

ПМАК. Здесь же следует заметить, что значения  $I/I_0$ , соответствующие растворам НПЭК\*, в которые не введена дополнительно соль, в 2 и более раза ниже, чем можно было бы ожидать для «идеального» НПЭК\*, в двухъярусных участках которого вовсе не было бы дефектов-петель. Приведенные выше рассуждения объясняют также и сравнительно малую амплитуду изменения  $I/I_0$  в области I для НПЭК\* (ПА\*-На – ПЭВПБ).

Наконец, следует отметить характерные перегибы на средних участках кривых рис. 1 и 2. Область значений ионной силы растворов, ограниченная этими двумя перегибами, отвечает гетерофазным системам. При этом в растворах наблюдается диспропорционирование частиц НПЭК, и в равновесной жидкости над осадком обнаруживаются частицы НПЭК\*, обедненные БПЭ-тушителем [10]. На рис. 1, a указанные особенности обнаружить не удается, поскольку диспропорционирование в такой системе наблюдается при высоких значениях  $c_{\text{NaCl}}$ , близких к области диссоциации НПЭК\*. Это также хорошо согласуется с предположением о более высокой устойчивости интерполимерных ионных связей в таких НПЭК по сравнению с НПЭК (ПА-На – ПЭВПБ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Харенко О. А., Харенко А. В., Калюжная Р. И., Изумрудов В. А., Касаинин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2719.
2. Изумрудов В. А., Савицкий А. П., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 6. С. 1408.
3. Изумрудов В. А., Бронич Т. К., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 2. С. 404.
4. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Рыжиков С. В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 4. С. 862.
5. Izumrudov V. A., Savitskii A. P., Bakeev K. N., Zezin A. B., Kabanov V. A. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. B. 5. S. 709.
6. Павлова Н. Р., Кирш Ю. Э., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2062.
7. Изумрудов В. А., Савицкий А. П., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1724.
8. Kirsh Yu. E., Pavlova N. R., Kabanov V. A. // Europ. Polymer J. 1975. V. 11. № 3. P. 495.
9. Рогачева В. Б., Рыжиков С. В., Шорс Т. В., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2417.
10. Изумрудов В. А., Харенко О. А., Харенко А. В., Гулляева Ж. Г., Касаинин В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 692.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
23.VII.1986

УДК 541.64 : 536.7

#### ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА МИКРОГЕТЕРОГЕННУЮ СТРУКТУРУ БЛОК-СОПОЛИУРЕТАНОВ

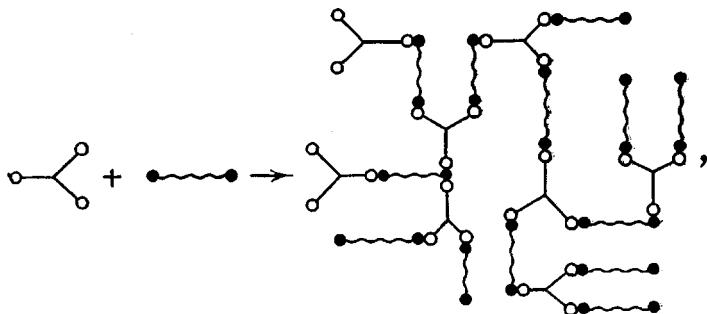
Шилов В. В., Коверник Г. П., Румянцев Л. Ю.,  
Головко Л. И.

Свойства полиблочных полимерных материалов, в частности блок-сополиуретанов, в большой мере определяются характером их микрофазовой структуры [1–3]. При этом наличие трехмерной сетки химических связей, с одной стороны, понижает степень микрофазового разделения [4], а с другой — придает ему характер, практически не зависящий от последующего воздействия на полимерный материал [5]. Естественно, что в таком случае определяющую роль для формирования структуры и свойств.

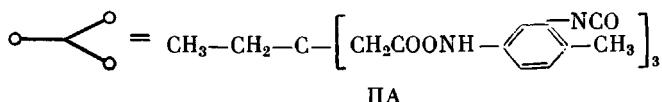
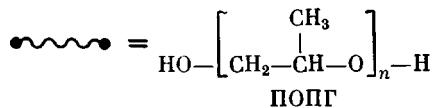
материала должна приобретать предыстория его получения, в частности такие факторы, как однофазность или двухфазность смеси исходных компонентов. Соответствующие данные имеются для полимер-олигомерных композиций [6]. Однако влияние фазовой предыстории на характер гетерогенной структуры сетчатых полиблочных материалов до настоящего времени не рассматривалось.

