

щих добавок (прочность аутогезионного соединения в зависимости от числа углеродных атомов в радикале молекулы пластификатора) приведены на рисунке. Верхняя серия прямых (1, 2, 3), изображенных на рисунке, получена для времени контакта склеек, равного 30 мин., нижняя (прямые 1', 2', 3') — 5 мин. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что правило Журкова может быть использовано для объяснения найденных зависимостей, однако оно требует приложении его к изученным объектам некоторых уточнений. Правило мольных долей хорошо соблюдается лишь для совершенно однотипных в химическом отношении соединений, различающихся только длиной цепи радикала (прямые 1 и 1' — фталаты изостроения, прямые 2 и 2' — фталаты нормального строения, прямые 3 и 3' — себацинаты нормального строения). В то же время аутогезия эластомерных систем, содержащих нормальные и изопроизводные фталевой кислоты, различаются приблизительно на 15%, а аутогезия эластомера, к которому добавлены нормальные эфиры себациновой кислоты, оказывается на 30% ниже аутогезионной прочности систем, в которые введены фталаты.

Таким образом, независимость аутогезии от химического строения пластификатора для систем полярный каучук — полярный пластификатор носит ограниченный характер и может быть распространена лишь на совершенно однотипные химические соединения.

Выводы

Независимость аутогезии от химического строения введенного пластификатора для систем полярный каучук — полярный пластификатор носит ограниченный характер и может быть распространена на совершенно однотипные химические соединения.

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

Поступила в редакцию
8 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Докл. АН СССР, 47, 493, 1945.
2. С. Н. Журков, Тр. 2-й конф. по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945.
3. С. Н. Журков, Р. И. Лерман, Докл. АН СССР, 47, 109, 1945.
4. Ю. С. Малошук, В. Г. Раевский, А. А. Семенихина, С. С. Воюцкий, Механика полимеров, 1965, № 2, 15.
5. Ю. С. Малошук, В. Г. Раевский, А. А. Семенихина, С. С. Воюцкий, Механика полимеров, 1965, № 3, 77.

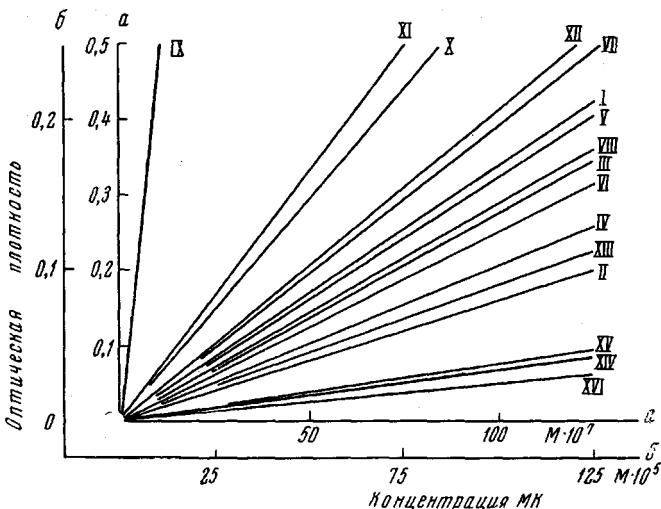
УДК 66.095.26:678.746-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА С ОКРАШЕННЫМИ МОНОМЕРАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ НА ОСНОВЕ АМИНОСТИРОЛОВ

A. M. Шур, A. P. Доня

В продолжение исследований в области синтеза мономерных красителей на основе аминостиролов [1—6], способных полимеризоваться или участвовать в реакциях сополимеризации, в настоящей работе приведены результаты изучения сополимеризации стирола с рядом красителей, синтез которых описан нами ранее [7]. В качестве мономерных красителей (МК) использовали 1-*n*-винилбензолазо-2-азотол А (I), 1-*m*-винилбензолазо-2-

азотол А (II), 1-*n*-винилбензолазо-2-азотол ПТ (III), 1-*m*-винилбензолазо-2-азотол ПТ (IV), 1-*n*-винилбензолазо-2-азотол ПА (V), 1-*m*-винилбензолазо-2-азотол ПА (VI), 4-винил-4'-диэтаноламиноазобензол (VII), 3-винил-4'-диэтаноламиноазобензол (VIII), *n*-нитробензилиден-*n*-аминостирол (IX), *m*-нитробензилиден-*n*-аминостирол (X), *n*-нитробензилиден-*m*-аминостирол (XI), *m*-нитробензилиден-*m*-аминостирол (XII), 4-винил-



Калибранные графики мономерных красителей: шкала
а — I — VIII, XIII — XVI; шкала б — IX—XII

2',4',6'-тринитродифениламин (XIII), 3-винил-2',4',6'-тринитродифениламин (XIV), 4-винил-2',4'-динитродифениламин (XV) и 3-винил-2',4'-динитродифениламин (XVI).

