

И часть сульфида свинца, вероятно, образуется по данному пути, не исключая прямого взаимодействия PbO с сероводородом.

Таким образом, использование окислов металлов при поликонденсации анилина с серой позволяет сократить количество выделившегося сероводорода, а образующиеся при этом мелкодисперсные сульфиды могут служить полезными наполнителями полимера при получении композиционных материалов. Это позволяет отнести разработанный процесс к новому типу получения композиционных материалов — поликонденсационному наполнению полимера, когда побочный продукт поликонденсации одновременно является наполнителем полимера.

Синтез поли(амино)фениленсульфида. В колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником с отводом H_2S загрузили 8,37 г (0,09 моля) свежеперегнанного анилина, 5,76 г (0,18 моля) мелкоизмельченной элементарной серы и 5,04 г (0,09 моля) CaO. Реакционную массу перемешивали при 184–185° до полного прекращения кипения анилина (10 ч), затем еще 26 ч при 220°. Получено 18,4 г продукта, который растворили в 50 мл диоксана. Неорганический осадок отфильтровали, экстрагировали 30 ч кипящим диоксаном, сушили до постоянного веса. Выход 5,5 г.

Фильтрат при перемешивании высадили в 600 мл охлажденного метанола, выпавший осадок промыли метанолом, высушили до постоянного веса при 30°. Выход полимера 9,2 г (79,0% от анилина). Количество выделившегося сероводорода замерили по объему вытесненной сероводородной воды в градуированном сосуде, герметично соединенном с реакционной колбой.

ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках с КВр. Спектры ЯМР ^1H растворов полимеров в ДМСО- D_6 получены на спектрометре «Bruker WP-200» с фурье-преобразованием на частоте 200,13 МГц.

Содержание аминогрупп в полимере определяли ацилированием уксусным ангидридом по методике, описанной в работе [8]. Фотоэлектронные спектры получены на спектрометре XSAM-800 с использованием Mg-анода. В качестве внутреннего стандарта использовали пик 1S-электронов атомов углерода фенильного кольца ($E_{\text{cb}}=285$ эВ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Цырлякин В. А., Юферов А. М., Кумсков В. Н., Колбина Н. А., Лукьянова Л. К., Аккуратова О. А., Пугина З. И. А. с. 1102794 СССР // Б. И. 1984. № 26. С. 59.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Бахмутов В. И., Юферов А. М., Цырлякин В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 740.
3. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Новиков В. У., Юферов А. М., Коcherгин Ю. С., Кобзева Т. И., Лапицкий В. А., Ерж Б. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 11. С. 863.
4. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Тимофеева Г. А., Юферов Е. А., Бахмутов В. И., Юферов А. М., Ерж Б. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 602.
5. Meister O. // Berichte. 1869. В. 27. S. 2807.
6. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Павлова С. А., Журавлева И. В., Шевлякова Н. П. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 4.
7. Шубина Е. С., Эпштейн Л. М., Кравцов Д. Н., Шевлякова Н. П., Павлова С. А., Грибкова П. Н., Неделькин В. И., Сергеев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 223.
8. Губен-Вейль. Методы органической химии. Методы анализа. М., 1968. С. 674.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
25.IX.1986

УДК 541(64+183):539.2

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА СОСТАВ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ВО ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТКАХ

Липатов Ю. С., Семенович Г. М., Сергеева Л. М.,
Карабанова Л. В., Скиба С. И.

При исследовании адсорбции из многокомпонентных полимерных композиций нами экспериментально была установлена избирательная адсорбция одного из компонентов композиции на твердой поверхности, ведущая в дальнейшем, после окончания процесса формирования структуры, к не-

равномерному распределению полимерных компонентов различной природы в граничном слое по его толщине [1]. Изучение некоторых свойств полимер-полимерных композиций типа наполненных взаимопроникающих полимерных сеток в зависимости от соотношения компонентов показало, в частности, что свободная энергия образования связи полимер – наполнитель является функцией состава смеси [2]. Вероятно, в таких системах формируются граничные слои, свойства которых существенно зависят не только от природы наполнителя, но и от соотношения компонентов.

