

деление  $D$  проводится в условиях сорбции мономера по объему всего волокна.

Из данных таблицы видно, что прививка ПАН существенно затрудняет протекание в волокне диффузионных процессов, более чем на порядок снижая величину коэффициента диффузии.

На рис. 3 приведена полученная хроматографическим методом температурная зависимость величин  $\Gamma$  и  $D$  для образцов с различной степенью прививки. Найденные зависимости  $\Gamma$  и  $D$  от температуры  $T$  и степени прививки  $\varepsilon$  могут быть представлены в аналитическом виде

$$\Gamma = B \exp(Q/RT)$$
$$D = 2,2 \exp(-3,32\varepsilon - E/RT),$$

где  $B = 3,0 \cdot 10^{-5}$  при  $\varepsilon = 0$  и  $B = 2,5 \cdot 10^{-5}$  при  $\varepsilon > 0$ . Темпера-  
тура сорбции  $Q$  и энергия активации диффузии  $E$  не зависят от степени прививки и состав-  
ляют 40 и 97 кДж/моль соответственно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Конструкционные свойства пластмасс/Под ред. Бэра Э. М., 1967. С. 193.
2. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. С. 229.
3. Горяев В. М., Рябчикова Г. Г., Тарасова З. Н., Токарева Л. Г. // Радиационная химия полимеров. М., 1966. С. 171.
4. Цетлин Н. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. // Радиационная химия полимеров. М., 1973. С. 108.
5. Militky J., Rais J. // J. Appl. Polymer Sci. 1980. V. 25. № 10. P. 2429.
6. Тунецкий Н. Н., Каминский В. А., Тимашев С. Ф. Методы физико-химической кинетики. М., 1972. 197 с.
7. Куриленко А. И., Глухов В. И. Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 573.
8. Цетлин Б. Л. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1969. 355 с.

Центральный научно-исследовательский институт  
хлопчатобумажной промышленности

Поступила в редакцию  
18.IV.1986

Институт химической физики АН СССР

УДК 541.64 : 539.199

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОДЛОЖКИ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Липатова Т. Э., Алексеева Т. Т., Шилов В. В.,  
Близнюк В. Н., Тюрин С. А.

Сегментированные линейные полиуретаны, с чередующимися жесткими и гибкими блоками, широко используются благодаря их высоким механическим свойствам. Обычно в полиуретанах гибким сегментом являются олигомерные сложные или простые эфиры, а жестким сегментом — дизоцианат с низкомолекулярным удлинителем [1, 2]. Комплекс ценных свойств линейных полиуретанов обусловлен в основном микрофазовым разделением жестких и гибких сегментов, приводящим к образованию жестких доменов [3, 4]. Небезинтересно отметить, что (как показано некоторыми авторами [5–7]) характер микрофазового разделения поверхности слоя полимеров влияет на их совместимость с кровью.

Ранее было показано, что влияние твердой поверхности существенно отражается на структуре сетчатых [8, 9] и линейных полимеров [10–12]. Представляет интерес изучить влияние природы подложки на формиро-

вание поверхностного слоя линейных полиуретанов на границе раздела полимер — подложка и полимер — воздух.

Были синтезированы два линейных полиуретана на основе дифенилметандизоцианата, олиготетраметиленгликоля с  $M=1000$  с удлинителями цепи диэтиленгликолем (А-36) и бутандиолом (А-38). Полученные полимеры, как показывают результаты широкоуглового рентгеновского исследования, являются аморфными. Кривая рассеяния характеризуется наличием одного диффузного максимума, соответствующего межплоскостному расстоянию  $d=4,4 \text{ \AA}$ . По данным динамической механической спектроскопии исследуемые полиуретаны находятся в высокоЭластичном состоянии ( $T_c=-(20-25)^\circ$ ). Полимеры имеют высокие значения характеристической вязкости ( $0,082$  и  $0,094 \text{ m}^3/\text{kg}$  соответственно для полимеров А-36 и А-38), пленки, полученные из них, обладают достаточной прочностью на разрыв ( $12,0-20,0 \text{ MPa}$ ) и высокой относительной деформацией ( $1300-1350\%$ ). Образцы полиуретанов (толщиной  $250-300 \text{ \mu m}$ ) были получены двумя методами — реакционным формированием на трех подложках (стекло, лавсан, тefлон) и поливом из 15%-ного раствора полимера в ДМФА. Проведены исследования полученных полиуретановых пленок методами ИК-спектроскопии МНПВО (при  $\theta=0,78 \text{ rad}$ ,  $d_p=1,5 \text{ \mu m}$ ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей электронной микроскопии.