В данной работе поставлена задача определения воздействия фазового состояния исходной смеси на структуру полиблочных сетчатых ПУ, представляющих результат отверждения композиции олигомерный гликоль — аддукт диизоцианата с trimетилолпропаном — растворитель.

В качестве исходного компонента для гибкоцепных блоков полиуретановых цепей был использован полиоксипропиленгликоль (ПОПГ) с  $M=1500$ . Жесткоцепные блоки построены из trimетилолпропана и 2,4-толуилендиизоцианата (ПА). Их ММ равна 874. ПОПГ и ПА смешивали в циклогексаноне (ЦГ). В процессе реакции полиприсоединения ПА и ПОПГ образуют пространственно разветвленный блок-сополимер по следующей схеме:



где



Для формирования ПУ-сетки брали смесь состава ПА : ПОПГ = 20 : 80, содержание растворителя 5%. С помощью лазерного дифрактометра с термостатируемой кюветой было установлено, что фазовое разделение в исходной смеси происходит при повышении температуры от 82 до 85°. Образцы готовили в виде пленок толщиной 2 мм, которые затем изучали с помощью малоугловой и широкоугловой рентгенографии [7]. Широкоугловые дифрактограммы получали на дифрактометре ДРОН-2. Шаг сканирования был выбран 0,1°.

Кривые малоуглового рассеяния ПУ-сеток были получены на дифрактометре ДРАМ-2. При этом использовали излучение медного анода, отфильтрованное никелем. Кривые рассеяния снимали в режиме шагового сканирования детектора в диапазоне углов рассеяния 0,06–4,00° с шагом 0,02°. Обработку данных широкоуглового и малоуглового рассеяния проводили на основании известных процедур [7].

На рис. 1 приведены широкоугловые дифрактограммы исследуемых образцов. Можно отметить, что эти кривые полностью идентичны. На них проявляется один диффузный максимум с вершиной при  $2\theta=19^\circ$ . Таким образом, близкая упорядоченность сетчатых полимеров практически не зависит от фазового состояния исходных систем.

На рис. 2 приведены кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей системой, отверженной в однофазной (кривая 1) и в двухфазной (кривая 2) областях. На первой кривой проявляется интерференционный максимум, соответствующий периодичности 98 Å. В то же время малоугловая дифрактограмма полимера, сформированного из двухфазного состояния, полностью диффузна.

Проявление интерференционного максимума в аморфных многокомпонентных материалах в области малых углов, как правило, связывается с наличием периодически расположенных микрообластей фазового разделения [3, 8, 9]. Однако для блок-сополимеров возможна и другая причина, обусловливающая появление такого максимума. Эффект может быть объяснен в рамках однофазной модели [10, 11]. В таком случае причиной возникновения сравнительно слабых малоугловых максимумов является чередование блоков различной химической природы в молекулярной цепи. Подобные явления наблюдались и в ПУ [3, 8]. В настоящем случае интенсивность малоуглового рассеяния сравнительно высока, поэтому и наличие

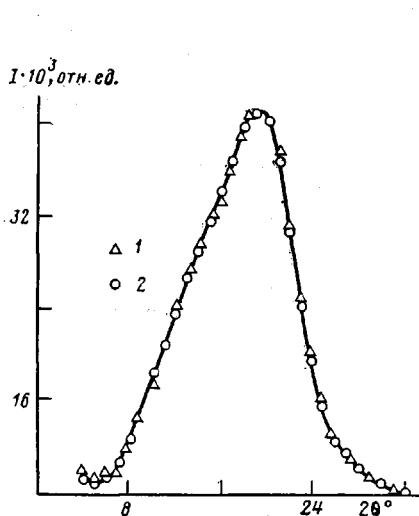


Рис. 1

Рис. 1. Широкоугловые дифрактограммы композиции ПОПГ : ПА = 80 : 20, отверженной при 20 (1) и 100° (2)

Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы композиции, отверженной в однофазной (1) и двухфазной области (2)

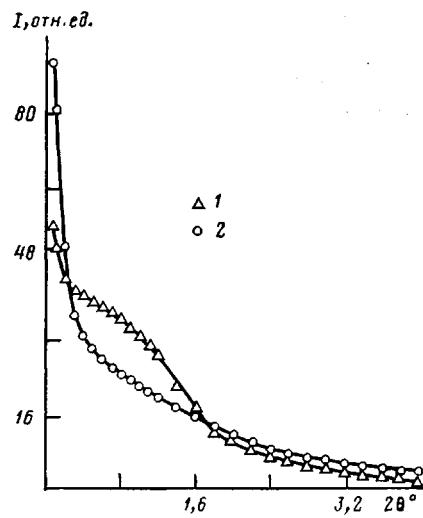


Рис. 2

малоуглового максимума в сетке, сформированной из однофазного состояния, и сильное диффузное рассеяние полимера, сформированного в двухфазной области, следует рассматривать как результат микрофазового разделения, происходящего вследствие термодинамической несовместимости гибких и жестких блоков. В последнем случае микрообласти фазового разделения расположены беспорядочно. Это может быть следствием существенного разброса их размеров [7].

