

материалах, так как в зависимости от толщины поверхностного слоя и количества гликолевых молекул на границе раздела существенно меняется конформационное состояние полимерных цепей полиоксиметилена и молекулярная подвижность.

1. *Фабуляк Ф. Г.* Релаксационные процессы в поверхностном слое модификаторов аэросила.— В кн.: Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. Киев: Наук. думка, 1976, с. 47—50.
2. *Молекулярная подвижность в граничных слоях эпоксидной смолы на поверхности модифицированных аэросилов / Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, В. И. Ватаманюк, З. Л. Новицкий.*— Докл. АН СССР, 1973, 212, № 4, с. 925—927.
3. *Фабуляк Ф. Г., Суло С. А., Липатов Ю. С.* Изучение молекулярной подвижности в наполненном олигооксипропиленгликоле.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1981, 23, № 12, с. 910—912.
4. *Дипольная и ЯМР релаксации трехмерных полимеров на поверхности модифицированных аэросилов / Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Б. М. Шиндак и др.*— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1974, № 8, с. 720—723.
5. *Гофман Дж., Вильямс Г., Пассаглиа Е.* Анализ α -, β - и γ -релаксационных процессов в полихлортрифторэтилене и полиэтилене: диэлектрические и механические свойства.— В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 193—272.
6. *Михайлов Г. П.* Диэлектрические потери и поляризация полимеров.— Успехи химии, 1955, 24, № 7, с. 875—900.
7. *Шатцки Г. Ф.* Молекулярная интерпретация γ -перехода в полиэтилене и его производных.— В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 156—157.
8. *Schatzki T. F.* Discussion.— J. Polym. Sci., 1962, 57, N 165, p. 496—497.
9. *Normal vibration and koman spectrum of polyoxymethelene / H. Tadokoro, A. Kobayashi, G. Kowaguchi et al.*— J. Chem. Phys., 1961, 35, N 3, p. 369—383.
10. *Molecular configuration of polyoxymethylene / H. Tadokoro, T. Jasumoto, S. Murahashi, I. Nitto.*— J. Polym. Sci., 1960, 44, N 143, p. 266—269.
11. *Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке.*— М.: Химия, 1976.— 471 с.
12. *Infrared absorption spectra of polyacrilonitrile and deuterated polyacrilonitriles / H. Tadokoro, S. Murahashi, R. Jamadera, T. J. Kamei.*— J. Polym. Sci., A, 1963, 1, N 10, p. 3029—3042.
13. *Олейник Э. Ф., Ениколопан Н. С.* ИК-спектры и конформация цепей полиоксиметилена.— Высокомолекуляр. соединения, 1966, 8, № 4, с. 583—589.
14. *Miuzawa T.* Molecular vibrations and structures of high polymers. 1. General method of normal coordinate. Treatment by internal coordinates and infrared frequencies.— J. Chem. Phys., 1961, 35, N 6, p. 693—703.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР, Киев

Поступила 09.02.83

УДК 678.664:536.63

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАПОЛНЕННОГО САЖЕЙ СЕГМЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭФИРУРЕТАНА

Ю. Ю. Керча, В. А. Кузьмина, С. В. Лаптий, Л. Б. Гончарова,
Г. Н. Чумикова, А. П. Греков

Сегментированные полиэфируретаны (ПЭУ), проявляющие термоэластопластичные свойства, постоянно привлекают внимание исследователей. Значительной проблемой для таких систем, обусловленной высокой вязкостью их расплавов, является введение в них наполнителей. Одним из перспективных методов введения наполнителей в подобные полимеры является введение их в исходную реакционную смесь, вязкость которой еще невелика. Однако присутствие границы раздела с твердым телом может оказывать влияние на процесс полимеризации (поликонденсации) [1, 2], что сказывается на структуре и комплексе свойств наполненной полимерной системы.