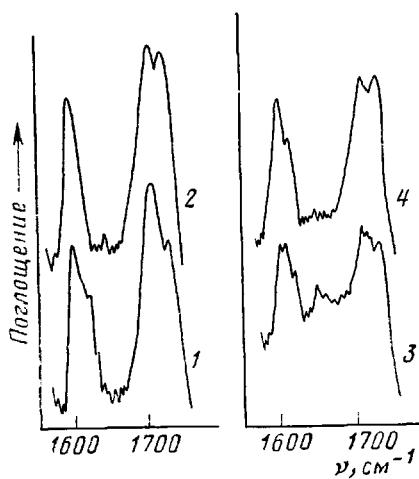


Рис. 1. Спектры МНПВО полиуретана А-36 при  $\theta=0,78 \text{ rad}$ ,  $d_p=1,5 \text{ \mu m}$  на тefлоне со стороны тefлона (1) и воздуха (2), а также на стекле со стороны стекла (3) и воздуха (4)

Методом ИК-спектроскопии было оценено распределение уретановых групп между жесткими доменами и областью, образованной гибкими блоками полиуретана. Использование ИК-спектроскопии основано на том, что положение полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  уретановой группы зависит

от ее окружения: расположена ли уретановая группа внутри жесткоцепного домена, где реализуются в основном водородные связи типа уретан — уретан (самоассоциаты) или она окружена олигоэфирными цепями и связана Н-связью с кислородом олигоэфира (ассоциаты). По степени самоассоциации уретановых групп можно судить о степени сегрегации в полиуретанах [13, 14].

Изучение спектров МНПВО полиуретанов А-36 и А-38, полученных реакционным формированием на трех подложках со стороны подложки и со стороны воздуха, показало, что во всех спектрах полиуретанов (рис. 1) присутствует две полосы — высокочастотная полоса  $1733 \text{ cm}^{-1}$  (валентное колебание связи  $\text{C}=\text{O}$  уретановой группы при образовании водородной

связи  $\text{NH}\dots\text{O}$

и низкочастотная полоса  $1708 \text{ cm}^{-1}$ , характерная для самоассоциированных уретановых групп за счет водородной связи. Степень связывания в полиуретанах А-36 и А-38 на различных подложках оценивали по индексу Н-связей, т. е.

$$R = \bar{A}_{1708}/\bar{A}_{1733}$$

( $R$  — отношение усредненных интенсивностей соответствующих полос) [14].

В спектрах МНПВО полиуретана А-36, полученного реакционным формованием на тефлоне со стороны подложки, обнаружено, что полоса в области  $1708 \text{ см}^{-1}$  интенсивнее полосы  $1733 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Расчет степени водородного связывания показал, что 60% уретановых групп самоассоциированы и 40% ассоциированы Н-связью с кислородом олигоэфирной цепи (табл. 1). Значительное водородное связывание с олигоэфиром можно объяснить неполным сегрегированием жестких блоков в домены.

Таблица 1

**Значения степени водородного связывания в полиуретанах на различных подложках \***

Подложка	Содержание самоассоциированных уретановых групп, %	Содержание ассоциированных уретановых групп, %	$R$
А-36 (реакционное формование)			
Тефлон	61,0	39,0	1,56
Воздух	54,0	46,0	1,20
Стекло	52,0	48,0	1,08
Воздух	50,0	50,0	1,00
А-36 (полив из раствора)			
Тефлон	49,0	51,0	0,95
Воздух	48,0	52,0	0,92
А-38 (реакционное формование)			
Стекло	54,0	46,0	1,15
Воздух	56,0	44,0	1,25
Лавсан	56,0	44,0	1,30
Воздух	56,0	44,0	1,30
Тефлон	56,0	44,0	1,28
Воздух	54,0	46,0	1,15
А-38 (полив из раствора)			
Тефлон	58,6	41,4	1,42
Воздух	58,0	42,0	1,38

\* Среднестатистическая ошибка измерения не превышала  $\pm 10\%$ .