В настоящей работе поставлена задача прямым экспериментальным методом изучить изменение структуры граничного слоя во взаимопроникающих полимерных сетках, сформированных на твердой поверхности.

Исследования проводили методом МНПВО [3]. Для получения спектров МНПВО использовали приставки с призмами из стекла КРС-5 с углом падения 45 и 55° и числом отражений 14 и 16 соответственно. В качестве объекта была выбрана взаимопроникающая полимерная сетка на основе ПУ и ОЭА. ПУ синтезировали из полиокситетраметилена с $M=1000$ и аддукта триметилолпропана с 2,4-толуилендиизоцианатом. ОЭА получали методом радикальной полимеризации из три(оксиэтилен)- α , ω -диметакрилата. Инициатором служил ДАК. ОЭА предварительно вакуумировали, затем очищали, пропуская через хроматографическую колонку с окисью алюминия. Образцы в виде пленок получали методом одновременного отверждения компонентов при 80° в вакууме. Реакционную смесь отливали на стекла, предварительно очищенные раствором бихромата калия в серной кислоте. Отверженные пленки отделяли от подложки и регистрировали спектры МНПВО как со стороны границы раздела со стеклом, так и с воздухом, моделирующими высоко- и низкоэнергетическую границу раздела фаз соответственно.

На рис. 1 приведены спектры МНПВО (50/50 вес.% компонентов), зарегистрированные со стороны границы раздела со стеклом и воздухом, там же даны спектры МНПВО индивидуальных сеток, полученные в идентичных условиях. Сравнение этих спектров показывает, что в исследуемой сетке у поверхности стекла и границы раздела с воздухом формируются резко отличающиеся по составу слои. Слой, сформированный на стекле, обогащен ОЭА, а у границы раздела с воздухом формируется композиция с избыточной по отношению к объему концентрацией ПУ. Сравнение спектров МНПВО, зарегистрированных при $\theta=45$ и 55°, показывает, что по мере приближения к границе раздела со стеклом и воздухом концентрация избыточных компонентов растет.

Наблюдаемая картина перераспределения состава композиции вблизи межфазных границ сохраняется практически во всем диапазоне составов взаимопроникающих сеток, начиная от малых содержаний ОЭА и вплоть до 70 вес.% в смеси. Но особенно явно эффект перераспределения выражен в смесях с 10–50 вес.% ОЭА. В спектрах МНПВО с ≥ 70 вес.% ОЭА в основном проявляются полосы этого компонента, полосы ПУ значительно слабее.

Перераспределение в составе композиции вблизи межфазных границ сопровождается изменением формы и полуширины полос валентных колебаний групп C=O, NH. Параметры этих полос в спектрах МНПВО зависят от природы межфазной границы. С увеличением доли ОЭА в реакционной смеси в спектрах МНПВО яеток (рис. 2), зарегистрированных со стороны границы раздела со стеклом, начиная с 10 вес.% ОЭА, полоса групп C=O становится симметричной, высокочастотное плечо исчезает, полуширина полосы снижается. В то же время в спектрах МНПВО свободной поверхности дублетная структура полос валентных колебаний карбонильных групп сохраняется в широком диапазоне составов, полуширина практически постоянна вплоть до 50 вес.% ОЭА в смеси (рис. 2). Максимальное различие в полуширинках полос валентных колебаний групп C=O наблюдается в спектрах сеток, содержащих 10–50 вес.% ОЭА. В спектрах МНПВО свободной поверхности значение этого параметра в ~1,7 раза выше, чем в спектрах МНПВО, зарегистрированных со стороны раздела со стеклом. Концентрационный ход зависимости полуширин (рис. 2) полосы групп C=O подтверждает градиентный характер граничного слоя. С увеличением глубины проникновения излучения в образец ($\theta=45^\circ$) различия между спектрами МНПВО разных сторон образца

уменьшаются. В диапазоне составов с ≥ 70 вес.% ОЭА спектры внутреннего отражения почти не зависят от природы межфазной границы.

