

5. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 370.
 6. Г. В. Сагалаев, Пласт. массы 1976, № 11, 17.
 7. Ю. И. Химченко, М. М. Хворов, Т. В. Чубарь, В. Н. Высоцкая, Л. С. Радкевич, Высокомолек. соед., А17, 2441, 1975.
 8. Г. Д. Андреевская, Высокопрочные ориентированные пластики, «Наука», 1966.
 9. Ю. И. Химченко, В. М. Барановский, Л. С. Радкевич, Сб. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, «Наукова думка», 1973, вып. 5, стр. 85.
 10. K. Eirmann, Kunststoffe, 55, 335, 1965.
 11. S. Prager, Physica, 29, 129, 1963.
 12. В. И. Оделевский, Ж. техн. физики, 21, 667, 1951.
 13. Ю. А. Буевич, Коллоидн. ж., 35, 637, 1973.
 14. G. Bruggeman, Ann. Phys., 24, 636, 1935.
 15. D. A. Seanor, J. Polymer Sci., C 17, 195, 1967.
-

УДК 541. 64 : 539. 2 : 547 (315⁺ 538. 141)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕХБЛОЧНОСТИ СОПОЛИМЕРА БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ МЕТОДОМ МОНОСЛОЕВ

*Кошелева И. М., Муравьева Л. С., Мушина Е. А.,
Кренцель Б. А.*

Для получения тройных бутадиен-стирольных блок-сополимеров, на основе которых, как известно, производится новый тип полимерных материалов — эластопласти, нами был использован ранее синтезированный [1] дилитиевый катализатор на основе *m*-дизопропенилбензола.

На рис. 1 представлены кинетические кривые сополимеризации бутадиена со стиролом на дилитиевом катализаторе — дилитий-*m*-дизогексенилбензole (ди-Li-*m*-ДИГБ). Нижняя ветвь кривой характеризует процесс полимеризации бутадиена, верхняя — стирола. Образующийся блок-сополимер должен иметь структуру АВА, где А и В — блоки ПС и поли-бутадиена (ПБ) соответственно.

В реакции сополимеризации бутадиена со стиролом на ди-Li-*m*-ДИГБ активность бутадиена и стирола аналогична активности их при сополимеризации под влиянием литийалкилов.

Обычно трехблочность сополимеров устанавливают путем исследования физических свойств блок-сополимеров (относительное удлинение при разрыве, предел прочности на разрыв и т. д.), а также с помощью гель-хроматографии [2, 3].

Для подтверждения трехблочности сополимера бутадиена со стиролом нами было проведено сравнительное исследование полученного продукта и синтезированного на *n*-бутиллитии двойного блок-сополимера методом монослоев [4], отличающимся относительной простотой эксперимента и представляющим особую ценность при наличии малых количеств исследуемого вещества или веществ, трудно растворимых в органических растворителях.

В испытуемые образцы вводили функциональные карбоксильные группы и в результате получали соединения, способные растекаться по поверхности воды с образованием мономолекулярных пленок. Растекаемость карбоксилированных сополимеров по воде была установлена методом затемненного поля [5, 6].

Определение трехблочности проводили путем сравнительного измерения площади, занимаемой монослоем при переходе его в конденсированное состояние, для карбоксилированных образцов, один из которых представлял собой соединение типа COOH {A} {B}, другой, как предполагалось, — соединение типа COOH {A} {B} {A} COOH.

Величина площади, занимаемой конденсированным монослоем, для исследуемых образцов определяется количеством карбоксильных групп в слое и, таким образом, должна быть в 2 раза большей для тройного, чем для двойного блок-сополимера при условии, что образцы обладают одинаковой молекулярной массой.

На рис. 2 приведена зависимость $F_s = f(S)$ для сравниваемых образцов, где F_s — двухмерное давление и S — площадь монослоя.

Из приведенных данных видно, что площадь конденсированного монослоя, выраженная в $\text{м}^2/\text{мг}$, для блок-сополимера, полученного на

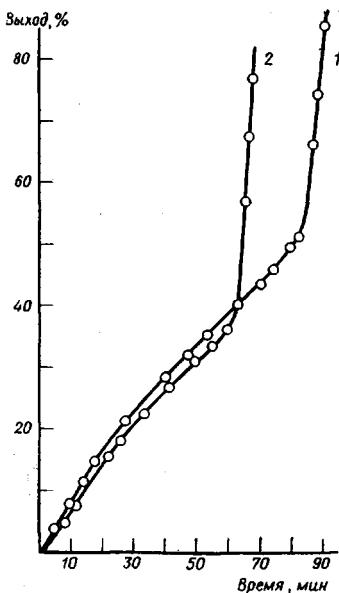


Рис. 1

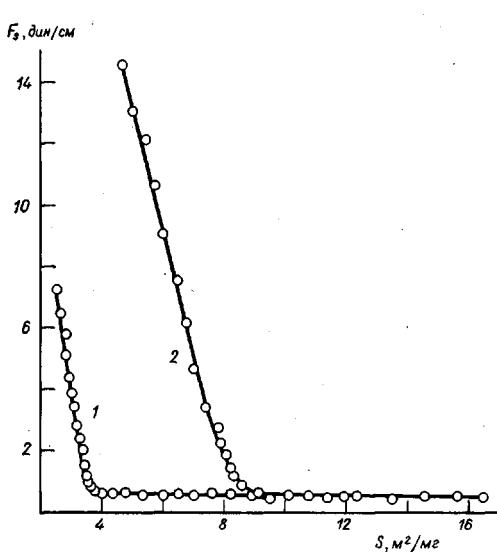


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации бутадиена со стиролом при соотношениях бутадиен — стирол 1 (1) и 0,5 (2)

Рис. 2. Зависимость двухмерного давления от площади, занимаемой монослоем, двойного (1) и тройного (2) блок-сополимера

*ди-Li-*m*-ДИГБ*, примерно в 2 раза (в среднем из серии опытов в 2,3 раза) больше площади конденсированного монослоя блок-сополимера, синтезированного на *n*-бутиллитии.

