

причем акрилаты выше по активности бисфосфонбутадиенов и сравнимы с монофосфонбутадиенами. Изменяя природу и структуру ФОМ при сополимеризации можно широко варьировать содержание в полимерах активных (с точки зрения понижения горючести) элементов — P, Cl, N.

Институт органической и физической химии  
им. А. Е. Арбузова

Поступила в редакцию  
10 V 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, И. Г. Сафаралиева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 2028.
2. S. Fujii, H. Yamakita, T. Matsuda, Rad. Res., 33, 238, 1968.
3. Я. А. Левин, Г. Б. Фридман, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., А17, 845, 1975.
4. Л. Н. Машляковский, К. А. Макаров, И. С. Охрименко, А. Ф. Николаев, Высокомолек. соед., Б12, 451, 1970.
5. С. В. Шулындина, В. Ш. Гурская, М. К. Ильина, В. А. Быльев, Э. Ф. Губанов, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., А16, 992, 1974.
6. В. Г. Бобырев, А. П. Хардин, Функциональные органические соединения и полимеры, Труды Волгоградского политехн. ин-та, 1973, стр. 24.
7. C. G. Overberger, E. Sarlo, J. Polymer Sci., A2, 1017, 1964.
8. Т. Н. Тимофеева, Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, Ж. общ. химии, 39, 1048, 1969.
9. Л. Н. Машляковский, Б. И. Ионин, И. С. Охрименко, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 38, 2124, 1968.
10. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Ж. общ. химии, 33, 708, 1963.
11. А. Н. Пудовик, Э. И. Кащеварова, Ю. П. Руднев, Докл. АН СССР, 140, 841, 1964.
12. С. В. Шулындина, Н. Х. Борисова, Э. Ф. Губанов, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., Б17, 752, 1975.
13. G. Saini, A. Leoni, S. Franco, Makromolek. Chem., 146, 165, 1971.

УДК 541.64:547.39:532.77

## ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ В СМЕСЯХ РАСТВОРОВ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Шаховская Л. И., Зонова Г. И., Гай Н. И.

Ассоциация биополимеров с образованием стереокомплексов является достаточно известным фактом. Круг синтетических полимеров, взаимодействующих по принципу стерической комплементарности макромолекул, довольно ограничен. Типичным примером является стереокомплексообразование между стереорегулярными изомерами ПММА [1—4]. Такие взаимодействия являются простейшими моделями природных процессов. С другой стороны, стереокомплексообразование макромолекул может служить одним из способов модификации свойств полимеров. Известно, использование стереокомплексов ПММА при изготовлении полупроницаемых мембран. Поэтому поиск полимеров, способных к специфическим взаимодействиям подобно белкам, представляет интерес как в теоретической, так и практической сферах полимерной химии.

Нами обнаружено, что сливание 1%-ных растворов изотактического ПММА (ИПММА) и сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой (ММА — МАК) сопровождается образованием геля. Представляло интерес рассмотреть влияние различных факторов на гелеобразование в смесях таких полимеров.

В работе использован промышленный образец сополимера ММА – МАК, содержащий 12,5 вес.% МАК (СП-1), из которого метилированием диазометаном [5, 6] получен атактический ПММА (АПММА). Синтез ИПММА, определение степени тактичности и молекулярных масс образцов ИПММА проведены, как в работе [7]. Молекулярные массы ИПММА и АПММА равны  $1,2 \cdot 10^6$  и  $1,58 \cdot 10^6$  соответственно. Кислотным гидролизом АПММА концентрированной  $H_2SO_4$  при  $50^\circ$  получены сополимеры, содержащие 25,9 (СП-2) и 57,1 вес.% МАК (СП-3) [8]. Содержание кислотных групп определяли титрованием растворов сополимеров в ДМФ спиртовым раствором KOH [9]. Чтобы убедиться, что АПММА в процессе гидролиза не подвергается деструкции, проводили метилирование сополимеров диазометаном и определение молекулярных масс вновь полученных АПММА.

