

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Андианова Г. П. Физикохимия полиолефинов.* М.: Химия, 1974, с. 202.
2. *Андианова Г. П., Каргин В. А. Модифицирующее действие очень малых добавок на вязкость расплава полипропилена.* — Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1564.
3. *Андианова Г. П., Исаев А. И. Вязкоупругие свойства расплава полипропилена, модифицированного малыми добавками.* — Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1852.
4. *Natov M., Djagarova E. Änderrungen des Fließvermögens von geschmolzenem Polypropylen durch geringe Zusätze von niedermolekularen organischen Stoffen.* — Angew. Makromolek. Chemie, 1968, B, 2, № 7, S. 165.
5. *Natov M. A., Djagarova E. Xp. Влияние низкомолекулярных веществ на вязкость полимерных расплавов.* — Высокомолек. соед. А, 1966, т. 8, № 10, с. 1841.
6. *Foltyn J. Příruční tabulky pro chemiky vlákpáře, Praha, 1975, p. 52.*
7. *Pechoč V. Příspěvek k charakterizaci polypropylenu pomocí tokových vlastností taveniny.* — Chemické vlákna, 1966, B, 16, № 4, с. 1.
8. *Pat. 857357 (Canada). Addition of zinc stearate to polypropylene prior to extrusion for increasing the molten fluidity of the blend / Rassart N. S.* — Printed in Chem. Abstrs., 1971, v. 74, № 12, p. 60, 55032.
9. *Бацанов С. С. Электроотрицательность элементов и химическая связь.* Изд-во СО АН СССР, 1962, с. 189.
10. *Pat. 75771 (GDR). Polymeric compositions for extrusion molding / Zehlicke H.* — Printed in Chem. Abstrs., 1971, v. 75, № 6, p. 47, 37313.

Химические заводы им. Георгия Димитрова,  
Чехословакия

Поступила в редакцию  
12.XI.1979

УДК 541.64:539.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫХ ТРИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ТИПА СБС

*Евстигнеева Е. В., Науменко В. Ю., Лаврентьев В. В.,  
Туморский И. А.*

Структура поверхностного слоя полимера определяет такие важнейшие его свойства, как адгезионные, трение и др. Использование в промышленности таких гетерогенных систем, как триблоу-сополимеры бутадиена со стиролом в качестве адгезивов, а также при изготовлении многослойных изделий поставило задачу исследования и улучшения их адгезионных свойств, которые в свою очередь существенно зависят от структуры и механических свойств поверхностных слоев, участвующих в образовании адгезионной связи.

Сведения о топологии и составе поверхности триблоу-сополимеров, а также о механических свойствах их поверхностных слоев в литературе отсутствуют.

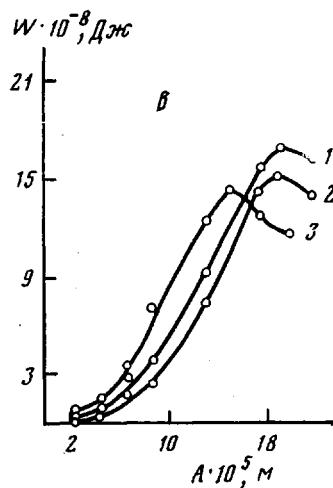
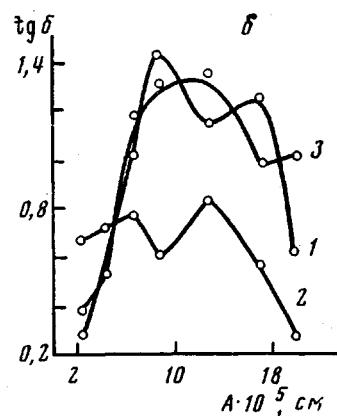
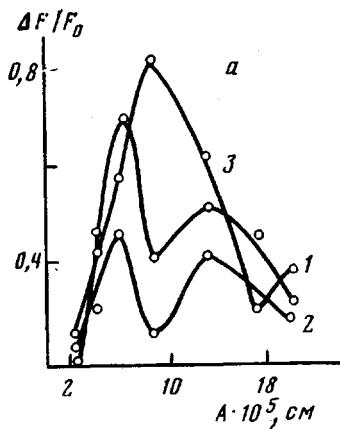
Цель данной работы — исследование механических свойств поверхностных слоев триблоу-сополимеров бутадиена со стиролом различного состава динамическим методом кварцевого резонатора [1].