В результате сополимеризации МК со стиролом получены окрашенные в розовый или желтый цвет продукты (табл. 1), отдельные фракции которых поглощают свет при той же длине волн (табл. 2), что и нефракционированные полимеры. При замене МК веществами аналогичного строения, но не содержащими в молекуле винильной группы, переосаждение и фракционирование в тех же условиях приводило к полному отделению красителя от гомополимера стирола.

Содержание звеньев МК в сополимере определяли колориметрическим методом, отличающимся высокой точностью при незначительном содержании красящего начала в полимере [8].

Незначительное количество МК в продуктах сополимеризации (табл. 1), отвечающее менее, чем одному звену на макромолекулу, указывает на то, что сополимеризация сопровождается образованием гомополимеров стирола, которые не отделяются при фракционировании вследствие того, что они мало отличаются по величине макромолекулы и составу от сополимеров.

Более глубоко окрашенные сополимеры и с более высоким молекулярным весом образуются, вероятно, за счет соединения друг с другом растущих радикалов, содержащих остатки МК. Низкомолекулярные фракции с сравнительно неглубокой окраской образуются, по-видимому, за счет обрыва цепи диспропорционированием или при встрече растущих радикалов с осколками инициатора.

Как видно из табл. 1, содержание звеньев МК в сополимере и его молекулярный вес в случае МК, полученных на основе *m*-аминостирола, выше, чем при применении соответствующих *n*-изомеров; аналогичная закономерность наблюдается у сополимеров стирола с *m*- или *n*-аминостиролом

Таблица 1
Состав окрашенных сополимеров стирола *

Краситель	Температура полимеризации $70 \pm 0,02^\circ$		Температура полимеризации $80 \pm 0,02^\circ$	
	мол. вес сополимера ** $M \cdot 10^{-3}$	средняя молекулярная доля красителя в молекуле сополимера	мол. вес сополимера ** $M \cdot 10^{-3}$	средняя молекулярная доля красителя в молекуле сополимера
I	76,5	0,180	69,8	0,077
II	85,9	0,254	78,9	0,136
III	77,0	0,181	70,0	0,077
IV	85,3	0,251	78,0	0,135
V	75,9	0,177	69,3	0,077
VI	85,5	0,252	78,4	0,135
VII	85,5	0,030	80,2	0,015
VIII	97,0	0,065	81,3	0,025
IX	67,4	0,137	58,9	0,093
X	70,1	0,157	62,1	0,114
XI	86,5	0,223	77,8	0,167
XII	88,0	0,248	79,6	0,193
XIII	78,6	0,107	49,9	0,048
XIV	84,9	0,241	52,3	0,123
XV	79,2	0,219	50,6	0,092
XVI	85,5	0,245	56,1	0,137
Без красителя	78,0	—	69,0	—

* Концентрация красителей в исходной мономерной смеси I -- VI -- 0,0316; VII -- XVI -- 0,030 мол. %.

** Молекулярный вес сополимеров определяли вискозиметрически по значениям K и α для полистирола при $25 \pm 0,1^\circ$ в толуоле ($K = 1,34 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,71$).

Таблица 2

**Фракционирование сополимера стирола
с 1-винилбензолово-2-азотом А
(3,0000 г сополимера в 100 мл бензола)**

Фракция, №	Добавлено метанола, мл	Вес фракций, г	Оптическая плотность 0,5%-ных бензольных растворов фракций ($\lambda = 536 \text{ мкм}$, $l = 20 \text{ мм}$)	Мол. вес $M \cdot 10^{-3}$
1	15	1,470	0,411	102,0
2	30	0,663	0,318	70,1
3	45	0,300	0,257	50,0
4	60	0,231	0,214	38,9
5	75	0,192	0,175	31,3
6	90	0,144	0,111	20,9

П р и м е ч а н и е: Содержание красителя в нефракционированном цветном сополимере 0,0246 мол. %, мол. вес 76 500.

