

В этой работе мы не сопоставляли фрикционные и акустические свойства при температурах размягчения, когда трение становится нестабильным (появляется так называемая «зона заедания») [10].

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
14 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, В. В. Лаврентьев, Трение и износ полимеров, «Химия», 1972.
2. Г. М. Бартенев, А. И. Елькин, В. Н. Николаев, Высокомолек. соед., А10, 808, 1968.
3. С. Б. Ратнер, И. И. Фарберова, О. В. Радюкевич, Е. Г. Лурье, Пласт. массы, 1963, № 7, 38.
4. А. И. Елькин, Сб. Износ и трение металлов и пластмасс, 1964, вып. XIX, стр. 101.
5. В. А. Мустафаев, Ю. Я. Подольский, В. Г. Виноградов, Механика полимеров, 1965, № 5, 95.
6. Г. В. Виноградов, В. А. Мустафаев, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 163, 1419, 1965.
7. Э. И. Френкин, Ю. Г. Яновский, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1966, № 6, 895.
8. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 96, 1161, 1954.
9. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
10. В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов, А. Н. Чумаческая, Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, С. В. Виноградова, Механика полимеров, 1970, 481.

УДК 541.64 : 542.61

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ В РАЗНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ХАРАКТЕР ЕГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТУ

Г. А. Андреева, А. В. Меркурева

Исследование реакции макромолекул возможно только при использовании модельных полимеров, компоненты которых могут быть изучены отдельно, а их взаимодействие друг с другом не сопровождается побочными процессами. Для этой цели в работе использована реакция полистириллития (ПС-Li) с полиметилметакрилатом (ПММА) в толуоле и тетрагидрофuranе (ТГФ). Этим методом ранее были синтезированы привитые сополимеры различного состава и строения [1]. Изучение продуктов реакции в различных условиях, при разном соотношении компонентов позволило выявить ряд факторов, оказывающих влияние на характер взаимодействия макромолекул.

Нами было обнаружено, что при проведении реакции в толуоле и ТГФ при эквимольном или близком к нему соотношении взаимодействующих компонентов, при -78° в полученном продукте может быть выделена фракция, представляющая собой чистый гомополимер стирола. Состав привитых сополимеров в этих опытах не отвечал заданному соотношению в исходной смеси (табл. 1). Можно было сделать вывод, что полученные в этих условиях привитые сополимеры представляют собой продукт максимальной глубины реакции по сложноэфирным группам ПММА. Теоретически возможная прививка ПС-Li на каждую сложноэфирную группу ПММА ограничена, видимо, стерическими препятствиями, вызванными присоединившимися боковыми цепями ПС.

При экстракции было выделено от 10 до 20% непрореагировавшего гомополистирола. Наличие такого количества гомополимера можно объяснить, кроме стерических препятствий, влиянием ничтожных примесей,

Таблица 1

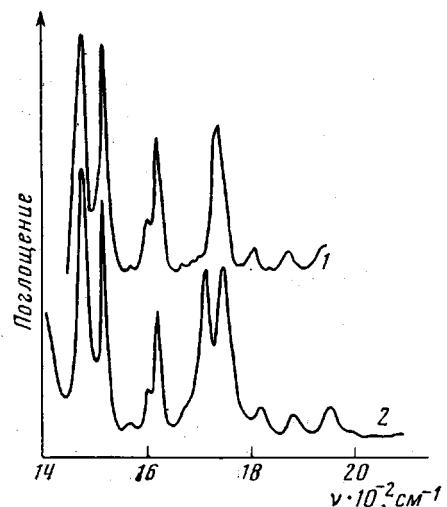
Результаты разделения продуктов реакции ПС-Li с ПММА ($M=1 \cdot 10^5$)

$M \cdot 10^{-3}$ ПС-Lи	$\frac{\text{C=O}}{\text{ПС-Lи}}$	Растворитель	Фракция I, вес. %	Фракция II			
				вес. %	мол. % прореаги- ровавшего звена	%	$\frac{\text{C=O}}{\text{ПС}}$
2	1,0	Толуол	40	60	59,4	92,22	1,685
2	1,0	ТГФ	17	83	61,4	92,46	1,63
10	5,0	Толуол	30	70	13,5	72,92	7,41
20	5,0	"	40	60	6,9	59,7	14,5

способных дезактивировать какую-то часть «живого» ПС. Учитывая свойства растворителей, применяемых в реакции ПС-Li с ПММА, нельзя было ограничиваться учетом их влияния на конформацию основной цепи «хребта» ПММА, но следовало принять во внимание природу высокомолекулярных литийорганических соединений в толуоле и ТГФ [2].

