

Из полученных данных следует, что в случае гомогенной полимеризации образование (в дополнение к сетке зацепления) сетки, сформированной за счет химических связей, заметно не влияет на кинетические параметры полимеризации — начальную скорость и темп нарастания гель-эффекта, а лишь сокращает начальный стационарный участок.

На третьем участке кинетической кривой — области автоторможения — реакция роста цепи переходит в диффузионно-контролируемую область. При этом величина приведенной скорости полимеризации проходит через

Значения коэффициентов *A* и *B* в уравнении, связывающем конверсию начала автоускорения процесса полимеризации с соотношением концентраций сшивющего агента и мономера в системе

Система	<i>A</i>	<i>B</i> · 10 ³	<i>T</i> °
MMA — ДМЭГ (ТГМ-4)	9	3	60
BMA — ДМЭГ	21	2,7	60
BMA — ДМЭГ	34	3	80
OMA — ДМЭГ *	12,5	2,5	60
OMA — ТГМ-4 *	12,5	4	60
MЭГ — ДМЭГ	6	3	60

* $[CA]/[M] > 10^{-3}$.

максимум и резко падает. Для всех рассмотренных систем степень превращения, при которой наблюдается максимум приведенной скорости полимеризации, слабо уменьшается с ростом концентрации бифункционального соединения. Предельная конверсия при полимеризации MMA и BMA при 60° несколько уменьшается с увеличением концентрации сшивющего агента, при полимеризации BMA (*T*=80°) и OMA не зависит от его содержания.

Из полученных кинетических закономерностей следует, что процесс формирования химической сетки при гомогенной радикальной полимеризации метакрилатов, когда концентрация сшивателя невелика, лишь накладывается на обычный процесс формирования сетки за счет физических зацеплений, никак не влияя на последний. В случае, когда введение сшивющего агента приводит к переходу от гомогенной к гетерогенной полимеризации (BMA — ДМЭГ, *T*=60°), образование неоднородностей сопровождается изменением кинетических параметров. При этом сшивющий агент действует подобно осадителю, что, естественно, сказывается и на процессе образования сетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Horie K., Otagawa A., Muraoka M., Mita I. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. № 2. P. 445.
2. Whitney R., Burchard W. // Makromolek Chem. 1980. B. 181. S. 869.
3. Gordon M., Roe R. // J. Polymer Sci. 1956. V. 21. P. 27.
4. Gordon M., Roe R. // J. Polymer Sci. 1956. V. 21. P. 57.
5. Walling G. // J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 1. P. 441.
6. Калечиц И. И., Зубов В. П., Кузьмин М. Г., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 576.
7. Hayden P., Melville H. // J. Polymer Sci. 1960. V. 43. P. 215.
8. Эдельштейн О. А., Смирнов Б. Р., Грачев В. П., Королев Г. В. // Химия ароматических и непредельных соединений. Иркутск, 1971. С. 347.
9. Череп Е. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1984. 146 с.
10. Schulz G., Harborth G. // Macromolek Chem. 1947. B. 1. S. 106.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт глазных болезней

Поступила в редакцию
14.VII.1987

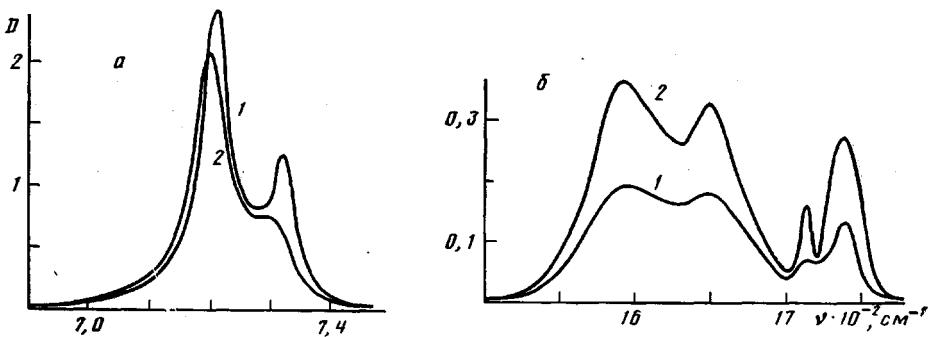
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ИЗНОСЕ

Тохметов А. Т., Веттегрен В. И.