Растворители очищали по стандартным методикам [10].

Готовили растворы ИПММА, АПММА и сополимеров в ДМФ с концентрацией 4 г/100 мл. Эта концентрация оказалась оптимальной для построения кривых течения как чистых растворов, так и их смесей.

Реологические свойства концентрированных растворов ИПММА, АПММА, сополимеров и смесей изучали на ротационном вискозиметре «Реотест» в интервале температур  $25\text{--}50^\circ$  и напряжений сдвига  $\tau = 110\text{--}5500$  дин/см<sup>2</sup>. Температуру поддерживали с точностью до  $0,1^\circ$ .

Смеси готовили сливанием растворов полимеров в различных соотношениях в цилиндре «Реотеста». Приготовление смесей ИПММА с АПММА и СП-1 сопровождалось практически мгновенным образованием гелей. Смешение растворов ИПММА и СП-2 при комнатной температуре также приводило к гелеобразованию; этого не наблюдалось для смесей ИПММА с СП-3 даже в течение 15 суток.

Вязкость  $\eta$  в значительной степени зависела от времени выдерживания смесей после приготовления. Для сопоставления свойств различных смесей была подобрана стандартная методика измерений. Измерения начинали при  $50^\circ$  после выдерживания растворов в цилиндре «Реотеста» при перемешивании в течение 1 часа, затем температуру снижали, терmostатировали систему в течение 1 часа и проводили измерения.

Теплоту активации вязкого течения  $\Delta H_a$  рассчитывали по уравнению, согласно [11]. Необходимо отметить, что при этом использовали значения вязкости при температурах выше  $35^\circ$ , поскольку понижение температуры до  $25^\circ$  сопровождалось резким увеличением вязкости и нелинейностью зависимости  $lg \eta$  от  $1/T$ .

На рис. 1, 2 представлены результаты измерений вязкости смесей при различных соотношениях компонентов. Зависимость  $lg \eta$  от состава для смесей ИПММА с АПММА и СП-1 носит экстремальный характер. Максимум вязкости отвечает, по-видимому, оптимальному соотношению компонентов для образования пространственных структур. Зависимость  $lg \eta$  от состава смеси ИПММА с СП-2 и СП-3 при  $40^\circ$  имеет вид S-образной кривой (рис. 1, кривые 3, 4), что указывает на существование межмакромолекулярных взаимодействий в смесях этих полимеров. Взаимодействие между компонентами усиливается при понижении температуры смесей. Так, при  $25^\circ$  зависимость  $lg \eta$  от состава смеси ИПММА – СП-2 имеет четко выраженный максимум (рис. 1, кривая 5).

Как известно, формирование гелей идет во времени [12]. Нами была измерена вязкость системы ИПММА – СП-2 при  $25^\circ$  по методике, указанной выше, а затем после 12 час. выдерживания этих смесей при комнатной температуре. Как видно из рис. 2, для восстановления структур, разрушенных при повышенной температуре, требуется длительное время.

На рис. 3 представлена зависимость  $lg \eta$  и теплоты активации вязкого течения от содержания кислотных групп в цепи макромолекулы. Кривые 1, 3, рис. 3 показывают, что увеличение степени гидролиза АПММА до 57 вес.% незначительно сказывается на величинах  $lg \eta$  и  $\Delta H_a$  чистых сополимеров. Это, по-видимому, объясняется противоположным влиянием на  $\eta$  и  $\Delta H_a$  для сополимеров двух факторов: ослабления межмакромолекулярного взаимодействия вследствие электростатического расталкивания одноименно заряженных цепей и увеличения их жесткости.

