

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

ном мольном соотношении  $M_1 : M_2$ , и ВПС позволит сделать некоторые заключения относительно структуры отправной полидиизоцианатной сетки и собственно ВПС.

Исследовали сорбцию паров полярного мономера — пропиленсульфида (ПрС) и растворителей: диэтилового эфира и бензола сеткой 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ), полученной в блоке, в полярном растворителе — окиси пропилена (ОП), и ВПС на основе ТДИ — ПрС. Для изучения структуры полидиизоцианатной сетки были использованы образцы, полученные при различном исходном мольном соотношении ТДИ : ОП (1 : 1, 1 : 2, 1 : 6, 1 : 10) и освобожденные от окиси пропилена прогревом в вакууме при 100°. Степень завершенности процесса и полноту удаления окиси пропилена из образцов контролировали по элементному анализу и методом ИК-спектроскопии. Сорбцию и диффузию при 21° и давлении насыщенных паров растворителей и мономера изучали динамическим методом, предложенным в работе [3], с использованием торсионных весов ВТ-200. ИК-спектры получены на ИК-спектрометре DS-301 фирмы Ниппон — Бунко в области 4000–660  $см^{-1}$ . Для изучения сорбции ПрС полидиизоцианатной сеткой методом ИК-спектроскопии процесс проводили в запаянном полиэтиленовом мешочке, заключенном между стеклами из КВг и помещенном в металлическую герметичную термостатируемую камеру, позволяющую поддерживать постоянную упругость паров ПС.

Равновесная сорбция растворителей и мономера полидиизоцианатной сеткой

Образец, №	Полимер	$M_1 : M_2$	Количество сорбированного вещества, мг/100 мг полимера		
			ПрС	диэтиловый эфир	бензол
1	ВПС на основе ТДИ—ПрС	1:3	2	2	2
2	ТДИ в блоке	—	4	2	2
3	ТДИ:ОП	1:1	37	72	82
4	»	1:2	65	140	59
5	»	1:6	96	234	91
6	»	1:10	129	335	119

В таблице приведены данные по равновесной сорбции растворителей (диэтилового эфира, бензола) и ПрС образцами полидиизоцианатной сетки, полученной в блоке и при различном мольном соотношении ТДИ : ОП, и ВПС на основе ТДИ—ПрС при 21° и давлении насыщенных паров растворителей и мономера.

Как видно из таблицы, равновесное количество сорбированного растворителя и ПрС полидиизоцианатной сеткой (образцы 3—6) зависит от предыстории образца. Чем выше исходная концентрация ОП при полимеризации ТДИ, тем больше количество сорбированного растворителя и мономера. Наблюдается практически полное отсутствие сорбционной способности у ВПС и политолуилендиизоцианата, полученного в блоке.

Особый интерес представляет рассмотрение кривых кинетики сорбции растворителей и мономера. Скорость достижения равновесной концентрации сорбированного вещества зависит от соотношения скоростей диффузии и конформационных превращений, обусловленных характером сегментальной подвижности и влиянием сорбции на эту подвижность. Суммарный эффект сорбции в набухшем полимере отражает, таким образом, те характерные релаксационные изменения структуры, которые происходят в пределах шкалы времени, сравнимой со шкалой времени конкурирующего диффузионного процесса.

Кривые интегральной кинетики сорбции пропиленсульфида, приведенные на рис. 1, *a* — нормальные или псевдонормальные. Это означает, что определяющим процессом при сорбции пропиленсульфида является диффузия ПрС в сетку полидиизоцианата [4]. Подтверждение сказанно-

му получено и из данных по ИК-спектроскопии (рис. 2). Полидиизоцианат, полученный в растворе ОП (спектр 1), при контакте с парами ПрС сорбирует его, что фиксируется по появлению в ИК-спектре полос поглощения в области  $1065-1000\text{ см}^{-1}$ , а затем начинается его полимеризация, о чем свидетельствует появление полос поглощения  $1170, 1100\text{ см}^{-1}$ , характерных для полипропиленсульфида (спектр 2).

