

ных опытах в реакцию с перекисью водорода вводили различное количество нативной каталазы.

Проведенные опыты показали, что активность каталазы при присоединении к исследуемым производным целлюлозы не изменяется.

### Выводы

1. Синтезированы привитые сополимеры целлюлозы и фермента каталазы на основе цианурцеллюлозы, 3-хлор-2-оксиэтилового эфира целлюлозы и простого эфира целлюлозы и 4-β-оксиэтилсульфанил-2-аминоанизола, содержащие до 12% каталазы.

2. Установлено, что при присоединении к модифицированной целлюлозе ферментативная активность каталазы не уменьшается.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию  
29 III 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Silman, E. Katchalski, Ann. Rev. Biochem., **35**, P2, 873, 1966.
2. А. Е. Гурвич, в кн. «Актуальные вопросы иммунологии», Медгиз, 1964, стр. 71.
3. А. Е. Гурвич, Биохимия, **22**, 1026, 1957.
4. А. Е. Гурвич, Р. Б. Капнер, Р. С. Незлий, Биохимия, **24**, 144, 1959.
5. А. Е. Гурвич, О. Б. Кузовлева, А. Е. Туманова, Биохимия, **27**, 246, 1962.
6. D. H. Campbell, E. Luechnege, L. S. Lerman, Proc. Nat. Acad. Sci, **37**, 537, 1951.
7. Р. С. Незлий, Биохимия, **24**, 486, 1959.
8. T. Webb, C. Lapresle, Biochem. J., **91**, 24, 1964.
9. A. Malley, D. H. Campbell, J. Amer. Chem. Soc., **85**, 487, 1963.
10. А. Е. Гурвич, О. Б. Кузовлева, А. Е. Туманова, Биохимия, **26**, 934, 1961.
11. О. Б. Кузовлева, А. Е. Гурвич, З. А. Роговин, А. Д. Вирник, Вопросы медицинской химии, **12**, 106, 1966.
12. M. A. Mitz, L. J. Summagaia, Nature, **189**, 576, 1961.
13. M. Lilly, C. Maney, W. Hornby, E. M. Crook, Biochem. J., **95**, 45, 1965.
14. H. H. Weetall, N. Weliky, Nature, **204**, 896, 1964.
15. H. H. Weetall, R. V. Gilden, D. H. Campbell, Immunochemistry, **1**, 219, 1964.
16. Л. С. Гальбрайх, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, М. А. Чекалин, Высокомолек. соед., **4**, 409, 1962.
17. Е. Ф. Шаркова, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **8**, 1450, 1966.
18. З. А. Роговин, Сунь Тун, А. Д. Вирник, Н. М. Хвостенко, Высокомолек. соед., **4**, 571, 1962.
19. А. Д. Вирник, М. А. Чекалин, Ж. прикл. химии, **35**, 588, 1962.
20. Дж. Б. Самнер, Г. Ф. Сомерс, Химия ферментов и методы их исследования, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 24, 250.

УДК 66.095.26:678.(76+744)-13

### ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2,3,4,5-ТЕТРАХЛОРГЕКСАТРИЕНА-1,3,5 С АКРИЛОВОЙ И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

Г. Е. Крбекян, А. А. Сафарян, А. Н. Акопян

2,3,4,5-Тетрахлоргексатриена-1,3,5 (TXGT), синтезированный в нашей лаборатории дегидрохлорированием гексахлорида дивинилацетилена [1], является сравнительно активным мономером. Изучение реакции и продуктов его полимеризации [1] и сополимеризации с десятью промышленными винильными и диеновыми мономерами [2] показало, что как гомополимер и сополимеры, так и продукты их хлорирования отличаются хорошими пленкообразующими и антикоррозийными свойствами. Одновременно хлорированный политетрахлоргексатриен оказался непревзойденным средством крепления резин к металлам [3]. В исследованных нами сополимерах отсутствовали сополимеры с карбоксильной группой, наличие которой, по данным литературы, повышает адгезионные свойства полимеров [4].

Исходя из этого, с целью еще большего повышения адгезионных свойств хлорированного политетрахлоргексатриена, представляло интерес изучение реакции и продуктов сополимеризации ТХГТ с акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислотами. Результаты этих исследований приводятся ниже.