Таблица 3

Сополимеризация *n*- и *m*-аминостиролов со стиролом

Компоненты	Мольное соотноше- ние в ис- ходной смеси	Содержание N в сополи- мере, %	Содержание аминости- рольных звеньев в сополимерах, мол. %	[η], dl/g
<i>n</i> -Аминостирол:стирол	1:3	3,79	29,3	0,246
То же	1:2	4,78	37,5	0,253
» »	1:1	6,92	55,5	0,299
» »	2:1	8,20	66,8	0,337
» »	3:1	9,28	76,6	0,408
<i>m</i> -Аминостирол:стирол	1:3	4,00	31,0	0,250
То же	1:2	4,97	39,0	0,257
» »	1:1	7,07	56,8	0,308
» »	2:1	8,39	68,6	0,344
» »	3:1	9,50	78,6	0,416

(табл. 3). Такая повышенная активность *m*-изомера по сравнению с *n*-изомером была замечена также у винилтолуолов Котоном [9] и находится в соответствии с повышенной основностью *n*-аминостирола по сравнению с *m*-изомером [10]. По-видимому, макрорадикалы с остатками *m*-изомера на активном конце будут в меньшей степени (чем в случае *n*-изомера) стабилизированы и легче рекомбинируют с такими же радикалами; при этом образуются макромолекулы, содержащие два остатка МК и обладающие сравнительно большим коэффициентом полимеризации.

Как показали наши предварительные опыты, структурно-окрашенные полимеры, аналогичные описанным выше, могут быть получены при сополимеризации тех же МК с метилметакрилатом, метилакрилатом и винил-ацетатом.

Экспериментальная часть

Насыщенные растворы соответствующих МК в свежеперегнанном стироле (т. кип. 145–146°, n_D^{25} 1,5439) разливали по ампулам (по 2 мл), содержащим 1% свежеперекристаллизованной перекиси бензоила. После вытеснения воздуха из мономерной смеси азотом запаянные ампулы помещали в термостат на 8 час. при 70–80°. Аналогичным образом проводили сополимеризацию стирола с аминостиролами с тем отличием, что инициатором служил динитрил азоизомасляной кислоты (3%); время сополимеризации 1 час при 80°. Константы аминостиролов: *мета*-изомер — т. кип. 93–94° (8 мм), n_D^{20} 1,6000; *пара*-изомер — т. кип. 79–81° (2,5 мм), n_D^{15} 1,6192 [14].

Полученные окрашенные сополимеры, дважды обработанные метанолом (по 5 мл), переосаждали дважды из бензольных растворов (20 мл) метанолом (100 мл). Объединенные фильтраты, содержащие не вступившие в реакцию МК, доводили до 500 мл смесью бензола с метанолом (1 : 5) и колориметрировали в тех же условиях, в которых снимали калибровочные графики (см. рисунок), на фотоколориметре ФЭКН-57 (толщина слоя 20 мм) при $\lambda = 536$ мкм для красителей I—VI и $\lambda = 413$ мкм для красителей VII—XVI. По разнице между найденным таким путем количеством МК и содержанием его в исходной мономерной смеси вычисляли состав окрашенного сополимера. Сополимеры стирола с аминостиролами после переосаждения их водой из диметилформамидных растворов представляли собой бесцветные волокнистые продукты, которые перед анализом на азот тщательно высушивали в вакууме. По данным анализа (среднее значение из 3 определений) вычисляли состав сополимеров. Определение характеристической вязкости [12] диметилформамидных растворов сополимеров (0,833 г/дл) проводили при $25 \pm 0,01$ °.

Выводы

1. Изучена блочным методом сополимеризация стирола с *n*- и *m*-аминостиролами, а также с 16 мономерными красителями, полученными на их основе. Установлено, что *m*-аминостирол и красители, синтезированные из него, вступают в реакцию легче, чем соответствующие *n*-изомеры.