В спектрах МНПВО полиуретана А-36, полученного на тефлоне, со стороны воздуха (рис. 1) происходит перераспределение интенсивностей в области поглощения карбонильной группы — падает интенсивность полосы  $1708 \text{ см}^{-1}$  и растет интенсивность полосы  $1733 \text{ см}^{-1}$ . Это связано с уменьшением содержания самоассоциированных уретановых групп и увеличением содержания ассоциированных уретановых групп с олигоэфирными цепями (табл. 1). При получении пленок полиуретана А-36 с удлинителем полимерной цепи диэтиленгликолем (ДЭГ) на стекле, обработанном желатином, наблюдается уменьшение интенсивности полосы  $1708 \text{ см}^{-1}$ , что, по-видимому, обусловлено разрушением жестких блоков вследствие образования водородных связей групп NH уретана с группами C=O подложки. Аналогичную картину наблюдаем и в случае исследования поверхности этого же образца со стороны воздуха (рис. 1).

Изучение спектров МНПВО полиуретана А-38 на трех подложках со стороны подложек и со стороны воздуха показало, что во всех образцах интенсивность полосы  $1708 \text{ см}^{-1}$  выше, чем полосы  $1733 \text{ см}^{-1}$ . В отличие от полиуретана А-36 формирование поверхностного слоя полиуретана А-38 с удлинителем бутандиолом происходит с преобладанием самоассо-

цированных уретановых групп (54–56%, табл. 1) независимо от природы подложки. Вероятно, введение гликоля-удлинителя (ДЭГ) в полимерную цепь (образец А-36) повышает способность уретановой группы к самоассоциации или образованию водородных связей с полярными подложками. Для полиуретанов А-36 и А-38, полученных из раствора ДМФА на тефлоновой подложке, на границе раздела полимер — подложка происходит увеличение содержания самоассоциатов, а следовательно возрастаёт сегрегация жестких блоков в домены.

Таблица 2

Соотношение элементов на поверхности полимера

Подложка	O : C	N : C	O : N
A-36			
Воздух	0,15	0,08	1,87
Тефлон	0,16	0,01	12,31
A-38			
Воздух	0,12	—	5,00
Стекло	0,12	0,02	15,40
Тефлон	0,20	0,01	7,14
Лавсан	0,20	0,03	

Исследование методом РФЭС проводили на спектрометре ЭС-2402. Были изучены поверхности полиуретановых пленок в виде блочных образцов толщиной 250–300 мкм. Явление зарядки поверхности учитывалось по энергии связи алифатического углерода. Методом РФЭС были изучены поверхности полиуретанов (толщина  $5 \cdot 10^{-3}$  мкм) на границе раздела полимер — подложка и полимер — воздух. Все спектры показывают три пика для углерода: пик при 285,0 эВ соответствует алифатическому углероду; для эфирного углерода ( $C—O—C$ ) пик появляется при 286,6 эВ и пик, соответствующий  $C=O$  в уретановой группе, наблюдается при 288,8 эВ. Пик  $N_{1s}$  появляется при 400,4 эВ и соответствует азоту в уретановой группе, пик  $O_{1s}$  — при 532,5 эВ и соответствует кислороду в олигоэфире.

