seymour R. W., Allegrezza A. E., Cooper S. L. Macromolecules, 1973, v. 6, № 1, p. 896.
3. Ishihara H., Kimura I., Saito K., Ono H. J. Macromolec. Sci. B, 1974, v. 10, № 4, p. 591.
4. Kimura I., Ishihara H., Ono H., Yoshihara N., Nomura S., Kawai H. Macromolecules, 1974, v. 7, № 3, p. 355.
5. Sung C. S. P., Hu C. B. Macromolecules, 1981, v. 14, № 1, p. 212.
6. Храновский В. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 4, с. 408.
7. Храновский В. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1380.
8. Храновский В. А., Гулько Л. П. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 107.
9. Китухина Г. С., Жарков В. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 10, с. 2251.
10. Батулов В. Н., Лаптий С. В., Гайдук Р. Л., Керча Ю. Ю. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2470.
11. Bonart R. J. Macromolec. Sci. B, 1968, v. 2, № 1, p. 115.
12. Коллова Т. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1978, с. 183.
13. Крючков Ф. А., Лобанова Л. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2504.
14. Храновский В. А., Матюшов В. Ф., Гриценко Т. М., Криницина Н. А., Небашевская Н. С. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наук. думка, 1978, вып. 23, с. 22.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
19.X.1984

УДК 541.64:539.3

РЕЛАКСАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ЗАРЯДА ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ПЕНТАПЛАСТА

**Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С.,
Снежков В. В.**

Одноосное растяжение полимерных пленок приводит к росту плотности поверхностных электрических зарядов, так как деформирование полимеров, особенно в стеклообразном состоянии, сопровождается образованием и ростом микротрещин, что обуславливает появление заряда на пленке вследствие эмиссии электронов [1]. При деформировании полимерных электретов может наблюдаться некоторое снижение плотности поверхностного заряда, вызванное разрушением структурных ловушек и освобождением из них электронов [2]. На этот процесс влияет переход полимеров в ориентированное состояние, приводящий к значительному уменьшению поверхностного заряда [3]. Величина поверхностного заряда электретов зависит также от наполнения полимерного материала и изменения при его деформировании расположения в полимерной матрице частиц напол-