2. Показано, что достаточно интенсивная структурная окраска блочного полистирола может быть достигнута при наличии всего 0,03 мол.% мономерного красителя в исходной мономерной смеси.

Институт химии АН МолдССР

Поступила в редакцию
28 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Aboulafia, Compt. rend., 241, 1469, 1955.
2. M. Martynoff, Bull. Soc. Chim. France, 22, 374, 1955.
3. K. Matsui, S. Sekigushi, E. Kondo, T. Matsui, T. Segihara, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 2512, 1965.
4. А. М. Шур, Н. А. Барба, А. П. Доня, Всесоюзная научно-техническая конференция по проблеме «Основные направления синтеза исходных продуктов и мономеров для получения полимерных материалов», Ярославль, 1965, стр. 73.
5. А. П. Доня, А. М. Шур, Материалы IV конференции молодых ученых Молдавии, Кишинев, 1966, стр. 27.
6. В. Г. Синявский, А. И. Турбина, М. Я. Романкевич, Укр. химич. ж., 32, 489, 1966.
7. А. М. Шур, А. П. Доня, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 12, 799, 1967.
8. Н. Камтегег, Chimia, 19, 61, 1965.

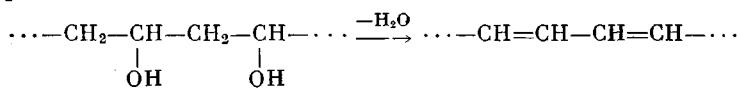
9. М. М. Котон, Химич. пром-сть, 1961, № 6, 1.
10. А. М. Шур, А. П. Доня, Изв. высш. учебн. заведений СССР, Химия и химич. технология, 11, № 3, 1968.
11. А. М. Шур, Н. А. Барба, Уч. записки Кипиневского университета, 68, 79, 1964.
12. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 8, 1336, 1966.

УДК 678.744:538.113

СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЕГИДРАТИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛСПИРТОВОГО ВОЛОКНА, ОБРАБОТАННОГО ДИАЛКИЛФОСФИТАМИ

*И. Я. Калонтаров, Н. Ф. Орлов, М. В. Андросова,
Н. И. Копиця*

Дегидратация поливинилового спирта (ПВС) путем термической или химической обработки приводит к образованию сопряженных двойных связей [1]:



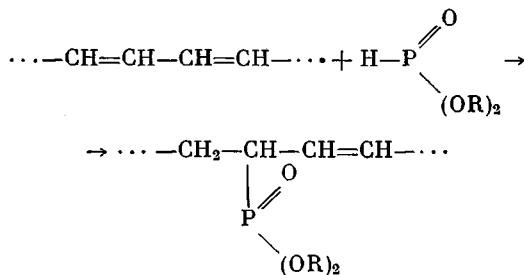
Наличие последних в дегидратированном ПВС было подтверждено спектрами ЭПР в работе [2], в которой было установлено, что с увеличением степени дегидратации возрастает интенсивность поглощения высокочастотной энергии в связи с увеличением концентрации делокализованного электрона.

Цель настоящей работы — исследование влияния фосфорилирования дегидратированных ПВС-волосков диалкилфосфитами на интенсивность поглощения высокочастотной энергии этими волосками.

Дегидратацию ПВС-волосков осуществляли путем термической обработки их в бескислородной среде в присутствии бисульфата калия — катализатора дегидратации [3].

Дегидратированные ПВС-волоски, содержащие 32 и 90% молей двойных связей, подвергали фосфорилированию диалкилфосфитами по методике [4].

При фосфорилировании дегидратированного ПВС-волоска происходит присоединение диалкилфосфитов по двойной связи с образованием связи Р—С согласно схеме:



Поскольку в результате фосфорилирования длина цепи сопряженных двойных связей должна сокращаться, ожидалось и уменьшение интенсивности сигналов ЭПР.

Спектры ЭПР фосфорсодержащих дегидратированных волосков, предварительно измельченных, снимали на регистрирующем спектрометре ЭПР-2 с применением в качестве стандартного образца дифенилпикрилгидразила при 20°.

Сигналы ЭПР всех образцов представляют одиночные синглеты, характеризующиеся параметрами: $\Delta H = 11,6 \pm 0,1$ э и g -фактором, равным $2,004 \pm 0,001$.