Цель нашей работы — исследовать структуру и свойства саженополненного сегментированного ПЭУ, синтезированного в массе двухстадийным способом [3] на основе олигоокситетраметиленгликоля (мо-

лекулярной массы 1000), 4,4'-дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола. На первой стадии синтеза получали изоцианатный форполимер взаимодействием олигоэфира и диизоцианата, на второй — изоцианатный форполимер вводили при интенсивном перемешивании в смесь 1,4-бутандиола и сажи марки ПМ-100. Полученную композицию наносили на тефлоновую подложку и отверждали при температуре 110°. Содержание сажи в композициях составляло 1, 3, 5, 10 и 30 %. Значения вязкости η_{sp} приведены в таблице.

Температурные характеристики и вязкость сегментированного полиэфируретана, наполненного сажей

Содержание сажи в образце, %	$T_{ст}$ гибких блоков, °С			Скачок теплоемкости при стекловании, кДж/кг·К	$T_{ст}$ жестких блоков, °С			Скачок теплоемкости при стекловании, кДж/кг·К	$T_{мех. ст.}$ °С	T_g^* °С	η_{sp}
	Начальная	Конечная	Среднее значение		Начальная	Конечная	Среднее значение				
Исходный	-60	-34	-47	0,50	41	66	53,5	0,12	-42	160	0,90
1	-58	-38	-48	0,42	27	50	38,5	0,25	-45	100	0,81
3	-60	-34	-47	0,33	36	52	44	0,33	-42	160	0,77
5	-60	-34	-47	0,42	36	52	44	0,25	-45	155	0,71
10	-60	-40	-50	0,42	28	42	35	0,29	-51	90	0,69
30	-64	-47	-55,5	0,35	27	41	34	0,25	-51	80	0,67

* Данные получены при $\sigma=1$ кг/см², скоростях охлаждения и нагревания 5 и 2,5 град/мин соответственно.

Образцы ПЭУ исследовали методами дифференциальной микрокалориметрии (скорость нагревания 1 град/мин; температура от -100 до +130°), термомеханического анализа (установка УИП-70) и ИК-спектроскопии (спектрофотометр UR-20).

Известной особенностью сегментированных полиуретанов является способность их гибких и жестких сегментов макроцепи к раздельному стеклованию [4, 5] порой при сильно отличающихся температурах, что является следствием микрофазового расслоения и находит свое выражение на кривой температурной зависимости удельной теплоемкости, по крайней мере, в двух температурных переходах. В исследованном ПЭУ первый переход (от -60 до -34°) обусловлен проявлением подвижности гибких олигоокситетраметиленовых блоков (ООТМ-блоков), второй (41—66°) — проявлением подвижности в областях, образованных жесткими уретансодержащими блоками. Действительно, в ИК-спектре этого образца в области валентных колебаний C=O уретановой группировки присутствует полоса 1710 см⁻¹, характеризующая колебания самоассоциированных карбонил в полимерных ассоциатах [6, 7].

Введение сажи в исходную реакционную смесь приводит к существенному изменению комплекса свойств ПЭУ (см. таблицу). Анализируя результаты исследования, мы сочли возможным рассматривать раздельно влияние малых (1, 3 и 5 %) и умеренных (10, 30 %) добавок на структуру и свойства ПЭУ.

Как видно из таблицы и рис. 1, для образцов с 1 %-ным наполнением температура стеклования $T_{ст}$ ООТМ-блоков несколько понизилась, по сравнению с исходным ПЭУ, сузился и интервал этого процесса, что свидетельствует о возросшей подвижности гибких блоков; однако произошло и значительное увеличение подвижности жестких уретансодержащих сегментов, о чем свидетельствует понижение и высокотемпературного стеклования. Следует отметить также понижение механического стеклования системы, то есть более ранний переход системы в область высокоэластичности. Если понижение $T_{ст}$ гибких блоков может свидетельствовать об усилении микрофазового разделения в сис-

теме, то аналогичное явление для уретансодержащих сегментов обычно свидетельствует об обратном процессе. Обнаруженное наряду со сказанным понижение вязкости растворов $\eta_{\text{ин}}$ систем ПЭУ с 1—5 %-ным содержанием сажи (см. рис. 1, таблицу) дает основание полагать, что указанное явление обусловлено, в первую очередь, более низкой молекулярной массой полимера, образующегося в присутствии малых добавок сажи. При этом ИК-спектры ПЭУ с 1 % сажи не обнаруживают каких-либо заметных изменений в структуре (рис. 2).