Рассмотрим причины, которые могут привести к изменениям в полуширинах и форме полос. В первую очередь эти эффекты обусловлены увеличением вклада компонента, преимущественно адсорбирующегося на межфазной границе. Полуширина полосы группы $C=O$ в спектрах ПУ в $\sim 1,4-1,7$ раз выше, чем в спектрах ОЭА, что и объясняет в определенной степени различие в полуширинах полос спектров МНПВО, зарегистрированных с разных сторон образца. Помимо непосредственного вклада в

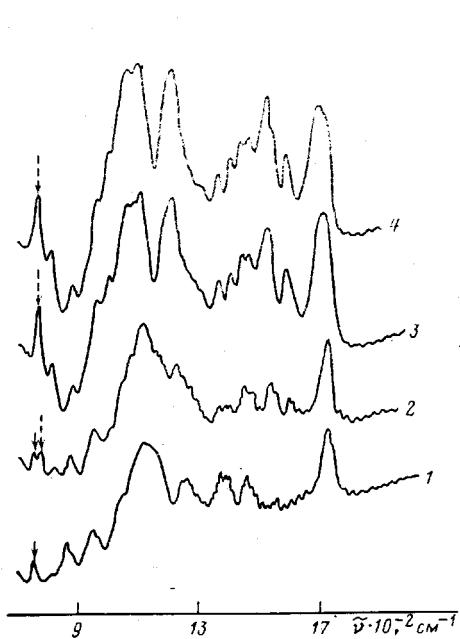


Рис. 1

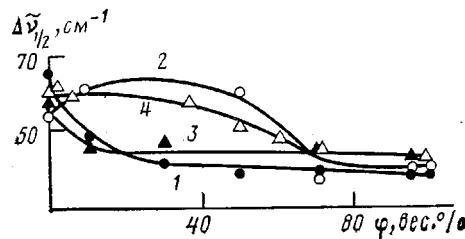


Рис. 2

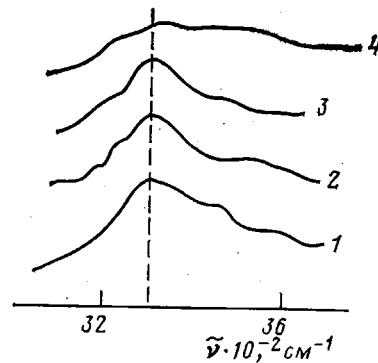


Рис. 3

Рис. 1. Спектры МНПВО ($\theta=55^\circ$) ОЭА (1), ПУ (4) и взаимопроникающей сетки на их основе с весовым соотношением компонентов 50:50 (2, 3), зарегистрированные со стороны границы раздела со стеклом (2) и воздухом (3). Сплошными и штриховыми стрелками в низкочастотной области спектров обозначены полосы ОЭА и ПУ соответственно

Рис. 2. Зависимости полуширины полосы ($\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$) в CO-колебаний в спектрах МНПВО, зарегистрированных со стороны границы раздела со стеклом (1, 3) и с воздухом (2, 4) при $\theta=45$ (3, 4) и 55° (1, 2) от содержания φ ОЭА

Рис. 3. Фрагменты спектров МНПВО ($\theta=45^\circ$) чистого ПУ (1) и сетки с 40 (2), 60 (3) и 70 вес.% ОЭА (4) в области валентных колебаний групп NH

спектр увеличение вблизи границы раздела концентрации одного из компонентов смеси должно приводить к изменению системы межмолекулярных взаимодействий.