Используя уравнение  $n_1/n_2 = I_1\sigma_2/I_2\sigma_1$  ( $I$  — интенсивность,  $\sigma$  — сечение фотоионизации), рассчитаны соотношения элементов на поверхности полимера, которые приведены в табл. 2. Соотношение O:N характеризует в основном концентрацию гибких сегментов [7], так как содержание кислорода в гибком сегменте значительно выше, чем в уретановой группе. Для полиуретана А-36 с удлинителем ДЭГ соотношение O:N со стороны воздуха меньше, чем со стороны тефлона, а на поверхности полиуретана А-38 с удлинителем бутандиолом со стороны воздуха не было обнаружено азота, следовательно на поверхности оказались преимущественно гибкие сегменты. Получена интересная информация для поверхностей полимера А-38, обращенных к трем подложкам. Соотношение N:C (табл. 2) больше на поверхности полимера, обращенной к подложке с большим поверхностным натяжением, т. е. на границе раздела полимер — лавсан и полимер — стекло оказываются жесткие блоки, а соотношение O:N на границе раздела этих же подложек составляет 5,0 и 7,14, в то время как на тефлоне 15,0. Результаты, полученные методом РФЭС, хорошо согласуются с данными, полученными МНПВО. Следовательно, методом РФЭС подтверждается предположение, что на поверхности полимера, формирующейся на полярных подложках, находятся преимущественно жесткие блоки.

Морфологию поверхности полиуретановых пленок исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. При этом с поверхности пленок, проплавленной в кислородной плазме, снимали углеродные реплики с оттенением хромом [15]. Реплики изучали на микроскопе JEM-100C при ускоряющем напряжении 80 кВ и приборных увеличениях (2–20) · 10<sup>3</sup>.

Электронно-микроскопические исследования показали, что образцы полиуретанов А-36 и А-38, полученные на различных подложках, как со-

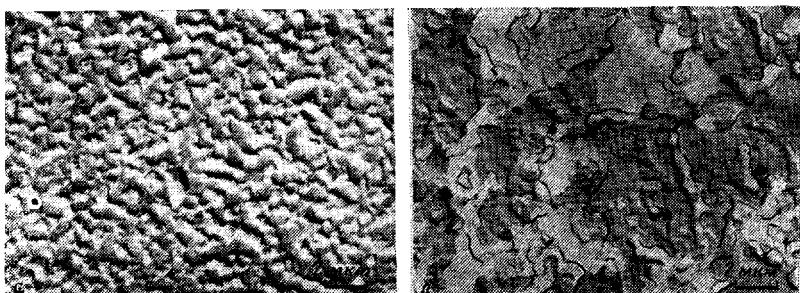


Рис. 2. Микрофотография поверхности полиуретана А-38 на границе раздела полимер — воздух в зависимости от подложки: *a* — тefлон, *б* — стекло

стороны подложки, так и со стороны воздуха характеризуются различной морфологией. Большая гетерогенность поверхности свойственна обращенной к воздуху стороне образцов. Сравнение морфологии поверхностей образцов А-36 и А-38 показывает, что первый проявляет значительно большее многообразие поверхностных неоднородностей в зависимости от подложки или контакта с воздухом. Также наблюдаются различия в морфологической картине поверхности одного и того же полиуретана, обращенного к воздуху, но полученного на разных подложках (стекло, тefлон). На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности образца А-38 на границе раздела полимер — воздух в зависимости от природы подложки. Обнаружено, что структура поверхности этого полимера представляет собой выявляемые в процессе травления микрообласти неправильной формы со средним размером ~1 мкм. Различие между образцами проявляется в разной степени заполнения поверхности такими надмолекулярными структурами. Наблюдаемые отличия в морфологии поверхности, обращенной к воздуху (рис. 2), следует, видимо, связать с поверхностными силами на границе подложка — полимер, проявляющимися как следствие дальнодействия на границе полимер — воздух.

Таким образом, физико-химические исследования показали, что химическая природа подложки влияет на структуру поверхности полимера, прилегающую к ней. Поверхностные силы на границе полимер — подложка влияют на структуру поверхности полимер — воздух. Влияние подложки на структуру поверхности полимера, граничащей с воздухом, связано с гибкостью макромолекул. Расстояние, на котором это влияние обнаружено, составило величину порядка 300 мкм (толщина исследуемых пленок).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sha'aban A. K., Cartney S., Patel N. // Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 1. P. 130.
2. Leung L. M., Koberstein J. T. // Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 2. P. 243.
3. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. 260 с.
4. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. 344 с.
5. Paynter R. W., Rather B. D., Thomas H. R. // Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 1. P. 13.