Вязкость смесей ИПММА с сополимерами сначала увеличивается, а затем резко уменьшается при увеличении количества МАК в полимерах (рис. 3, кривая 2). Такой ход зависимости  $lg \eta$  от количества кислотных групп в сополимере можно объяснить, допустив, что небольшое содержание COOH-групп в макромолекуле не нарушает существенно стерическую комплементарность системы, поэтому возможно еще значительное взаимо-

действие цепей ИПММА и СП-1, при этом течение образующихся стереокомплексов затруднено дезориентацией, вызванной электростатическим расталкиванием ионизованных макромолекул сополимера. Последующее снижение вязкости с увеличением МАК в системе обусловлено, вероятно, уменьшением вклада стереокомплексов разнородных макромолекул, и вязкость все более соответствует течению смеси незаимодействующих компонентов.

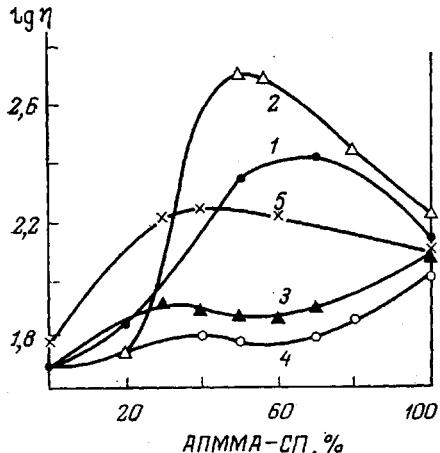


Рис. 1

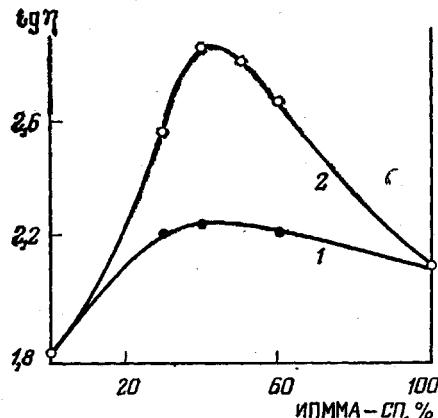


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\lg \eta$  от состава смеси при  $\tau=2,3$  дин/см<sup>2</sup>

1 — ИПММА — АПММА, 2 — ИПММА — СП-1,  
3 — ИПММА — СП-2, 4 — ИПММА — СП-3  
при 40°; 5 — ИПММА — СП-2 при 25°

Рис. 2. Зависимость  $\lg \eta$  от состава смеси ИПММА — СП-2 при 25° и  $\tau=2,3$  дин/см<sup>2</sup>: 1 — после выдерживания смеси в течение 1 часа; 2 — через 12 час.

Рис. 3. Зависимость  $\lg \eta$  (1, 2) и  $\Delta H_a$  (3, 4) от содержания кислотных групп в макромолекуле:

1, 3 — для чистых компонентов; 2, 4 — для смесей состава ИПММА: второй компонент — 3 : 7 при 40° и  $\tau=2,3$  дин/см<sup>2</sup>

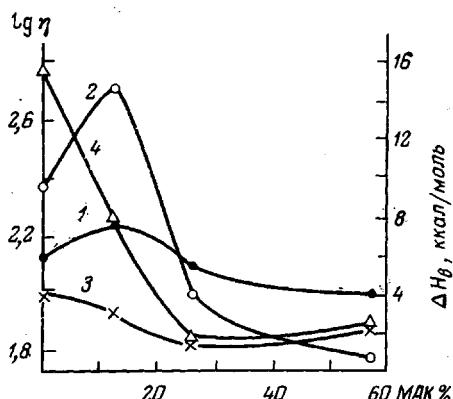


Рис. 3

Прочность связей между компонентами смеси, как видно из значений  $\Delta H_a$  (рис. 3, кривая 4), уменьшается при увеличении содержания МАК в сополимере.

Зависимость теплоты активации вязкого течения от содержания кислотных групп (рис. 3, кривая 4), а также сдвиг максимума вязкости в сторону большего содержания ИПММА в системе (рис. 1) указывают на существенную роль эфирных групп в образовании гелеподобных структур в смесях ИПММА с сополимерами. Замена этих групп на кислотные нарушает стерическую комплементарность макромолекул, которая, по-видимому, вносит значительный вклад в образование стереокомплексов.

