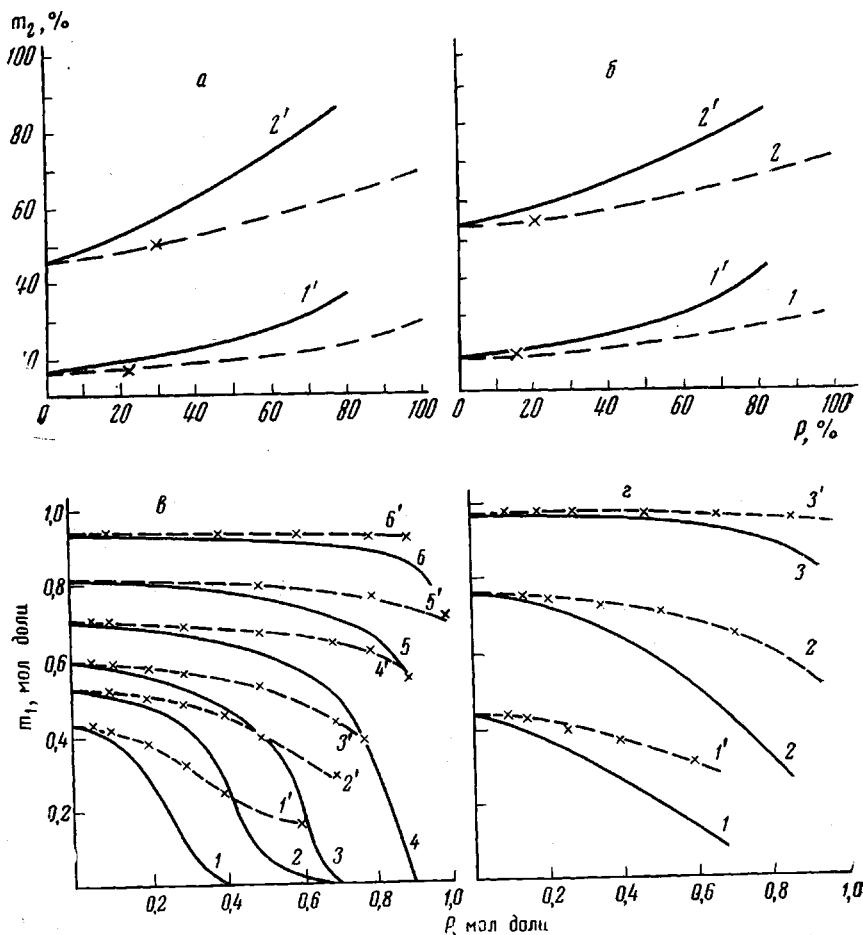


**СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И БУТАДИЕНА-1,3
С N-ЗАМЕЩЕННЫМИ НЕНАСЫЩЕННЫМИ АМИДАМИ**

**М. Н. Гриднева, Н. С. Фролова, В. А. Подгорнова,
В. Л. Цайлингольд, Б. Ф. Уставщикова**

В последнее время для производства каучуков специального назначения в качестве сомономеров используются акриловые производные, которые улучшают качество дивинилстирольных каучуков. Так, латексы сополимеров, содержащих карбоксильные и метилольные группы, являются эффективными пленкообразователями [1]. В литературе имеются сведения о свойствах сополимеров бутадиена и стирола с N-замещенными амидами [2], но отсутствуют данные о константах сополимеризации и составе сополимеров.

Данная работа посвящена определению констант сополимеризации стирола и бутадиена с N-(1-окси-2,2,2-трихлорэтил)метакриламидом



Зависимость состава сополимеров стирола (m_1) и ХАМК (m_2) (a) стирола (m_1) и ММАА (m_2) (б), стирола (m_1) и МАА (m_2) (в), бутадиена (m_1) и МАА (m_2) (г) от степени превращения P

Отношение по весу — 1, 1' — 70 : 30; 2, 2' — 30 : 70 (а, б); 1, 1' — 10 : 90; 2, 2' — 20 : 80; 3, 3' — 30 : 70; 4, 4' — 50 : 50; 5, 5' — 70 : 30; 6, 6' — 90 : 10 (в); 1, 1' — 20 : 80; 2, 2' — 50 : 50; 3, 3' — 90 : 10 (г). 1' — 6' — дифференциальный состав, 1 — 6 — интегральный состав (\times — экспериментально найденный интегральный состав)

(ХАМК), N-метилолакриламидом (МАА) и N-метилолметакриламидом (ММАА) интегрального и дифференциального состава сополимеров в зависимости от состава исходной смеси и глубины превращения.

Бутадиен и стирол очищали ректификацией, концентрация $c = 99,9\%$. ХАМК получали по методике [3], $c = 99,9\%$. МАА и MMAA получали конденсацией соответствующих ненасыщенных амидов с формальдегидом (в виде параформа), $c = 99,6$ и $99,3\%$ соответственно.

Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах при $40-60^\circ$. Ампулы заполняли по методике [4]. Растворители — метилэтилпиридин, диметилформамид. Количество инициатора — 1% от веса мономера. Контроль за ходом полимеризации вели по изменению вязкости. Сополимеры пересаждали или экстрагировали.

Состав сополимера рассчитывали по содержанию азота, определяемого хроматографическим методом.