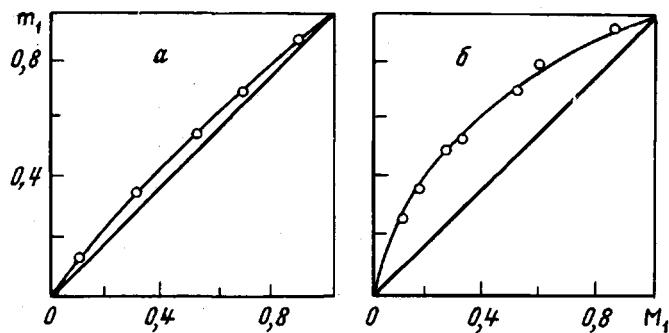


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров от исходной смеси для систем ТХГТ — МАК (а) и ТХГТ — АК (б):  
 $M_1$  — мольная доля ТХГТ в исходной смеси;  $m_1$  — мольная доля ТХГТ в сополимере

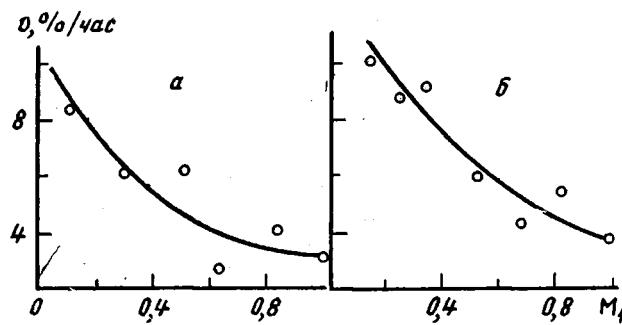


Рис. 2. Зависимость скорости ( $v$ ) сополимеризации от состава исходной смеси для систем ТХГТ — МАК (а) и ТХГТ — АК (б):  
 $M_1$  — мольная доля ТХГТ в исходной смеси мономеров

Исходные мономеры очищали двукратной перегонкой и перекристаллизацией. Они обладали следующими физическими константами: ТХГТ — т. пл. 17°,  $n_{D}^{20}$  1,5361; АК — т. кип. 63°/36 мм,  $n_{D}^{20}$  1,4220; МАК — т. кип. 73°/23 мм,  $n_{D}^{20}$  1,4310.

Сополимеризацию мономерных пар ТХГТ — АК и ТХГТ — МАК в мольных соотношениях в пределах от 1 : 9 до 9 : 1 проводили в запаянных стеклянных ампулах, в блоке, в присутствии 0,1 мол. % свежеосажденной перекиси бензоила при 70°.

Представлял некоторое затруднение подбор системы растворитель — осадитель, так как по мере обогащения сополимера кислотным компонентом система бензол — метиловый спирт становится неприемлемой. Для таких составов сополимеров применяли в качестве растворителя смесь бензола с метиловым спиртом или один метанол, а в качестве осадителя гептана или кипящую воду.

Осажденные таким образом сополимеры сушили в вакууме при 50—60° до постоянного веса (~20 час.). Мольные соотношения мономеров в сополимерах определяли по результатам анализа на содержание хлора. На основании экспериментальных данных построены кривые зависимости со-

става сополимеров и скорости сополимеризации от мольного соотношения мономеров в исходной смеси (рис. 1 и 2), а также определены константы сополимеризации мономеров (рис. 3):  $r_1(\text{TXGT}) = 2,67$ ,  $r_2(\text{АК}) = 0,27$  и  $r_1(\text{TXGT}) = 1,12$ ,  $r_2(\text{МАК}) = 0,86$ .

Приведенные данные о зависимости состава сополимеров и констант сополимеризации, полученные графическим решением дифференциального уравнения Майо и Льюиса, показывают, что в реакции сополимеризации TXGT является более активным, чем кислотные компоненты. Активность TXGT значительно превышает активность АК, как об этом свидетельствует отношение их констант сополимеризации  $r_1 : r_2 = 2,67 : 0,27 = \sim 10$ . В случае МАК это менее заметно.

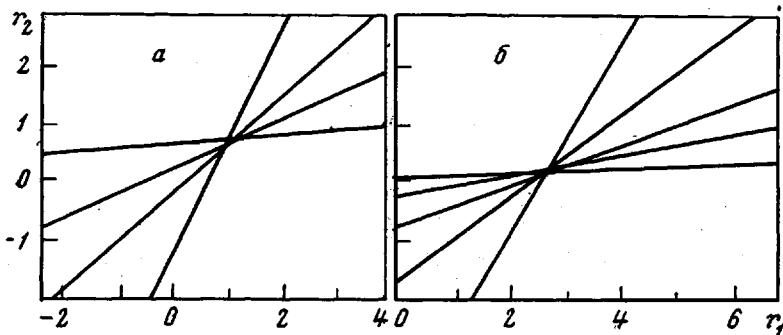


Рис. 3. Определение констант сополимеризации мономерных пар TXGT — MAK (a) и TXGT — AK (б)

К такому же результату приходим также и при рассмотрении кривых составов сополимеров, которые свидетельствуют о том, что в то время, как сополимеризация TXGT — MAK протекает близко к азеотропной при всех исходных соотношениях, в случае пары TXGT — АК сополимер обогащается триеновым компонентом. В пользу этого говорят также значения факторов  $Q$  и  $e$  Альфрея и Прайса; при почти одинаковых значениях их полярностей ( $e_{\text{МАК}} = 0,65$ ,  $e_{\text{АК}} = 0,77$  [5]) удельная активность MAK заметно превышает активность АК ( $Q_{\text{МАК}} = 2,34$ ,  $Q_{\text{АК}} = 1,5$  [5]). Вероятно, это можно объяснить наличием в MAK метильной группы, которая способствует повышению стабильности ее радикалов в процессе полимеризации, увеличивая, таким образом, активность самого мономера.