Исследуемые нами взаимопроникающие сетки термодинамически несовместимы. Свободная энергия смешения компонентов положительна и проходит через максимум в среднем диапазоне составов [4]. Исходная реакционная система представляет собой гомогенную смесь. По мере отверждения смеси на стекле наряду с избирательной адсорбцией ОЭА протекает процесс микрофазового разделения системы, скорость которого зависит от соотношения компонентов [5]. Вследствие протекания реакции спшивания и образования сетчатой структуры процесс не доходит до полного фазового разделения и остается незавершенным [5, 6]. В связи с этим протяженность и толщина межфазной области [7], а следовательно и система межмолекулярных взаимодействий является функцией состава. Об этом, в частности, свидетельствуют спектры МНПВО в области валентных колебаний групп NH (рис. 3).

С ростом концентрации ПЭА плечо слабосвязанных групп NH при 3420 см^{-1} сначала уменьшается по интенсивности, при 60 вес. % ОЭА оно практически не наблюдается. Основной максимум при этом смещается несколько в высокочастотную сторону. Дальнейшее повышение концентрации ОЭА приводит к уширению полосы валентных колебаний групп NH, полоса слабосвязанных групп становится при этом сравнимой по интенсивности с основным максимумом. Естественно, что повышение концентрации одного из компонентов на межфазной границе вызывает перераспределение в системе межмолекулярных взаимодействий, в частности сетки водородных связей. К тому же в спектрах МНПВО чистого ПУ полуширина и форма полос валентных колебаний групп C=O и NH также зависит от природы межфазной границы. На свободной поверхности значения полуширины полосы $\nu(\text{C=O})$ ниже на $\sim 10-12 \text{ см}^{-1}$, а плечо при 3420 см^{-1} более явно выражено, чем в спектрах, зарегистрированных со стороны границы раздела со стеклом. Эти отличия могут быть обусловлены изменением конформации и плотности упаковки макромолекул ПУ, а также перераспределением системы межмолекулярных взаимодействий.

Спектры ОЭА различаются мало, лишь в спектре свободной поверхности просматривается высокочастотное плечо при 1732 см^{-1} , которого нет в явном виде на границе раздела со стеклом.

Таким образом, при формировании наполненных взаимопроникающих сеток вблизи поверхности наполнителей образуются граничные слои с существенно отличной от объема системой межмолекулярных взаимодействий и составом композиции. Обогащение граничного слоя тем или другим компонентом смеси зависит от энергетических характеристик наполнителя и свободной поверхностной энергии компонентов системы. Максимальные различия в структуре граничных слоев, сформированных у наполнителей различной природы, проявляются в диапазоне составов, характеризующемся наибольшими положительными значениями свободной энергии смешения компонентов. Перераспределение системы межмолекулярных взаимодействий и состава реакционной смеси вблизи поверхности наполнителя должны оказать определяющее влияние на скорость отверждения компонентов и процесс микрофазового разделения смеси, что имеет важное значение в определении конечных свойств наполненных сеток.

ЛИТЕРАТУРА

- Семенович Г. М., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Тодосийчук Т. Т., Корнияка Н. А., Кривошеев Н. А., Высота С. А., Марченко А. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2375.
- Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горбач Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 855.
- Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения М. 1970. 336 с.
- Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горбач Л. А., Скиба С. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 274
- Липатов Ю. С., Григорьева О. П., Сергеева Л. М., Шилов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 335.
- Липатов Ю. С. // Механика композитных материалов. 1983. № 5. С. 771.
- Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев. 1984. 344 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
29.IX.1986

УДК 541.64:539.199

УПРУГОСТЬ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПРИ НАЛИЧИИ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ПРЕПЯТСТВИЯ

Нечаев С. К., Хохлов А. Р.

Известно, что в сухих полимерных сетках отдельные субцепи (т. е. цепи между двумя соседними точками ветвления или сшивками), как правило, сильно перепутаны друг с другом. То обстоятельство, что реальные