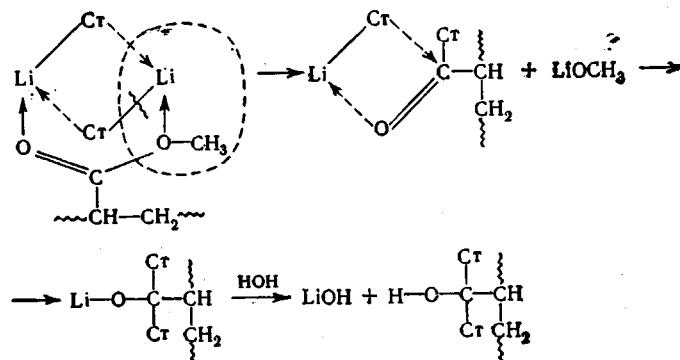
О распределении цепей ПС по макромолекулам ПММА невозможно было судить по данным элементного анализа. Для сравнения реакции присоединения ПС-Li в ТГФ и толуоле был применен метод ИК-спектроскопии. Спектр раствора ПММА в хлороформе содержит интенсивную полосу поглощения сложноэфирной группы в области 1725 см^{-1} [3]. Были исследованы привитые сополимеры, полученные в условиях большой глубины реакции по сложноэфирным группам ПММА как в толуоле, так и в ТГФ. ИК-Спектры образцов, содержащих по данным элементного анализа одинаковое число непрореагировавших сложноэфирных групп, сильно отличались друг от друга. ИК-Спектры образцов, полученных в толуоле, характеризовались наличием полосы поглощения, соответствующей сложноэфирной группе. Образцы, полученные в ТГФ, кроме этой полосы поглощения содержали пик, соответствующий кетогруппе в области 1700 см^{-1} в хлороформе (рисунок). В обоих случаях имеются полосы поглощения при 1602 см^{-1} , соответствующие ПС, привившемуся к «хребту» ПММА.

Отсутствие полосы поглощения кетогрупп для образцов, полученных в толуоле, свидетельствует о прививке двух полистирольных цепей на мономерное звено ПММА. В растворе ТГФ происходит последовательная прививка, в результате чего замещается одна сложноэфирная группа в звене ПММА и появляется пик поглощения свободной кетогруппы. Происходящую при реакции в толуоле прививку двух цепей ПС на мономерное звено ПММА можно объяснить, исходя из общепринятых представлений об ассоциации ПС-Li в разных растворителях. Исследованиями многих авторов найдено, что ПС-Li в бензоле и толуоле образует димеры [4—7]. Исходя из этого, можно объяснить различный характер присоединения ПС-Li к макромолекулам ПММА в разных растворителях. Можно предположить, что ПС-Li — димер — образует комплекс с кислородом карбонильной группы. Это комплексообразование разрывляет димер и облегчает его диссоциацию



ИК-спектры растворов образцов в CHCl_3 , полученных в толуоле (1) и ТГФ (2)

на мономерную форму, которая реагирует по обычной схеме, а макромолекула, находящаяся на карбоксильной группе, реагирует с последней. В результате происходит присоединение двух цепей полимерного соединения.



где Ст — стирол.

Наличие непрореагировавшего ПС можно объяснить, видимо, стерическими препятствиями, вызванными присоединившимися боковыми цепями ПС. Экранирование реакционноспособных групп увеличивается с повышением молекулярного веса прививающегося ПС. Процент фракции, содержащей чистый гомо-ПС, несколько увеличивается (\sim до 35—40%) (табл. 1), а максимальная конверсия по сложноэфирным группам уменьшается от 50—60 ($\text{C=O}/\text{ПС} = 1,0—1,5$) до 10—5 мол. % ($\text{C=O}/\text{ПС}=10—25$). В ТГФ максимальная глубина реакции, казалось бы, могла быть достигнута при соотношении $\text{C=O}/\text{ПС}^* = 1$. Однако стерические препятствия играют роль и в этом случае. В ТГФ ПС-Li не существует в димерной форме. Сольватированные ТГФ молекулы ПС-Li реагируют со сложноэфирными группами ПММА. Наличие пика кетогруппы в ИК-спектрах свидетельствует о том, что привившиеся цепи ПС-Li делают инертными свободные кетогруппы в макромолекулах ПММА, так что трудно достигнуть в этом случае максимально возможной глубины реакции.