Аналогичное действие метильной группы наблюдается и у метилметакрилата, метакрилонитрила и  $\alpha$ -метилстирола, которые являются более активными мономерами, чем метилакрилат, акрилонитрил и стирол, соответственно (5).

Относительную скорость сополимеризации исследованных нами систем можно сказать следующее: увеличение мольной доли акрилового компонента в исходной смеси мономеров, как и следовало ожидать, повышает скорость полимеризации, между тем как увеличение доли TXGT понижает ее (рис. 1).

### Выводы

С целью получения полимеров с повышенными адгезионными свойствами исследована реакция сополимеризации 2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 с акриловой и метакриловой кислотами. Определены зависимости состава сополимеров и скорости сополимеризации от мольного соотношения мономеров в исходной смеси, а также константы сополимеризации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, Изв. АН АрмССР, хим. науки, 13, 155, 1960.
2. А. Н. Акопян, Г. Е. Крбекян, Высокомолек. соед., 5, 204, 1963; А. Н. Акопян, Г. Е. Крбекян, Э. Г. Синанян, Высокомолек. соед., 5, 681, 1963; Г. Е. Крбекян, Э. Г. Синанян, А. Н. Акопян, Изв. АН АрмССР, хим. науки, 15, 527, 1962; там же, 16, 145, 1963.
3. Н. С. Ильин, А. Н. Акопян и др., Вестн. техно-экономич. информации, 5, 26, 1963.
4. С. К. Жеребков, Крепление резин к металлам, Госхимиздат, 1956.
5. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.

УДК 678.01:54:678.644

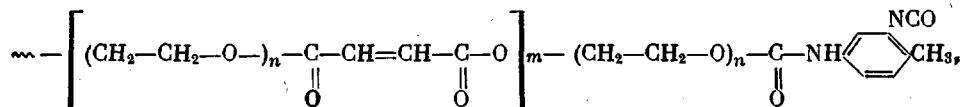
## РАДИАЦИОННОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОЭФИРУРЕТАНОВ СО СТИРОЛОМ

*С. И. Омельченко, В. Г. Матюшова, Г. Н. Пьянков*

Используя сополимеризацию модифицированных полиизоцианатами ненасыщенных сложных олигоэфиров с виниловыми мономерами, можно получить полиэфиуретаны, отличающиеся от сополимеров ненасыщенных олигоэфиров повышенной прочностью, сочетающейся с эластичностью, водо- и химической стойкостью [1]. Отверждение таких продуктов обычно осуществляется в присутствии перекисных инициаторов. Нами впервые исследована возможность проведения процесса сополимеризации ненасыщенных олигоэфиуретанов под воздействием излучений высокой энергии. В качестве объектов исследования были использованы олигоэфиуретаны (НЭУ), полученные при взаимодействии ненасыщенных олигоэфиоргликолов (ОЭГ) со смесью изомеров (65 : 35) 2,4- и 2,6-толуилендизоцианата (ТДИ).

Методика получения олигоэфиуретанов описана в работе [2].

Изменяя мольное соотношение ОЭГ к ТДИ от 1,0 до 1,5, регулировали концентрацию гидроксильных, уретановых и изоцианатных связей в НЭУ. В общем виде НЭУ можно представить формулой:



где  $n = 1-3$ ;  $m = 1-1,5$ ;  $n = 1$  — олигоэтиленмалеинатуретан (ОЭМУ);  $n = 2$  — олигодиэтиленмалеинатуретан (ОДМУ);  $n = 3$  — олиготриэтиленмалеинатуретан (ОТМУ).

Перед облучением раствор НЭУ в стироле заливали в ампулы, которые затем вакуумировали и запаивали. Образцы облучали  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  дозами от 1 до 100  $M\text{rad}$  при средней мощности дозы 1600  $\text{rad/sec}$  и температуре 20—25°.

При облучении стирольных растворов НЭУ, как и в случае растворов ненасыщенных олигоэфиров в мономерах, проходит сополимеризация по двойным связям  $-\text{C}=\text{C}-$  НЭУ и стирола, что подтверждается исчезновением в ИК-спектрах сополимеров полосы поглощения валентных колебаний двойных связей  $1640 \text{ cm}^{-1}$ . Активность ненасыщенных олигоэфиуретанов в реакции сополимеризации со стиролом зависит от гибкости элементов цепи и уменьшается в ряду ОТМУ > ОДМУ > ОЭМУ.

Реакции сополимеризации НЭУ сопутствуют и другие реакции. НЭУ, полученные при соотношении  $\text{NCO} : \text{OH} = 1,25$  и более, содержат в своей структуре свободные изоцианатные группы, которые при облучении расходятся, по-видимому, на образование уретдионовых и триизоцианурат-