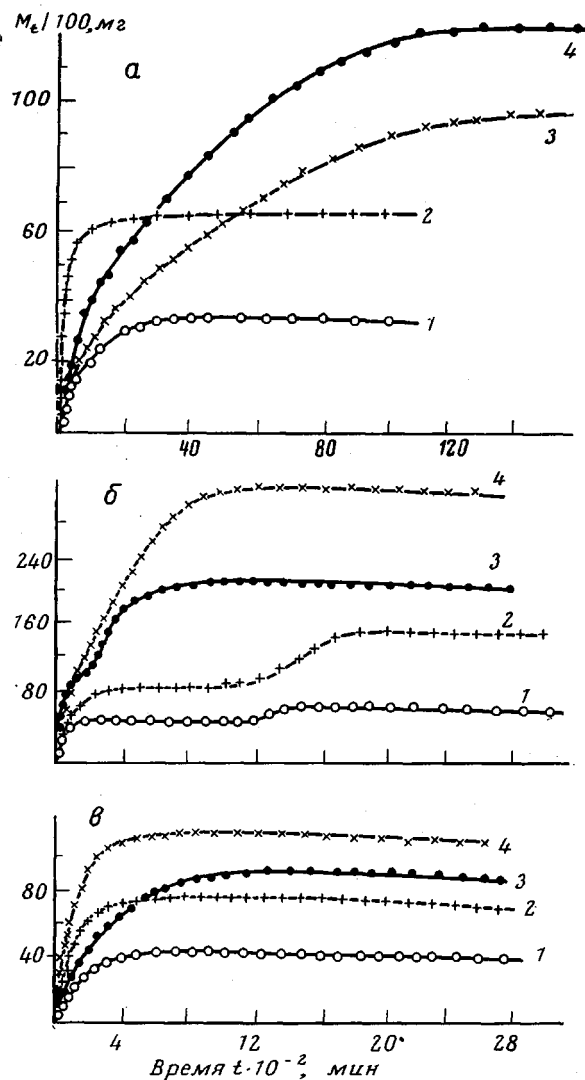


Рис. 1. Кривые интегральной кинетики сорбции паров пропиленсульфида (а), диэтилового эфира (б), бензола (в) полидиизоцианатной сеткой, полученной при исходном мольном соотношении ТДИ : ОП = 1 : 1 (1), 1 : 2 (2), 1 : 6 (3), 1 : 10 (4).  $M_t$  — количество сорбированного вещества за время  $t$

На рис. 1, б приведены кривые кинетики сорбции диэтилового эфира полидиизоцианатной сеткой. Наблюдается двухстадийность процесса у образцов, полученных при небольшом, и вырождение второй стадии при большом содержании окиси пропилена. Двухстадийный характер сорбционных кривых, по-видимому, объясняется тем, что на диффузионный процесс — процесс проникновения растворителя в полимер — налагается другой процесс, связанный с перестройкой полимера под действием раство-

рителя [4]. Для ПрС, как было показано ранее (рис. 1, а), и для неполярного растворителя — бензола (рис. 1, в) — двухстадийных кинетических кривых не наблюдается.

Сравнение скорости сорбции растворителей и мономера для каждого из образцов показывает (рис. 3), что скорость сорбции максимальна для пропиленсульфида и диэтилового эфира, минимальна — для бензола, что

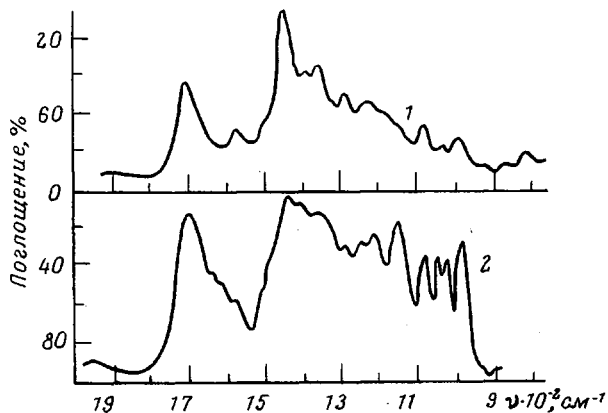


Рис. 2. ИК-спектры политолулендиизоцианата (1), ВПС на основе ТДИ — ПС (2)