Взаимодействие метилизобутиратом, моделирующим метилметакрилатное звено ПММА, с ПС-Li при соотношении $\text{C=O}/\text{ПС} = 1,0$ и 0,5 приводит к одному и тому же продукту с малым содержанием кетогрупп ($D_{1700}/D_{1602} = 0,053$ и 0,0604). Отсутствие в спектрах поглощения сложноэфирной группы связано с тем, что непрореагировавший метилизобутират был удален при переосаждении продукта. Активность кетона в реакции с ПС-Li выше, чем сложного эфира [8]. Относительная инертность кетогруппы привитого сополимера является, очевидно, результатом пространственных препятствий, обусловленных совокупным действием цепей исходного полимера и присоединившегося ПС.

На направление реакции прививки могло оказаться влияние некоторое изменение свойств ПС-Li в толуоле при добавке к нему ТГФ. Известно, что эти эффекты бывают чрезвычайно сильными даже при концентрациях добавок, сравнимых с концентрацией инициатора. Нами было проведено исследование по выяснению влияния добавки ТГФ к ПС-Li в толуоле при соотношении 1 : 1 к количеству инициатора. Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют об изменении характера распределения в сторону увеличения равномерности прививки. Добавка ТГФ к толуолу при -78°

* $\text{C=O}/\text{ПС}$ — число сложноэфирных групп, приходящихся на одну макромолекулу полистирола.

Таблица 2

Влияние добавки ТГФ на взаимодействие ПММА с ПС-Li в толуоле
 $[(\text{LiBu})/\text{TGF}] = 1$; ПС-Li $M \approx 2 \cdot 10^3$; ПММА— $2 \cdot 10^5$; $\text{>C=O/PC-Li} = 10$)

$T, ^\circ\text{C}$	Фракция I				Фракция II				Растворитель
	вес. %	мол. % про-реагировавшего звена	ПС, %	$\text{>C=O}/\text{ПС}$	вес. %	мол. % про-реагировавшего звена	ПС, %	$\text{>C=O}/\text{ПС}$	
-78	50,5	21,6	81,16	4,63	49,5	5,5	52,4	18,2	Толуол + ТГФ
20	6,75	17,5	77,75	5,72	93,25	8,4	62,6	11,9	То же
-78	69,8	61,1	92,43	1,64	30,2	1,0	16,6	100	Толуол
-78	70,2	12,0	70,60	8,34	29,8	9,95	66,5	10,05	ТГФ
20	58,0	64,3	92,20	1,553	42,0	2,0	28,6	50	Толуол
20	97,5	10,6	67,90	9,45	2,5	8,0	61,4	12,5	ТГФ

вызывает диссоциацию димерного ПС. Поэтому в данном случае не происходит присоединения сразу двух полимерных цепей на одно мономерное звено ПММА и тем самым обеспечиваются условия для некоторого увеличения равномерности распределения «живых» цепей.

Получение ПС-Li, взаимодействие его с ПММА и анализ полученных продуктов проводили по методике, описанной в [1, 9]; анализ привитых сополимеров методом ИК-спектроскопии — на спектрофотометре UR-20, скорость развертки спектра $64 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Использовали 10%-ные растворы привитых сополимеров в хлороформе, толщина кюветы 0,1 см.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Андреева, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., A12, 95, 1970.
2. D. J. Worsfold, S. Bywater, Macromolecules, 5, 393, 1972.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
4. D. J. Worsfold, S. Bywater, Canad. J. Chem., 38, 1891, 1960.
5. M. Morton, E. E. Bostick, R. Livigni, Rubber and Plast. Agr., 42, 397, 1961.
6. M. Morton, L. J. Fetters, E. E. Bostick, J. Polymer Sci., C1, 311, 1963.
7. Ю. Л. Спирин, А. Г. Гантмacher, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 139, 481, 1961; 146, 368, 1962.
8. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии, «Наука», 1971, гл. 37.
9. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 1366, 1962.

УДК 541.64 : 539.2

О ВЛИЯНИИ РАЗМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ БЛОКОВ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ИХ СОВМЕСТИМОСТЬ С ПОЛИСТИРОЛОМ

М. С. Акутин, Б. В. Андрианов, В. С. Куллямин

В данной работе были изучены динамические механические свойства композиций, получаемых введением в расплав полистирола изопренистирольных термоэластопластов (ИСТ). По полученным данным, молекулярный вес полистирольных блоков макромолекул ИСТ оказывает решающее влияние на структуру и свойства таких систем.