Этот метод основан на изменении формы и положения резонансной кривой на оси частот при малых колебаниях пьезокварцевого кристалла при наложении на поверхность колеблющегося кварца полимера. При этом сдвиг резонансной частоты пропорционален упругости связи, а относительное уширение полосы пропускания кварцевого резонатора характеризует декремент затухания в поверхностном молекулярном слое. Данный метод ранее был использован при исследовании механических свойств поверхностных слоев различных гомополимерных систем [2]. Учитывая

наличие двух фаз в триблок-сополимерах, необходимо было выяснить возможность участия каждой из фаз в образовании адгезионной связи.

Исследовали бутадиенстирольные триблок-сополимеры с различным содержанием стирола марок ДСТ-30, ДСТ-50 и ДСТ-80. Пленки на основе триблок-сополимеров были приготовлены методом прессования. Толщина пленок составляла 40 мкм. Приготовление образцов для исследования методом кварцевого резонатора осуществляли по методике работы [2].

Как видно из рисунка, а, приведенные амплитудные зависимости относительного уширения полосы пропускания от амплитуды смещения кварца для триблок-сополимеров ДСТ-30 и ДСТ-50 имеют два максимума,



Зависимости уширения полосы пропускания (а), тангенса угла механических потерь (б) и энергии потерь (в) от амплитуды смещения кварца для триблок-сополимеров ДСТ-30 (1), ДСТ-50 (2), ДСТ-80 (3)

Наличие двух максимумов связано с двухфазной структурой триблок-сополимеров и с существованием двух групп связей, принимающих участие в образовании адгезионного соединения. Адгезионная прочность триблок-сополимеров характеризуется суммарной адгезионной прочностью каждой из компонент, которая в свою очередь может быть охарактеризована площадью, ограниченной осью абсцисс и каждой кривой. Необходимо отметить, что адгезионная прочность зависит как от величины и прочности единичной связи, так и от числа связей, образованных каждой из фаз. Поскольку увеличение содержания стирола в блок-сополимере приводит

к уменьшению общего числа связей за счет уменьшения доли подвижных сегментов макромолекул, то уменьшается и величина максимумов [2]. Площадь, характеризующая адгезионную прочность, также уменьшается. Поскольку по прочности стирольные связи более однородны, чем связи, образованные эластомером, то и по ширине эти максимумы должны быть разными. Действительно, как видно из рисунка, *a*, максимум, отвечающий разрушению стирольных связей гораздо уже, чем максимум, отвечающий разрушению связей эластомерной матрицы.

На рисунке, *b*, представлена зависимость тангенса угла механических потерь от амплитуды колебаний кварца для триблок-сополимеров бутадиена и стирола с различным содержанием стирола. Полученная зависимость также подтверждает наличие двух групп связей, способных принимать участие в образовании адгезионного соединения. Из рисунка, *b*, видно, что значения максимумов для триблок-сополимера ДСТ-50 по сравнению с ДСТ-30 не только уменьшаются, но и сдвигаются в сторону меньших амплитуд, причем расстояние между двумя максимумами также уменьшается и практически сливается для триблок-сополимера ДСТ-80, содержащего 80% стирола. Более высокие значения угла тангенса потерь для ДСТ-80 связаны, вероятно, с тем, что доля потерь, наблюдающаяся при отрыве связей, накладывается на небольшое изменение амплитуды колебаний.

Далее нами была вычислена усредненная за цикл энергия потерь для бутадиен-стирольных триблок-сополимеров. Полученные результаты представлены на рисунке, *c*. Как видно из рисунка, энергия потерь с ростом амплитуды смещения для всех исследуемых триблок-сополимеров проходит через максимум. Увеличение энергии потерь связано с затратами энергии на растяжение отрезков цепей полимера вплоть до отрыва их от твердой поверхности. При отрыве вся энергия, пошедшая на растяжение отрезка цепи, рассеивается в поверхностном слое. При дальнейшем увеличении амплитуды колебаний кварца энергия потерь уменьшается, так как в создании потерь за цикл участвует меньшее число отрезков цепей. Максимум энергии потерь определяется величиной критического смещения, т. е. величиной прочности связи полимера с твердым телом. Как видно из рисунка, величина максимума энергии потерь с увеличением содержания стирола в триблок-сополимере уменьшается и сдвигается в сторону меньших амплитуд.