Таким образом, методом монослоев установлено, что соединение, полученное при использовании катализатора — *ди-Li-*m*-ДИГБ*, как и предполагалось по данным синтеза, представляет собой тройной сополимер бутадиена со стиролом типа стирол — бутадиен — стирол.

Более высокое чем двукратное повышение площади конденсированного монослоя для тройного по сравнению с двойным блок-сополимером, а также высокие значения площадей, приходящихся на остаток в конденсированных пленках, которые составляли $365 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$ и $152 \text{ \AA}^2/\text{остаток}$ соответственно свидетельствуют о различном для этих сополимеров весьма сложном взаимодействии углеводородных цепей макромолекул на водной поверхности, а также о возможном влиянии молекул воды на тангенциальную когезию между углеводородными цепями, затрудняющими их плотную упаковку в слое [4].

Полимеризацию бутадиена со стиролом проводили в бензоле при 40° при концентрации *ди-Li-*m*-ДИГБ* $7,9 \cdot 10^{-3} - 1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, концентрации мономеров стирол + бутадиен $3,9 \cdot 10^{-2} - 5,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л и соотношении бутадиена к стиролу, равном 1 и 0,5. Реагенты загружали в атмосфере чистого аргона. Карбоксилсодержащие сополимеры получали пропусканием CO_2 через раствор сополимеров в бензоле с последующей обработкой соляной кислотой.

Конденсированное состояние монослоя находили из зависимости двухмерного давления F_s от площади S , занимаемой слоем. Измерение F_s производили при помощи пружинных микровесов в виде кварцевой спирали с подвешенной на ней стеклянной пластинкой [7, 8], по разности между силой втягивания пластины в чистую воду (бидистиллат, представлявший собой подложку) и в воду, покрытую монослоем исследуемого вещества. Оценку растяжения пружины осуществляли, используя отчетный микроскоп Мир-2 с замененным объективом на дальневидофонный и с насадкой в виде винтового окулярного микрометра МОВ-1-15^х. Цена деления шкалы микрометра составляла 0,1389 см, а барабана — 0,001 см. Постоянная упругости кварцевой пружины равнялась 0,1778 г/см или 0,0247 г/деление шкалы. Стеклянная пластина с оптически отполированными торцами имела ширину 1,8201 и толщину 0,0137 см.

Синтезированные на ди-Li-м-ДИГБ и на *n*-бутиллитии образцы сополимеров с введенными в них карбоксильными группами обладали практически одинаковой молекулярной массой, равной $59 \cdot 10^3$ и $57 \cdot 10^3$ соответственно. Измерение молекулярной массы проводили усовершенствованным осмотическим методом [9] при 28° в динамических условиях.

Для образования монослоев использовали растворы сополимеров в бензоле, концентрация которых лежала в пределах от 0,0006 г/100 мл до 0,0017 г/100 мл. Раствор наносили на поверхность воды каплями из откалиброванного заранее шприца емкостью в 1 мл, снабженного длинной иглой. Количество вещества, образующего пленку, определяли из объема раствора, нанесенного на подложку, измеряемого по делениям шкалы шприца.

Опыты по изучению зависимости двухмерного давления от площади проводили при 17,5°. Скорость перемещения стеклянного запарифицированного барьера при сжатии монослоя равнялась в среднем 2 см/мин.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчева
АН СССР

Поступила в редакцию
25 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Муравьева, Е. А. Мушина, Р. М. Насирова, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., *B19*, 796, 1976.
2. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 164.
3. А. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, Makromolek. Chem., *175*, 1659, 1974.
4. Н. К. Адам. Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, 1947, стр. 44, 75.
5. H. Zocher, F. Stiebel, Z. phys., Chem., *A147*, 401, 1930.
6. N. K. Adam, Trans. Faraday Soc., *29*, 90, 1933.
7. А. А. Трапезников, Докл. АН СССР, *30*, 319, 1941; Ж. физ. химии, *19*, 228, 1945.
8. А. А. Трапезников, В. А. Огарев, Коллоидн. ж., *24*, 97, 1962.
9. И. М. Кошелева, М. М. Кусаков, Высокомолек. соед., *8*, 656, 1966; *A10*, 2801, 1969.

УДК 541.64 : 539.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХАРАКТЕР ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ПЛЕНОК ПРИ РАСТЯЖЕНИИ В АДСОРБИОННО-АКТИВНЫХ ЖИДКИХ СРЕДАХ

Иванова В. Б., Козлов П. В., Коростылев Б. Н.

Известно, что жидкие среды могут оказывать существенное влияние на механические свойства твердых тел, в том числе и полимеров [1]. В условиях физико-химического взаимодействия твердого тела и среды характер изменения механических свойств твердого тела зависит от сложной совокупности различных факторов, включая взаимодействие твердого тела и среды на границе их раздела и используемый температурно-скоростной режим деформирования.

Исследования, проведенные на металлах [2] и на некоторых органических [3] и неорганических кристаллах [4], показали, что весьма сильное и многообразное влияние на механические свойства твердых тел в при-