Данные для расчета констант сополимеризации стирола и МАА на ЦВМ

Константа r_1					Константа r_2				
мономеры в исходной смеси, мол. доли		незаполимеризованные мономеры, мол. доли		конверсия, мол. доли	мономеры в исходной смеси, мол. доли		незаполимеризованные мономеры, мол. доли		конверсия, мол. доли
стирол	МАА	стирол	МАА		стирол	МАА	стирол	МАА	
0,896	0,104	0,345	0,0587	0,5963	0,1975	0,8025	0,077	0,684	0,239
0,896	0,104	0,498	0,0778	0,4242	0,1961	0,8039	0,04725	0,675	0,2778
0,897	0,103	0,335	0,0605	0,6045	0,1953	0,8047	—	0,571	0,439
0,8965	0,1035	0,28	0,057	0,663	0,1945	0,8055	0,01072	0,656	0,3328
0,8965	0,1035	0,2063	0,0592	0,7345	0,1992	0,8008	0,0496	0,66	0,2904
0,8972	0,1028	0,1518	0,0584	0,7898	0,19	0,82	0,007	0,645	0,348
0,897	0,103	0,211	0,0607	0,7283	0,195	0,805	0,131	0,761	0,102

Расчет констант сополимеризации производили по интегральному уравнению Майо — Льюиса [5]. Учитывая отклонения максимальных и минимальных значений от расчетных средних, были приняты следующие значения констант сополимеризации: для пары стирол — ХАМК — $1,945 \pm 0,027$ и $0,089 \pm 0,057$; для пары стирол — МАА — $1,356$ и $0,0327$; для пары стирол — MMAA — $2,07 \pm 0,074$ и $0,474 \pm 0,013$; для пары дивинил — МАА — $3,21$ и $0,304$. Недостатком метода Майо — Льюиса является то, что он не имеет строгого математического обоснования и данные зависят от оценки исследователя. Разработанный новый метод [6], позволяющий найти оптимальный состав исходной смеси мономеров и оптимальную конверсию по известным приближенным значениям констант сополимеризации, позволил определить константы сополимеризации с наибольшей точностью. По этому методу были уточнены значения констант сополимеризации стирола r_1 и МАА r_2 . Для уточнения r_1 проводили сополимеризацию 90 вес. ч. стирола и 10 вес. ч. МАА до конверсии 70—90%; для уточнения r_2 — 20 вес. ч. стирола с 80 вес. ч. МАА до конверсии 35—50%.

Экспериментальные данные обрабатывали на ЦВМ (таблица). Значения констант сополимеризации по методу Майо — Льюиса: $r_1 = 1,356$, $r_2 = 0,0327$; по методу [6] — $r_1 = 1,488$, $r_2 = 0,0519$. На основании уточненных констант сополимеризации построены кривые дифференциального и интегрального составов в зависимости от степени превращения мономеров (рисунок). На рисунке приведены также значения экспериментально определенных содержаний ХАМК, МАА и MMAA в сополимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Рискина, В. Ц. Стрижевская. Аналитические сопоставительные обзоры, ЦНИИТЭНефтехим, 1971.
2. Франц. пат. 1550735, 1967; Chem. Abstrs, 71, 224697, 1969.
3. В. А. Подгорнова, Ю. А. Цофий, В. И. Фарафонова, Б. Ф. Уставщиков, Уч. записки Ярославского технол. ин-та, 27, 110, 1971.
4. Т. А. Алфрей, Д. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 37.
5. Е. Р. Мауо, Ф. М. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
6. Л. И. Батик, М. Е. Баснер, Б. К. Басов, В. Л. Чайлингольд, В. И. Коробов, Высокомолек. соед., A13, 1133, 1971.

УДК 541.64:620.183

О ПРИРОДЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СТРУКТУР РЕЗИН С ИОННЫМИ СВЯЗЯМИ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

*Т. А. Борисова, Э. В. Зимин, В. Н. Рейх,
Л. С. Скрипова*

Известно, что резины из карбоксилсодержащих каучуков, вулканизованных соединениями поливалентных металлов, обладают высокой механической прочностью и рядом других ценных свойств и существенно отличаются от резин, полученных методом серной вулканизации, благодаря особой структуре вулканизационной сетки [1]. Так как структура вулканизационной сетки является одним из основных факторов, определяющих комплекс физико-механических свойств резин, вопрос о природе ее изучался рядом исследователей [2–5]. Несмотря на наличие многочисленных работ, посвященных вулканизатам с ионными связями, число работ по структуре вулканизационной сетки этих резин крайне ограничено. Между тем изучение данного вопроса может оказаться полезным для выбора рациональных методов вулканизации каучуков с функциональными карбоксильными группами, улучшения свойств резин и практического их использования.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В работе использовали сополимер бутадиена, стирола и метакриловой кислоты, (СКС-30-1), содержащий 1,25% метакриловой кислоты с жесткостью 400 гс. Изготовление резиновых смесей проводили на лабораторных вальцах. Вулканизацию резиновых смесей осуществляли в прессе при 150° в течение времени, необходимого для получения резин с оптимальными свойствами. После проведения процесса вулканизации образцы резин охлаждали в прессе под давлением. Спектры вулканизатов снимали на ИК-спектрометре с призмой из NaCl. Образцы готовили в виде тонких пленок. Пленки получали вулканизацией в прессе между листами тефлона.

В первых работах, посвященных вопросам вулканизации каучуков с функциональными карбоксильными группами предполагалось, что в процессе вулканизации возможно образование как средних, так и основных солей [1, 6]. Однако методом ИК-спектроскопии было доказано, что в вулканизате находятся только средние соли [5].

Долгоплоск с сотр. [1, 6] полагают, что высокая ориентация цепей полимера при растяжении обусловлена гетерогенной структурой солевой вулканизационной сетки, т. е. тем, что соли карбоксильных групп