Феноменологическому исследованию износа полимеров при трении посвящено довольно большое количество работ [1–3]. Однако молекулярный механизм износа полимеров исследован значительно меньше. В последнее время для изучения механизма износа все чаще привлекают такие тонкие физические методы исследования, как рентгеноструктурный анализ [4], масс-спектроскопия [5], поляризационно-оптический метод [6]. Широкое распространение для изучения поверхностного слоя полимеров получает ИК-спектроскопия МНПВО. Этим методом были зафиксированы разрывы полимерных молекул при износе [7].

В настоящей работе при помощи МНПВО изучали изменение кристалличности, конформационного состава и разрывы молекул различных полимеров, подвергнутых интенсивному абразивному износу. Измерения были проведены на образцах ПЭ, ПП, ПТФЭ, ПВС, ПЭТФ и ПА-66. ИК-спектры поверхностного слоя толщиной ~ 1 мкм получены при помощи приставок МНПВО к спектрофотометрам «Specord



ИК-спектр ПЭ до (1) и после износа (2) в области частот 690–750 (а) и 1500–1800 cm^{-1} (б)

IR-75» (ГДР) и DS-403G (Япония) с призмами МНПВО из KRS-5 с углом падения света на границу раздела призма – полимер 45° . Скорость записи спектров выбирали таким образом, чтобы избежать динамических искажений формы исследуемых полос.

Эффективную толщину поверхностного слоя рассчитывали по формулам, предложенным в работе [8]. При этом принимали, что коэффициент преломления исследуемого слоя равен коэффициенту преломления объема полимера. Основанием для такого допущения явились данные, полученные при расчетах констант поверхности из спектров МНПВО [9]. Для исследования выбирали слабые полосы, показатель поглощения которых $\chi < 1$. В этом случае эффектом внутреннего поля можно пренебречь [10] и использовать для расчета простые формулы [8]. Для определения строения кристаллических областей в ПЭ измеряли интенсивность компонент дублета $721–731 \text{ cm}^{-1}$ и расстояние между ними.

На рисунке показан спектр ПЭ до и после износа в области 690–750 cm^{-1} . После износа коэффициент поглощения полос дублета уменьшился. Наиболее значительный эффект наблюдается для полосы 731 cm^{-1} , коэффициент поглощения которой прямо пропорционален концентрации CH_2 -групп в гексагональных кристаллографических ячейках ПЭ [11]. Поэтому уменьшение коэффициента поглощения этой полосы (в 1,7 раза) показывает, что в процессе износа разрушаются кристаллы полимера.

Известно [12], что разность частот $\Delta\nu$ компонент дублета $721–731 \text{ cm}^{-1}$ растет при увеличении совершенства укладки молекул и уменьшении расстояния между цепями ПЭ в кристаллитах. Разность частот в исследован-

Результаты ИК-спектроскопического исследования изменения поверхностного слоя при износе

Полимер	$\nu, \text{ см}^{-1}$	Отнесение полосы, модификация	$\Delta\kappa, \text{ м}^{-1}$
Изменение строения кристаллических областей			
ПЭ ПА-66	731	T_4	-51
	1202	α	-80
	1172	γ	20
	1030	γ	60
	835	α	-30
Изменение концентрации регулярных последовательностей			
ПЭ ПВС ПП	721	T_4	-35
	1146	T_m	-227
	998	TG_m	-10
	899	TG_m	-9
	842	TG_m	-25
ПТФЭ	638	TG_m	-30
Изменение концентрации нарушений регулярности			
ПЭ	1378	$G TG$	5
	1355	GG	4
	1303	GTG	3
ПТФЭ ПЭТФ	625	T_4	15
	1100	TGT	27
	1043	TGT	7
	898	TGT	3
Накопление концентрации концевых групп *			
ПП	1740	$R_1-C(=O)OR_2$ (1,2)	18
	1375	$R-CH_3$ (6,7)	21
ПЭ	1743	$R_1-C(=O)OR_2$ (0,8)	12
	1710	$R-C(=O)OH$ (0,4)	8
	1645	$RHC=CH_2$ (7,5)	13
	1378	$R-CH_3$ (3,5)	11
ПВС	1735	$R-C(=O)H$ (5,8)	35
	1655	$R_1HC=CHR_2$ (2,7)	35
ПА-66	1740	$R_1-C(=O)OR_2$ (0,4)	13
	1636	$RHC=CH_2$ (1,7)	3