Томский государственный университет  
им. В. В. Куйбышева  
Институт химии нефти СО АН СССР

Поступила в редакцию  
13 VII 1977

## ЛИТЕРАТУРА

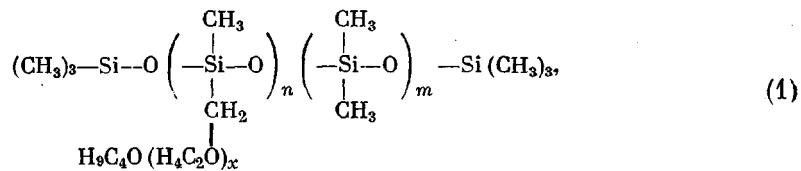
1. W. H. Watanabe, C. F. Ryan, P. C. Fleisher, Jr., B. S. Garrett, J. Phys. Chem., 65, 896, 1961.
2. A. M. Liguori, Nature, 206, 358, 1968.
3. M. Pyrlík, W. Borhard, G. Rehage, E. P. Uermann, Angew. Makromolek. Chem., 36, 133, 1974.
4. Г. М. Моравец, Макромолекулы в растворе, гл. 8, «Мир», 1967.
5. A. Katchalsky, H. Eisenberg, J. Polymer Sci., 6, 145, 1951.
6. Ф. Арндт, Синтезы органических препаратов, сб. 2, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 174, 373.
7. Л. И. Шаховская, Л. В. Краева, Высокомолек. соед., Б18, 840, 1976.
8. G. Smets, W. De Loecker, J. Polymer Sci., 45, 461, 1960.
9. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, О. В. Исхаков, В. М. Лучкина, Высокомолек. соед., 5, 724, 1963.
10. A. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1948.
11. А. А. Тагер, Г. О. Ботвинник, Высокомолек. соед., А16, 1284, 1974.
12. В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, Структурообразование в белковых системах, «Наука», 1974.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА И ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*Вахтина И. А., Андреев А. П.,  
Гурылев А. В., Тараканов О. Г.*

Изучению влияния структуры кремнийорганических пеностабилизаторов (КЭПов) на процесс получения полиуретановых пен посвящен ряд исследований, но все они проведены на нефракционированных образцах и без учета дисперсности по составу и молекулярной массе. Как показали наши исследования, с увеличением молекулярной массы во фракциях растет число привитых полиэфирных блоков, причем интервал разветвленности очень широк; пеностабилизирующая способность молекул с разным числом привитых полиэфирных блоков неодинакова.

Исследовались пеностабилизаторы, синтезированные на основе кремнийорганической основной цепи (полидиметилсилоxсан) и привитого на нее полиоксиэтилена, имеющие общую формулу



где  $n$  и  $m$  – задаются в процессе синтеза, и для промышленных образцов обычно оперируют их средней величиной, не исследуя распределение по числу полиэфирных блоков в молекулах.

Характеристики исследованных партий приведены в табл. 1. Образцы 4 и 5 – промышленные партии, образцы 1–3 любезно предоставлены нам доктором Хамманом (ГДР).

Для фракционирования использовали метод ГПХ в аналитическом и пропартивном вариантах на гель-хроматографе «Вотерс» с системой стирогелевых колонок проницаемостью 500;  $10^3$ ,  $10^3$  и  $3 \cdot 10^3$  Å, рабочая температура  $30^\circ$ , скорость элюирования  $1,4 \text{ мл/мин}$ , растворитель – этилацетат, возможность использования которого при работе на стирогелях была показана ранее [1]. Детектор – проточный дифференциальный рефрактометр.

На рис. 1 приведены гель-хроматограммы исследованных партий с указанием зон отбора фракций в пропартивном варианте ГПХ. Все хроматограммы бимодальны. Пик в низкомолекулярной области (объем