Полученные результаты могут быть объяснены в свете современных представлений о морфологии триблок-сополимеров бутадиена и стирола следующим образом: в ДСТ-30 домены полистирола размером  $1,5 \cdot 10^{-6}$  см имеют сферическую форму и равномерно распределены в эластичной поли-бутадиеновой матрице. При внешнем воздействии упругость полистирольных доменов проявляется при меньших амплитудах, чем упругость эластичной фазы. При содержании полистирола 50% стеклообразная фаза имеет форму цилиндров. Это приводит к увеличению жесткости образца и выражается в сдвиге максимумов в сторону меньших амплитуд.

Данные, полученные по исследованию механических свойств поверхностных слоев триблок-сополимеров бутадиена и стирола, хорошо согласуются с данными, полученными ранее по исследованию аутогезионной прочности триблок-сополимеров методом расслаивания [3], показавшими, что с увеличением содержания стирола аутогезионная прочность падает, а наилучшими аутогезионными свойствами обладают бутадиенстирольные триблок-сополимеры с содержанием стирола 30%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврентьев В. В., Науменко В. Ю., Садов Б. Д. Динамический метод исследования поверхностных слоев полимеров.— В кн.: Химическая технология. Каучук и резина. Ярославль: Ярославский политехн. ин-т, 1975, с. 45.
2. Горшков М. М., Лаврентьев В. В., Науменко В. Ю., Садов Б. Д. Исследование релаксационных процессов в переходных слоях.— В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1976, с. 36.
3. Евстигнеева Е. В., Малоцук Ю. С., Маркина Г. В. Исследование влияния различных факторов на аутогезию тройных блок-сополимеров.— Каучук и резина, 1978, № 4, с. 10.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
23.XI.1979

УДК 541.64:547.571

## СОПОЛИМЕРЫ АЛЛИЛОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ

Коршак В. В., Штильман М. И., Брудзь С. П.,  
Тарасов В. Н.

Полимеры, содержащие альдегидные группы, находят применение в качестве полимерных реагентов и носителей различных соединений [1]; для этих целей широко используют полимеры ненасыщенных алифатических альдегидов [2]. Однако при этом для получения линейных продуктов и исключения побочных реакций в процесс получения требуемых полимеров обычно включают стадии синтеза диалкилацеталей исходных альдегидов, их (со)полимеризацию и последующий гидролиз. Описано использование по этим же причинам бисульфитных производных альдегидов [3–5]. С другой стороны, использование ненасыщенных ароматических альдегидов позволяет получать их полимеры непосредственной сополимеризацией с сохранением альдегидной группы [6–8].

В настоящей работе описан синтез сополимеров *n*- и *o*-аллилоксибензальдегидов с 2-оксиэтилметакрилатом и акриламидом. Использование таких исходных мономеров дало возможность синтезировать гидрофильные сополимеры, содержащие достаточно удаленную от цепи альдегидную группу.

*n*-Аллилоксибензальдегид (I) и *o*-аллилоксибензальдегид (II) получали в соответствии с работой [9]; они имели т. кип. соответственно 381 К/267 Па и 402 К/1333 Па (лит. данные 379–379,5 К/267 Па и 403 К/1333 Па [9]). Другие исходные вещества очищали перегонкой или кристаллизацией. Для контроля их чистоты использовали ГЖХ.

Сополимеры получали в присутствии азодиизобутиронитрила в среде сухого диоксана ампульным методом в атмосфере инертного газа (argon). Выпавшие полимеры освобождали от непрореагировавших мономеров и растворителя отмыvkой водой, ацетоном и экстракцией диэтиловым эфиром. Состав получаемых бесцветных продуктов определяли элементным анализом (сополимеры акриламида) и методом оксимирования.

Как и следовало ожидать, выход сополимеров с увеличением доли аллильного мономера уменьшается. В то же время содержание в сополимере звеньев аллильного мономера несколько увеличивается (табл. 1).

В дальнейшем зависимости выхода, состава и приведенной вязкости сополимеров были исследованы при двух составах исходной смеси мономеров, содержащей 30 и 50 мол. % альдегидсодержащего сомономера. Вяз-