Дифрактограмма композиции, отверженной в двухфазной области фазовой диаграммы исходной системы, имеет большую интенсивность рассеяния в области минимальных углов и на «хвосте» кривой. Величина, определяющая контрастность гетерогенной структуры, так называемый инвариант малоуглового рассеяния [7], для образца, сформированного в гомогенных условиях, составляет 56,3 тогда как формирование в области расслоения приводит к понижению этой величины до 45,1, т. е. на 20%. Из этих данных следует, что в гомогенных условиях формируется сетчатый ПУ с большим уровнем сегрегации блоков и с более высокой дисперсностью микрообластей фазового разделения.

Таким образом, различие фазового состояния исходных систем при полной идентичности тонкой структуры приводит к существенным различиям микрофазовой структуры ПУ. В однофазной области формируется материал с хорошей прозрачностью в спектре видимого света, с высоким уровнем микрофазового разделения при наличии хорошо выраженной макро-

решетки. Наоборот, формирование в двухфазной области приводит к оптическому помутнению, снижению уровня микрофазового разделения и разрушению макрорешетки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев, 1970. 280 с.
2. Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 2. С. 320.
3. Bonart R. // Angew. Makromolek. Chemie. 1977. В. 58/59. № 2. С. 259.
4. Ophir Z., Wilkos G. L. // Multiphase Polymers Symp. 175-th Meet Amer. Chem. Sci. Washington, 1979. Р. 53.
5. Lipatov Yu. S., Shilov V. V., Gomza Yu. P., Skorodzievsky V. S., Ustinov A. I., Tchustov K. V. // Polymer. 1984. V. 25. № 4. Р. 459.
6. Межиковский С. М. // Каучук и резина. 1985. № 11. С. 40.
7. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
8. Шилов В. В., Оранская Н. И., Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2508.
9. Hashimoto T., Shibayama M., Fyjimura M., Kawai H. // Repr. from the Memoirs of the Faculty of Engineering. Kyoto University. 1981. V. 53. № 4. Р. 184.
10. De Gennes P. G. // J. Phys. 1970. V. 31. № 2/3. Р. 235.
11. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. Р. 1602.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
28.VII.1986

УДК 541(49+64) : 546.76

#### СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ $\pi$ -КОМПЛЕКСОВ ХРОМА

Сергеев В. А., Вдовина Л. И., Сметанников Ю. В.,  
Васильков А. Ю., Цыряпкин В. А., Пупынина С. О.

Ранее сообщали о синтезе ряда макромолекулярных арентрикарбонильных  $\pi$ -комплексов металлов VI группы Б [1]. Большинство полученных соединений в условиях, широко используемых при термообработке пластических масс, может быть переведено в материал трехмерного, очевидно «сандвичевого», строения.

Для продолжения этих работ представляло интерес использовать для синтеза олигомерных  $\pi$ -комплексов бисаренового типа реакцию низкотемпературной координации атомарных переходных металлов, например хрома, с макромолекулярными матрицами, содержащими ароматические ядра.

В литературе имеются сведения об использовании данного метода синтеза для получения полимерных  $\pi$ -комплексов на основе полиметилфенилсиликсанов, полифениленоксида, ПС и переходных металлов Cr, V, Ti, W, Mo и др. [2-4].

В настоящей работе в качестве лигандов применяли различного строения олигомеры типа олигоариленов для получения бисареновых комплексов металлов, которые не были описаны ранее.

Синтез осуществляли в реакторе стационарного типа [5]. Предварительно реактор вакуумировали до 0,0013 Па. Металл испаряли из корзинки, изготовленной из вольфрамовой проволоки (сила тока 42 А, напряжение 12 В). Металлический хром подавали на спираль испарителя небольшими порциями; одновременно в реактор по-давали 5-10%-ный раствор полимера в диглиме. Реакцию проводили в течение 2 ч. За это время испаряется до 1-2 г металлического хрома.

После завершения реакции охлаждение снимали, реактор заполняли аргоном. Продукт реакции сифонировали в сосуд Шленка. Вещество после отгонки растворителя и нерастворимый остаток из реактора объединяли, к полученной смеси добавля-