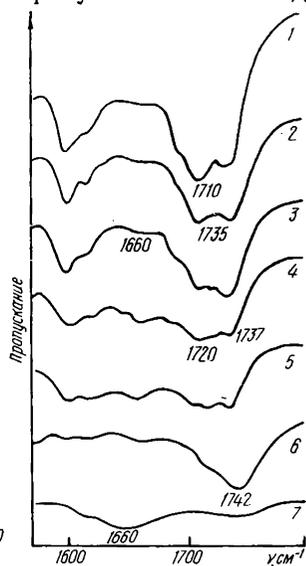
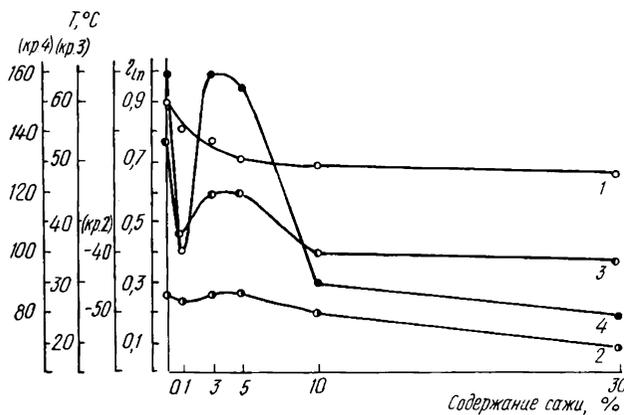


Рис. 1. Зависимость логарифмической вязкости (1), температур стеклования ООТМ-блоков (2), уретансодержащих блоков (3), температуры текучести (4) ПЭУ от содержания сажи.

Рис. 2. Спектры пропускания образцов ПЭУ: 1 — исходный; 2 — с 1; 3 — 3; 4 — 5; 5 — 10; 6 — 30 %-ным содержанием сажи; 7 — гель-фракция.

Известно [1], что твердая поверхность может оказывать существенное влияние на реакцию полиприсоединения, какой является процесс уретанообразования. Роль поверхности при формировании макромолекул сводится к упорядочению сорбированных на ней исходных мономеров (олигомеров). Структура адсорбционного слоя, интенсивность взаимодействия функциональных групп мономера с поверхностью могут определять характер влияния твердых добавок на процесс полимерообразования.

В нашем случае сажа предварительно смешивалась с бутандиолом, играющим при синтезе ПЭУ роль удлинителя цепи. Следовательно, уже до смешения с макродиизоцианатом часть гидроксильных групп бутандиола, вступая во взаимодействие с имеющимися на поверхности сажи функциональными группами (карбоксильной, гидроксильной, карбонильной) [8], могла быть либо активизирована, либо (при сильных взаимодействиях) заблокирована [1]. И то и другое способствовало образованию полимера с более низкой молекулярной массой.

