

Флори по сравнению с ММР олигомеров, содержащих как линейные, так и циклические молекулы. Следует отметить, что при статистическом расчете ММР поликонденсационного процесса циклообразование не учитывалось. Отклонение от наиболее вероятного распределения прежде всего связано с нарушением принципа равной реакционной способности, которое и приводит к сужению ММР. Наличие макроциклов не компенсирует этого сужения.

В связи с развитием метода ГПХ он был применен и для исследования ММР олигомерных полидиэтиленадипинатов. Однако, поскольку разделение в этом методе основано на различии в размерах молекул, можно было полагать, что получить корректные результаты при исследовании ММР полиэфиров окажется невозможным из-за наличия в них линейных и циклических молекул, размеры которых при одинаковой молекулярной массе будут различны. Для выяснения возможности применения ГПХ были получены зависимости $\lg M$ от элюентного объема для линейных и циклических фракций ПДЭА. Рис. 2 показывает, что при совместном присутствии этих молекул в полиэфирах метод ГПХ не может быть применен для определения их ММР. Значительно более широкое ММР, полученное этим методом [3, 4], можно объяснить ошибкой в расчете средних молекулярных масс из гель-хроматограмм.

Таким образом, ММР олигомерных полидиэтиленадипинатов является равновесным, но отличным от наиболее вероятного. Наличие в полиэфирах равновесного количества макроциклов приводит к незначительному увеличению коэффициента полидисперсности.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
5 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Р. П. Тигер, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А9, 200, 1967.
2. Р. А. Шляхтер, В. И. Валуев, Л. В. Можжухина, Сб. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), № 5, «Наукова думка», 1968, стр. 174.
3. С. Г. Энгелис, В. В. Ереинов, А. К. Романов, Л. И. Сарынина, J. prakt. Chem., 313, 486, 1971.
4. F. W. Billmeyer, J. Katz, Macromolecules, 2, 105, 1969.
5. И. П. Тютюнджан, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Эренбург, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., А17, 104, 1975.
6. В. И. Валуев, Н. П. Апухтина, Л. В. Можжухина, Высокомолек. соед., А9, 1871, 1967.
7. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., А14, 886, 1972.
8. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., В10, 147, 1968.
9. R. D. Law, J. Polymer Sci., 9, A-1, 589, 1971.
10. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1877, 1936.

УДК 541.64:547.253.4

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛИСТИРОЛЕ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С *n*-БУТИЛЛИТИЕМ В СРЕДЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА

З. А. Смирнова, Б. Д. Питеркин,
О. В. Федоринова, А. Ф. Докукина

Реакция непрямого металлизирования ПС комплексом *n*-бутиллития с N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамином описана в [1, 2]. Нами показано, что аналогичные химические превращения возможны при взаимодействии ПС с *n*-бутиллитием в растворе в ТГФ [3]. Ниже приводятся результаты исследования закономерностей этой реакции.

ПС, подвергавшийся металлизации, получали анионной полимеризацией на *n*-бутиллития в растворе в циклогексане. Полимер, очищенный двукратным переосаждением из раствора в бензоле в этанол, имел характеристики: $[\eta]=0,87 \text{ дл/г}$ (бензол, 25°); $M_w/M_n=1,1$. *n*-Бутиллитий синтезировали по методике [4]. Реакцию металлизации проводили, добавляя раствор *n*-бутиллития в *n*-гексане к растворенному в ТГФ полистиролу. Выход литированного ПС оценивали косвенным методом по количеству продукта, полученного при обработке металлизированного ПС твердой углекислотой, растворенной в ТГФ. Карбонизированный полимер выделяли осаждением в подкисленный этанол, промывали горячей водой (до нейтральной реакции), этанолом и сушили при пониженном давлении и температуре 60°. Выход реакции определяли гравиметрически, степень литирования — число мономерных звеньев из 100, заместивших водород на литий К — оценивали по количеству COOH-групп в продукте карбонизации (кислотное число).

Синтез исходного полимера, металлизирование и карбонизацию проводили в тщательно оттрепированной аппаратуре в токе сухого аргона. Реагенты подвергали специальной очистке, согласно требованиям реакций с участием анионных катализаторов [5].

В качестве величин, характеризующих процесс литирования, были выбраны: концентрация полистироллития ко времени t ($[PCLi]$) и эффективность литирования (ЭЛ) — отношение степени литирования, полученной экспериментально $K_{\text{эсп}}$ к предельно возможной при заданных концентрациях полимера и *n*-бутиллития ($K_{\text{расч}} = ([BuLi]_0/[PS]_0) \cdot 100$), т. е.

$$\text{ЭЛ} = (K_{\text{эсп}}/K_{\text{расч}}) \cdot 100$$

Использование ЭЛ было обусловлено тем, что литированный ПС представляет собой макрокатализатор, который может быть применен для дальнейших превращений в цепях полимеров, в частности для синтеза привитых и разветвленных образцов. Руководствуясь данными о зависимости ЭЛ от условий реакции, можно выбрать оптимальный режим литирования для получения образцов с заданными параметрами разветвленности.