6. *Takahara A., Tashita J., Kajiyama T., Takayanagi M., Macknight W.* // *J. Polymer.* 1985. V. 26. № 7. P. 987.
7. *Takahara A., Tashita J., Kajiyama T.* // *Polymer.* 1985. V. 26. № 7. P. 978.
8. Куксин А. Н., Сергеева Л. М., Липатов Ю. С., Безрук Л. Н. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 10. С. 2332.
9. Куксин А. Н., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Кадурина Т. И. Синтез и физико-химия полимеров. Киев, 1970. С. 120.
10. Каргин В. А., Соголова Т. И., Шапошникова Т. К. // Докл. АН ССР. 1968. Т. 180. № 4. С. 901.
11. Савин А. Г., Шапошникова Т. К., Карпов В. Л., Соголова Т. И., Каргин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1587.
12. Соголова Т. И. // Механика полимеров. 1972. № 3. С. 395.
13. Козлова Т. В., Наймарк Н. И., Жарков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1277.
14. *Seymor R. W., Allegrezza A. E., Cooper S. L.* // *Macromolecules.* 1973. V. 6. № 6. P. 896.
15. Техника электронной микроскопии/Пер. с англ. под ред. Кея Д. М., 1965. 405 с.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
28.IV.1986

УДК 541.64 : 542.952

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ 10-ВИНИЛФЕНОТИАЗИН — МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД

Куров Г. Н., Гайнцева Л. Л., Святкина Л. И.,  
Наумова И. П.

Сополимеры маленинового ангидрида (МА) с гетероциклическими виниловыми мономерами обладают рядом ценных свойств и приобретают практическое значение [1, 2]. Совместная полимеризация МА с 10-винилфенотиазином (ВФ) также может открыть путь к получению водорастворимых биологически активных полимеров. Кроме того, мономерная пара  $\pi$ -электронодонорный ВФ ( $I=7,4$  эВ [3]) и  $\pi$ -электроноакцепторный МА ( $E_a=1,65$  эВ [4]) — интересная система для изучения роли промежуточного донорно-акцепторного (ДА) комплекса в актах инициирования и роста макроцепии.

ВФ (т. пл. 351 К) получали по методике [5], МА (т. пл. 326 К) перекристаллизовывали из хлороформа и перегоняли над  $P_2O_5$  в вакууме. Растворители чистили обычными способами.

Полимеризацию проводили в ампулах в среде толуола и ацетонитрила при 243, 293 и 333 К в течение 24 ч. Растворы сомономеров с содержанием ВФ 10–90 мол. % дважды дегазировали в вакууме ( $p_{\text{ост}}=1,3 \cdot 10^3$  Па) при замораживании. Выпавший в осадок гомополимер ВФ ( $T_{\text{разм}}=563$ –593 К) отфильтровывали и очищали кипячением в толуоле. Сополимеры ВФ с МА ( $T_{\text{разм}}=513$ –533 К) выделяли переосаждением в метанол и сушили в вакууме при 333 К.

Кинетику реакции и убыль МА ( $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в присутствии фенотиазина ( $6 \cdot 10^{-4}$  моль/л в ацетонитриле) изучали полярографически [5]. Накопление фенотиазинового радикала и спектры электронного поглощения сополимеров регистрировали на приборе «Specord UV-VIS». ИК-спектры образцов снимали в КBr и вазелиновом масле на спектрометре UR-20. Молекулярные массы полимеров определяли изопиестическим методом в бензоле.

В УФ-спектрах охлажденных растворов смеси ВФ ( $10^{-1}$  моль/л) и МА ( $10^{-2}$  моль/л) в ТГФ обнаружена новая полоса поглощения в области 430 нм. Значение энергии, соответствующее этому максимуму, удовлетворительно ложится на прямую, характеризующую зависимость положения полосы переноса заряда (ППЗ) ДА-комплексов ВФ от величины сродства к электрону органических  $\pi$ -электроноакцепторов (ЭА) (рис. 1). Это указывает на образование между ВФ и МА ДА-комплекса  $\pi$ - $\pi$ -типа.