Уже увеличение содержания сажи в ПЭУ до 3—5 % наряду с некоторыми изменениями его термических характеристик (см. рис. 1) приводит к изменениям его тонкой структуры. Как видно из рис. 2, ухудшаются условия самоассоциации уретановых групп: наряду с полосой 1710 см^{-1} появляется полоса 1720 см^{-1} , характеризующая, согласно [6], колебания самоассоциированных карбонил в ассоциатах меньших размеров. Кроме того, в спектре появляется полоса с $\nu=1660 \text{ см}^{-1}$, которую, по-видимому, можно связать как с присутствием мочевинных групп, образующихся за счет взаимодействия адсорбированной сажей воды с изоцианатной группой макродиизоцианата, так и групп, образующихся в результате взаимодействия макродиизоцианата с карбоксильной группой сажи. Таким образом, наряду с дисперсионным физическим взаимодействием сажи с ПЭУ, приводящим к понижению моле-

кулярной массы системы, возможно возникновение физических и химических связей с участием сажевых частиц, обуславливающее усиливающее действие сажи. Большое значение для эффекта усиления наполнителем имеет интенсивность межмолекулярных взаимодействий в полимере: чем она меньше, тем заметнее эффект усиления. В системах с большим исходным межмолекулярным взаимодействием, каким является исследованный ПЭУ, усиливающее влияние сажи должно быть значительно слабее. Вместе с тем, как было показано в [9], для сегментированных полиуретанов может наблюдаться не прямое, а опосредованное усиление системы под действием малых добавок наполнителей, заключающееся в том, что наполнитель, способствуя сегрегации жестких блоков, усиливает жесткие домены, выступающие в роли узлов физической сетки. Это должно приводить к повышению температуры текучести T_T системы, однако понижение молекулярной массы полимера обуславливает обратный эффект. Вероятно, в результате преобладания действия первого из этих двух факторов T_T образцов с 3, 5 %-ным наполнением растет по сравнению с T_T образцов, содержащих 1 % наполнителя, однако не превышает T_T исходного ПЭУ (см. таблицу, рис. 1).

Умеренные добавки сажи (10, 30 %) в реакционную смесь вызывают сильное увеличение сегментальной подвижности гибкой и жесткой составляющей макромолекул наполненного полимера, также наблюдается еще более раннее проявление системой высокоэластичности (см. таблицу). Очень существенные изменения наблюдаются в ИК-спектрах. При 30 %-ном содержании наполнителя интенсивность полос 1710 и 1720 см^{-1} , характеризующих, как отмечалось выше, колебания самоассоциированных карбонил в ассоциатах разных размеров, резко падает, и в спектре присутствует практически только полоса, характеризующая неассоциированные $\text{C}=\text{O}$ -группы, 1742 см^{-1} (см. рис. 2).

Сравнение ИК-спектров всех исследованных систем в области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ уретановой группировки показывает, что при введении сажи система водородных связей в ПЭУ претерпевает значительные изменения. Эти изменения однозначно можно объяснить ухудшением условий для самоассоциации уретановых групп при введении наполнителя. Изменения в спектрах при небольших количествах наполнителя аналогичны наблюдаемым при повышенных температурах линейного полиуретана [7] и сводятся к перераспределению по размерам ассоциатов с H -связями и увеличением числа неассоциированных карбонил. Введение 30 % сажи приводит к существенному перераспределению интенсивностей полос в области валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$, которое однозначно связывается с нарушением самоассоциации жестких сегментов. А это приводит к разрыхлению жестких доменов и наблюдаемому падению T_T системы (см. рис. 1, таблицу).

В заключение следует отметить также, что малые наполнения характеризуются отличительным влиянием на структуру и комплекс свойств наполненной системы независимо от того, вводится ли наполнитель в готовый полимер [10, 11] или в реакционную смесь, как рассматривалось в нашем исследовании.

Таким образом, введение наполнителя (сажи) в исходную реакционную смесь ПЭУ приводит к существенному изменению его свойств в силу того, что присутствие границы раздела с твердым телом в процессе полимерообразования вызывает наряду с понижением молекулярной массы системы и структурные нарушения, проявляющиеся в разрыхлении жестких доменов, играющих роль узлов физической сетки в сегментированных полиуретанах.

1. Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток.— Киев : Наук. думка, 1974.— 208 с.
2. Липатов Ю. С. Влияние границы раздела на реакции синтеза и структуру трехмерных полимеров.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1968, 10, № 12, с. 2737—2742.

3. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов.— Киев : Наук. думка, 1970.— 279 с.
4. Исследование множественных переходов в полиуретансемикарбазидах / Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, А. П. Греков, Р. Л. Шаповал.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1972, 14, № 15, с. 1187—1192.
5. Об особенностях термического и термомеханического поведения наполненного полиуретансемикарбазида / Ю. С. Липатов, Л. А. Косенко, Ю. Ю. Керча, В. В. Ярошенко.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 2, с. 128—131.
6. Жарков В. В., Копусов Л. И., Козлова Т. В. ИК-спектроскопия для изучения синтеза и структуры полиуретанов.— Пласт. массы, 1981, № 2, с. 41—45.
7. О характере и механизмах влияния термической предыстории на структуру и молекулярную подвижность кристаллизующегося полиуретана / Ю. В. Зеленев, М. П. Летуновский, Т. В. Козлова, В. В. Жарков.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1978, 20, № 2, с. 306—313.
8. Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука.— М. : Химия, 1968.— 215 с.
9. Температурные переходы в блоксополиуретане и влияние на них границы раздела с твердым телом / Ю. С. Липатов, Л. А. Косенко, Ю. Ю. Керча, Н. А. Липатников.— Высокомолекуляр. соединения, Сер. А, 1973, 15, № 5, с. 1057—1066.
10. Крафчик С. С., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С. Исследование изотермической кристаллизации наполненного линейного полиуретана.— Синтез и физико-химия полимеров, 1971, вып. 8, с. 103—108.
11. Исследование влияния наполнителей на деформационное поведение сегментированного полиамидоуретана / Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Л. А. Косенко, Г. А. Янголь.— В кн.: Физико-химические свойства и синтез высокомолекулярных соединений.— Киев : Наук. думка, 1976, с. 69—76.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР, Киев

Поступила 03.05.83

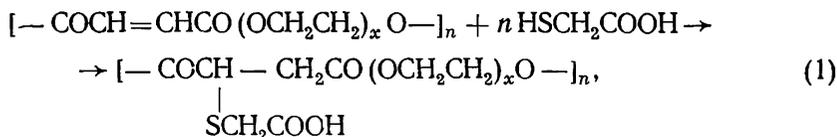
УДК 547.261.1

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕРКАПТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИЭФИРАМИ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЛИКОЛЕЙ

Ю. В. Танчук, А. А. Корниенко, С. И. Котенко

В предыдущем сообщении [1] нами показано, что меркаптоуксусная кислота (МУК) легко присоединяется по двойной связи моно- и диэфиров малеиновой кислоты с образованием соответствующих производных карбоксиметилмеркаптоянтарной кислоты. По нашему мнению, эта реакция может быть использована для химической модификации (полной или частичной) непредельных полиэфиров с целью увеличения их гидрофильности и получения таким образом иономеров и полиэлектролитов гетероцепного типа, обладающих способностью набухать и растворяться в воде и водных растворах минеральных и органических оснований.

В настоящей работе показано, что МУК легко присоединяется по двойной связи полиэфиров малеиновой кислоты и гликолей с образованием сложных полиэфиров меркаптоянтарной кислоты и этилен-, диэтилен- и триэтиленгликоля (полиэфироокислот) по схеме



где $x=1, 2$ и 3 ; $n=40-47$. Изучена кинетика этой реакции.

Скорость образования полиэфироокислот определяли иодометрическим титрованием по уменьшению концентрации сульфгидрильных групп ($-\text{SH}$) в процессе реакции. Реакцию проводили в среде диметилформамида (ДМФА). Как и в случае мономерных эфиров малеиновой кислоты [1], присоединение МУК по двойной связи полиэфиров в этих условиях проходит в отсутствие катализатора (оснований, ди- и триэтиламина [2] (ТЭА), метилата натрия [3]). Здесь, как и в случае моно-