* Цифры показывают изменение концентрации концевых групп соответствующих типов, нм^{-3} .
 Примечание. T_4 — плоская конформация длиной в четыре мономерных звена; T_m — плоская конформация, число m мономерных звеньев в которой неизвестно; G — гош-конформация; T — транс-конформация; $\Delta\kappa$ — изменение коэффициента поглощения.

ных образцах до износа составляла $\Delta\nu=11,1 \text{ см}^{-1}$, после износа $\Delta\nu=10,4 \text{ см}^{-1}$. Уменьшение $\Delta\nu$ свидетельствует о том, что при износе уменьшается совершенство строения оставшихся после разрушения кристаллических областей.

Измерения на образцах ПА-66 показали, что после износа коэффициент поглощения полос 835 и 1202 см^{-1} , соответствующих наиболее совершенной α -модификации [11], уменьшился в 1,3–1,4 раза, а коэффициент поглощения полос 1030 и 1172 см^{-1} , соответствующих менее совершенной γ -модификации кристаллической решетки [11], возрос в 1,4–1,7 раза.

Для определения изменений регулярного строения полимерных молекул измеряли коэффициент поглощения χ полос регулярности, частота максимума которых приведена в таблице.

Согласно работе [11], эти полосы в спектрах ПВС, ПЭ, ПП и ПТФЭ соответствуют колебаниям регулярных последовательностей длиной более четырех мономерных единиц, располагающихся как в кристаллических, так и в аморфных областях полимера. Из таблицы следует, что после износа концентрация регулярных последовательностей полимерных молекул уменьшается.

Известно [13], что разность коэффициентов поглощения полос 721 и 731 см^{-1} равна коэффициенту поглощения маятниковых колебаний регулярных последовательностей *транс*-изомеров в аморфных областях ПЭ. Из таблицы видно, что эта разность после износа растет. По-видимому, это происходит из-за разрушения кристаллитов и перехода части регулярных последовательностей в аморфные области.

Результаты измерений χ полос, соответствующих нарушениям регулярного строения полимерных молекул, показывают, что при износе общая концентрация нарушений регулярного строения полимерных молекул повышается.

На рисунке приведен ИК-спектр поглощения поверхностного слоя ПЭ до и после износа. Видно, что после износа увеличился χ полос в области 1500 – 1800 см^{-1} . Известно [14], что эти полосы соответствуют колебаниям, локализованным на концах полимерных молекул, строение которых показано в таблице.

Это явление оказалось общим для целого ряда полимеров (ПЭ, ПП, ПВС, ПА-66): после износа растет концентрация концевых групп, образующихся после разрыва полимерных молекул.

Таким образом, в процессе износа полимеров уменьшается степень кристалличности и совершенство строения кристаллических областей; падает концентрация регулярных последовательностей в аморфных областях и соответственно растет концентрация нарушений регулярного строения полимерных молекул; одновременно растет концентрация концевых групп вследствие разрыва полимерных молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М., Лаврентьев В. В. Трение и износ полимеров. Л., 1972, 240 с.
2. Белый В. А., Свириденок А. И., Петраковец М. И., Савкин В. Г. Трение полимеров. М., 1972. 202 с.
3. Белый В. А., Свириденок А. И., Петраковец М. И., Савкин В. Г. Трение и износ материалов на основе полимеров. Минск, 1976. 432 с.
4. Агулов И. И., Горюховский Г. А. // Механика полимеров. 1965. № 6. С. 114.
5. Любарский И. М., Белый В. А. // Всесоюз. симпоз. о природе трения твердых тел. Минск, 1969. С. 270.
6. Белый В. А., Переплетчиков В. М., Савкин В. Г., Свириденок А. И. // Завод. лаб. 1969. № 12. С. 36.
7. Дырда В. И., Веттергрен В. И., Надутый В. П. // Каучук и резина. 1976. № 4. С. 26.
8. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М., 1971. 333 с.
9. Веттергрен В. И., Чмель А. Е. // Журн. прикл. спектроскопии. 1973. Т. 19. № 5. С. 943.
10. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л., 1972. 264 с.

11. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 472 с.
12. Tasumi M., Shimanouchi T. // J. Chem. Phys. 1965. V. 48. № 3. P. 1245.
13. Krimm S., Liang C. // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. № 3. P. 549.
14. Применение спектроскопии в химии/Под ред. Веста В. М., 1959. 240 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
20.VII.1987

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРОМЧЕВИНОУРЕТАНОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА

Турков В. К., Липатников Н. А., Забоеva Л. Н.,
Нестеров А. Е., Грищенко А. Е.

Синтез блок-сополимеров — один из перспективных способов модификации полимеров и создания материалов с новыми свойствами [1]. Особенно широкие возможности регулирования структуры и свойств такого рода систем открываются при получении блок-сополиуретанов. Задача заключается в установлении корреляций между молекулярной и надмолекулярной структурами и физико-химическими и физико-механическими свойствами такого рода систем.

В настоящей работе изучены релаксационные свойства ряда полиэфиромочевиноуретанов (ПЭМУ), различающихся по содержанию гибких и жестких фрагментов в молекулах блок-сополиуретана.

Общая химическая формула изученных ПЭМУ имеет вид $[-C(O)NHR'NHCO(O)NH-]_n - [-R'NHCO(O)OR''O-]_m$, где $R = -R'NHCO(O)OR''OC(O)NHR'$ — остаток олигоуретандиамина (БД-3); $R' = -C_6H_4CH_2C_6H_4$ — остаток 4,4-дифенилметандиизоцианата (МДИ); $R'' = -(CH_2)_4O$; O — остаток полифурита (ПФ); $R''' = -(CH_2)_4O_3(CH_2)_4$ — остаток тетрабутандиола.

Линейные ПЭМУ получали взаимодействием МДИ со смесью БД-3 с ПФ в 10%-ном растворе в ДМФА. Раствор ингредиентов перемешивали в инертной атмосфере в течение 1 ч при 343 К, выдерживали при комнатной температуре в течение 3 сут и стабилизировали добавкой 2% этилового спирта. Мольное соотношение БД-3 и ПФ изменяли через 0,1. Относительная мольная концентрация БД-3, входящего в общую химическую формулу, выраженная как $K = [n]/([n]+[m])$, где $[n]$ и $[m]$ — количество блоков в сополимере, а также обозначения N образцов представлены ниже. Пленки для исследований получали отливом на ПТФЭ-подложку при 343 К.

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1

Температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \phi$ измеряли с помощью торсионного маятника с электромагнитной схемой регистрации [2]. Значение тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ определяли с помощью моста переменного тока ВМ-484 на фиксированной частоте 1592 Гц в области 83–473 К. Образец в виде тонкой пленки зажимали между двумя электродами из нержавеющей стали и помещали в воздушный термостат. Точность терmostатирования $\pm 0,5$ К. Скорость повышения температуры 2 град/мин. Перед проведением измерений образцы предварительно подвергались вакуумированию (10^{-3} мм рт. ст.) в течение 36 ч.

Результаты измерений представлены на рисунке. Как видно, на температурных зависимостях $\tan \phi$ и $\tan \delta$ обнаруживаются несколько релаксационных переходов, свидетельствующих о сложной морфологии исследованных образцов. Можно выделить четыре области переходов: 153, 233, 323 и 413 К.

Низкотемпературный релаксационный процесс обусловлен движением небольших участков цепи, содержащих несколько химических связей. Ин-