В работе исследовано влияние концентрации *n*-бутиллития, времени выдержки и температуры на процесс литирования.

При изучении зависимости скорости литирования от начальной концентрации *n*-бутиллития (рис. 1, а) обнаружено, что при 25° и $[PS]_0 = 0,2 \text{ моль/л}$ порядок реакции близок к единице. Оценив начальную скорость образования полистироллития при 25, 40 и 60° (рис. 1, б) и построив зависимость $\lg v_0 = f(10^3/T)$, получим значение энергии активации реакции литирования ПС, равное 6,3 ккал/моль при $[BuLi]_0 = 0,1$ и $[PS]_0 = 0,2 \text{ моль/л}$.

Влияние условий реакции на ЭЛ показано на рис. 2. При концентрациях *n*-бутиллития (рис. 2, а) 0,01–0,05 моль/л, что соответствует числу литированных звеньев 5–20 из 100, через 10 мин. эффективность литирования составляет 60–70%; наибольшее значение наблюдается за время реакции 20 мин.; дальнейшая выдержка приводит к снижению ЭЛ. Причем, чем выше соотношение $[BuLi]_0/[PS]_0$, тем меньше ЭЛ. При увеличении концентрации *n*-бутиллития до 0,1 моль/л (литруется каждое второе звено) процесс литирования замедляется, максимальное значение ЭЛ (80%) наблюдается через 40 мин. и далее ЭЛ практически не изменяется.

В характере температурно-временных зависимостей ЭЛ (рис. 2, б) видно качественное различие при концентрациях *n*-бутиллития, равных 0,1 и 0,02 моль/л. Если максимальная степень литирования равна 10 ($[n-BuLi]_0 = 0,02 \text{ моль/л}$), то при температуре выше 25° ЭЛ со временем резко падает (кривые 3, 4), причем кривая 4 (60°) идет ниже кривой 3 (40°). В случае, когда литруется каждое второе звено ($[BuLi]_0 = 0,1 \text{ моль/л}$), при длительности процесса, не превышающей 20 мин., ЭЛ с повышением температуры возрастает и слабо зависит от последней при больших временах выдержки (кривые 2'–4').

Анализ полученных данных позволяет предположить, что в среде ТГФ в литировании участвуют сольватированные ТГФ мономерные частицы *n*-бутиллития. Реакция протекает с большой начальной скоростью, зависящей от концентрации *n*-бутиллития и температуры. Вполне возможно, однако, что полученные в результате реакции молекулы полистироллития, в которых от 5 до 50% мономерных звеньев содержат литий, могут

быть ассоциированы даже в таком сильно сольватирующем растворителе, как ТГФ. Степень ассоциации, очевидно, будет определяться числом литированных звеньев в макромолекуле. Образовавшиеся полимерные ассоциаты, препятствуя литированию, могут приводить к снижению скорости процесса и уменьшению ЭЛ. Последнее может происходить также за счет ускоряющихся с температурой побочных реакций литийсодержащих соединений с ТГФ [6], что в большей степени должно влиять на ЭЛ при невысоких степенях литирования (до 20%). Все сказанное выше свидетельствует о наличии оптимальных условий (температура — время) для

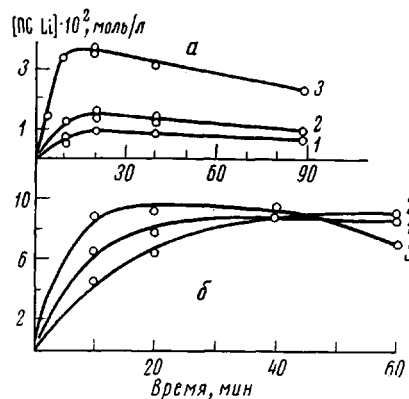


Рис. 1. Изменение концентрации литированного ПС во времени; $[PS]_0 = 0,2$ моль/л:

a — при 25° и $[BuLi]_0 = 0,01$ (1), 0,02 (2) и 0,05 моль/л (3); *b* — при 25 (1), 40 (2), 60° (3) и $[BuLi]_0 = 0,1$ моль/л

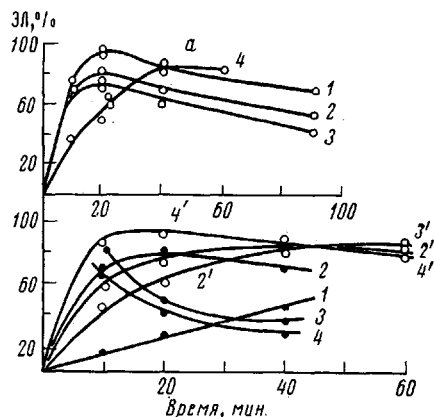


Рис. 2. Влияние начальной концентрации *n*-бутиллития (*a*) и температуры (*b*) на ЭЛ полистирола; $[PS]_0 = 0,2$ моль/л:

a — при 25° и $[BuLi]_0 = 0,01$ (1), 0,02 (2), 0,05 (3) и 0,1 моль/л (4); *b* — при 0 (1), 25 (2, 2'), 40 (3, 3'), 60° (4, 4') и $[BuLi]_0 = 0,02$ (1—4) и 0,1 моль/л (1'—4')