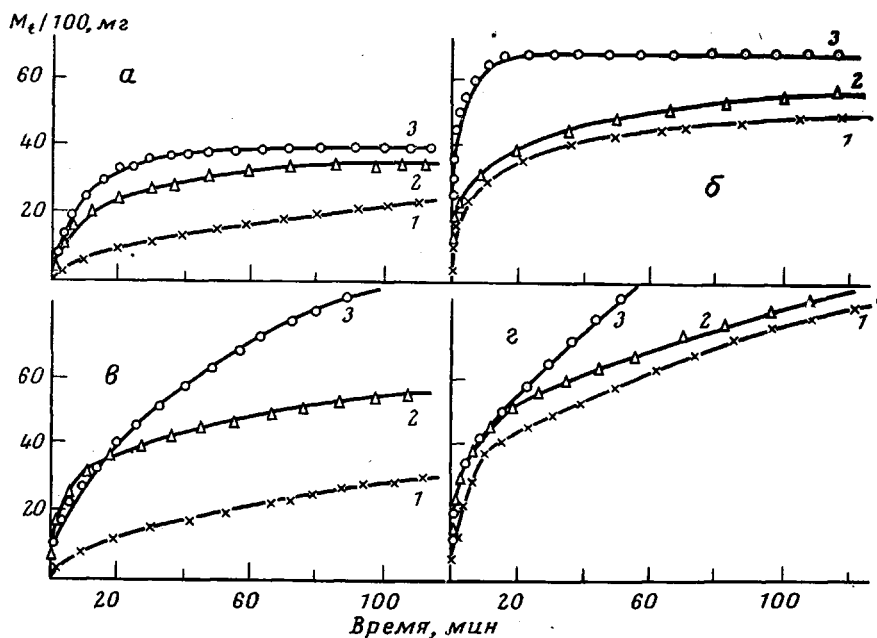


Рис. 3. Сравнение кинетики сорбции паров бензола (1), диэтилового эфира (2), пропиленсульфида (3) для полидиизоцианатной сетки, полученной при соотношении ТДИ : ОП = 1 : 1 (а), 1 : 2 (б), 1 : 6 (в), 1 : 10 (г)

свидетельствует о химическом средстве политолулендиизоцианатной сетки к полярному мономеру и полярному растворителю, с чем, по-видимому, связана возможность получения топологически совместимых ВПС в широком соотношении  $M_1$  и  $M_2$ .

В дополнение к сказанному отметим, что не только исходное мольное соотношение ТДИ : ОП при полимеризации ТДИ отражается на характере сорбции, а следовательно, на структуре полидиизоцианатной сетки, но

и способ удаления окиси пропилена из полученного полимера, о чем свидетельствует рис. 4, на котором представлены кривые интегральной кинетики сорбции диэтилового эфира полидиизоцианатной сеткой, полученной при одинаковом мольном соотношении ТДИ : ОП, но различной температуре и скорости удаления окиси пропилена из полученного полимера. По-видимому, температура 20° не достаточна для полного удаления ОП из полученного полимера, в результате чего большая часть микропустот оказывается недоступной для сорбируемого растворителя.

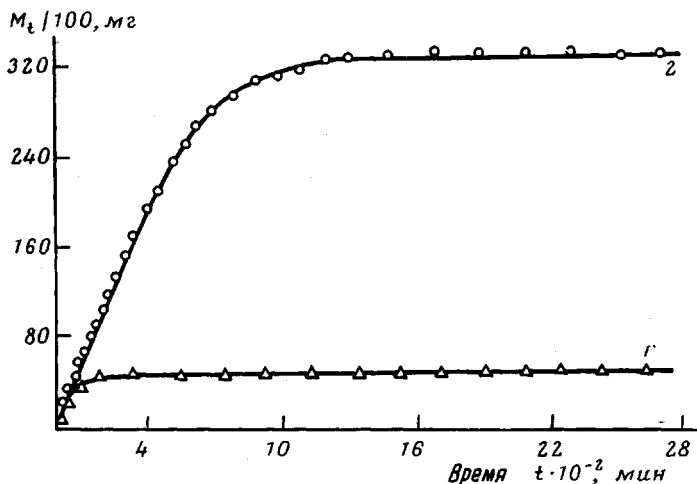


Рис. 4. Кривые интегральной кинетики сорбции диэтилового эфира полидиизоцианатной сеткой, полученной при соотношении ТДИ : ОП = 1 : 10 и температуре удаления окиси пропилена 20 (1) и 100° (2)

Приведенные результаты показывают, что сорбционная способность полидиизоцианатной сетки, являющейся компонентом ВПС, находится в определенной зависимости от предыстории образца: исходных соотношений ОП — изоцианат и способа удаления окиси пропилена из полученного образца.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
31 VIII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Белоновская, Л. С. Андрианова, Ж. Д. Чернова, Л. А. Коротнева, Б. А. Долгополоск, Докл. АН СССР, 212, 615, 1973.
2. К. Роджерс, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, т. 2, «Мир», 1970, стр. 229.
3. R. Lain, J. O. Osburn, J. Appl. Polymer Sci., 15, 327, 1971.
4. A. Kishimoto, H. Fujita, H. Odani, M. Kurata, M. Tamura, J. Phys. Chem., 64, 594, 1960.