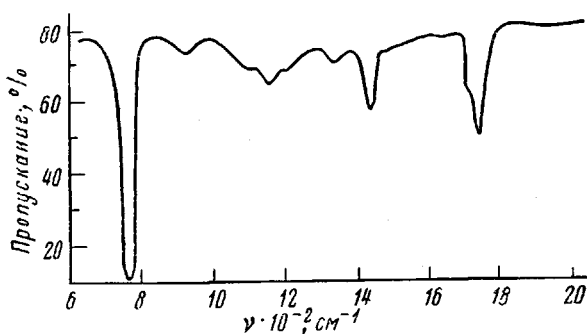


Рис. 3. ИК-спектр (разностный) пленки карбонизированного образца относительно ПС

достижения наибольшей эффективности литирования при соответствующих задаваемых степенях литирования. Это положение было подтверждено нами при синтезе модельных образцов разветвленного ПС [3].

Продукты карбонизации литированного ПС исследовались методом ИК-спектроскопии. Поглощение, связанное с колебаниями группы $C=O$ ($1720-1740$ cm^{-1}), хорошо видно в разностном спектре пленки карбонизированного образца (рис. 3). Спектры растворов из-за плохой растворимости исследуемых образцов оказались менее характерными — наблюдалось изменение поглощения в области 800, 1100–1200, 1400–1600 и 3200–3400 cm^{-1} по сравнению с поглощением исходного ПС.

Присутствующая в спектре полоса 780 см^{-1} , соответствующая колебаниям в дизаменном бензольном кольце, подтверждает высказанное ранее предположение о том, что замещение водорода на литий происходит в *пара*- или *орто*-положении [2]. Полоса поглощения в области 800 см^{-1} наблюдалась нами также в спектре продукта карбонизации литированного поли- α -метилстирола, т. е. при взаимодействии *n*-бутиллития с поли- α -метилстиролом литируется бензольное кольцо.

Молекулярная масса ПС, судя по величине характеристической вязкости, при литировании не изменяется, что свидетельствует об отсутствии процессов деструкции полимера.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
16 VIII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Ямпольская, О. Ю. Охлобыстин, С. А. Давыдова, Н. А. Платз, *Высокомолек. соед.*, 8, 771, 1966.
2. A. I. Chalk, *J. Polymer Sci.*, B6, 649, 1968.
3. Н. М. Домарева, З. А. Смирнова, В. П. Будтов, А. Ф. Докукина, Г. А. Отрадина, Б. Д. Питеркин, Л. Л. Сульженко, *Пласт. массы*, 1975, № 2, 31.
4. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, *Методы элементорганической химии. Литий, натрий, рубидий, цезий*, т. 1, 2, «Наука», 1971.
5. М. Шварц, *Анионная полимеризация*, «Мир», 1971.
6. L. I. Fetters, *J. Polymer Sci.*, B2, 425, 1964.

УДК 541.64:542.61

СОРБЦИЯ ПАРОВ ПОЛЯРНОГО МОНОМЕРА И РАСТВОРИТЕЛЕЙ СЕТКОЙ ПОЛИИЗОЦИАНАТА

Л. М. Калюжная, Л. С. Андрианова, Ж. Д. Чернова,
Г. П. Белоновская, С. Я. Френкель

Новый тип взаимопроникающих (на молекулярном уровне) полимерных сеток (ВПС) получен [1] двухстадийной полимеризацией смеси диизоцианатов (M_1) с полярными мономерами (M_2) в присутствии каталитических систем на основе третичных аминов. В этих ВПС совмещаются жесткая трехмерная полиизоцианатная сетка и линейный полярный полимер, образующийся при полимеризации M_2 . Оптически прозрачные аморфные ВПС на основе диизоцианатов могут быть получены только при использовании в качестве M_2 полярного мономера (алкиленсульфиды, акриловые эфиры, акролеин, акрилонитрил и др.). В неполярных средах полидиизоцианаты выпадают из раствора, а с неполярными мономерами образуют непрозрачные, грубодисперсные ВПС. Таким образом, образование топологически совместимых сетчатых систем связано с особым типом укладки компонентов и определяется в первую очередь структурой полиизоцианатной сетки и взаимодействием полярных групп сетки и второго полимера.

Представлялось целесообразным привлечь для изучения ВПС метод сорбции паров растворителей, который в принципе позволяет получить информацию о взаимодействиях макромолекулярных цепей друг с другом в ходе образования ВПС как на первой стадии образования сетки, так и на второй [2]. Как было показано [1], комплекс свойств ВПС зависит от исходного соотношения M_1 и M_2 , поэтому предполагалось, что исследование сорбции паров полярного и неполярного растворителей и полярного мономера полидиизоцианатной сеткой, полученной при различном исход-