

в виде бензольного раствора. Бензол имел  $n_D^{20}$  1,5011. Полимер высаживали метиловым спиртом ( $n_D^{20}$  1,3295) и очищали переосаждением из бензольных растворов. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию хлора, определяемого методом Кариуса.

Отклонения в определениях хлора в сополимерах хлоропрена с пипериленом и МС составляли  $\pm 0,072$  и  $\pm 0,075$ , что соответствует  $\pm 0,22$  мол. % хлоропрена для сополимеров хлоропрена с пипериленом и  $\pm 0,15$  мол. % для сополимеров с МС.

Таблица 1

Результаты расчета  $r_1$  и  $r_2$  для разных систем

$M_1$ в исходной смеси, мол. %	Глубина полимеризации, %	Незаполимеризовавшийся хлоропрен, мол. %	$r_1$	$r_2$
<b>Хлоропрен (<math>M_1</math>) — пиперилен (<math>M_2</math>)</b>				
80,00	3,0	77,070	$11,0 \pm 1,0$	$0,105 \pm 0,06$
79,55	6,9	72,815		
59,20	2,2	57,137		
59,50	4,0	55,743		
60,90	2,3	37,094		
<b>Хлоропрен (<math>M_1</math>) — МС</b>				
78,68	3,0	75,76	$10,05 \pm 0,55$	$0,097 \pm 0,033$
79,97	2,9	77,15		
59,85	5,7	54,533		
40,00	3,5	36,947		

Расчет констант сополимеризации произведен по упрощенному дифференциальному уравнению состава сополимера в интегральной форме по методу Медведева [1]. Результаты расчета приведены в таблице, из которых видно, что пиперилен и МС проявляют при сополимеризации с хлоропреном малую реакционную способность.

Поступила в редакцию  
4 VII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.

УДК 541.64:547.391.3

#### ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА, МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛОНИТРИЛА

Я. М. Билалов, Ф. В. Мамедов, В. И. Анашкин,  
Ф. М. Тагиева

В данной работе рассматривается синтез привитого сополимера на основе этиленпропиленового каучука (ЭПК), МАН и акрилонитрила (АН). Введение одновременно карбоксильных групп, дающих возможность осуществлять металлоксидную вулканизацию ЭПК, и нитрильных групп, способных при термообработке сшиваться и увеличивать скорость вулканизации, должно придать резинам такого сополимера ряд ценных свойств,

присущих карбоксильным и нитрильным каучукам, и улучшить физико-механические свойства ЭПК [1].

Синтез привитого сополимера проводили по методике, описанной в [2]. Однако в данном случае МАК добавляли в смесь АН с ЭПК, в которой уже началась полимеризация МАК (в противном случае происходило высаживание каучука из раствора). Процесс проводили в течение 6–6,5 час., затем продукт высаживали ацетоном, промывали горячей водой, ДМФА и снова ацетоном для удаления ДМФА.

Основные кинетические характеристики процесса изучали при следующем соотношении исходных компонентов, вес. ч.: каучук – 10 (5%-ный раствор в толуоле); МАК – 3 и АН – 4.

Опыты проводили при постоянной концентрации перекиси бензоила (ПБ) при 65, 70, 78 и 80° и при постоянной температуре (78°) с различными концентрациями ПБ (0,5–2,0 вес. %).

В результате проведенных экспериментов установлены оптимальные условия процесса: температура 78°, концентрация ПБ – 1,5%, продолжительность – 6 час.

Как известно, определение кинетических характеристик реакции сополимеризации представляет сложную задачу. Мы определяли только кон-

Таблица 1  
Зависимость вязкости привитых сополимеров ЭПК – МАК – АН  
от состава сополимеров

Концен- трация раствора ЭПК, %	Соотношение моно- меров в исходной смеси, % по отно- шению к ЭПК		Соотношение в сопо- лимере, %		[η] в декалине при 20°
	МАК	АН	МАК	АН	
5,0	20	5	13,3	1,5	4,95
	20	10	15,2	3,2	4,88
	20	20	14,6	5,4	2,10
	20	40	14,1	9,0	2,19
	20	60	12,5	10,9	2,22
	20	80	11,0	12,0	Не растворим
	5	40	5,4	10,4	2,43
	10	40	7,3	8,1	2,26
	20	40	8,6	5,5	2,22
	30	40	10,6	4,4	2,08
	40	40	10,8	3,6	2,04
	50	40	12,4	3,2	1,98
	7,5	20	10	15,8	3,15
	7,5	20	16,6	5,2	2,13
7,5	10	10	10,7	3,1	Не растворим
	10	20	9,6	3,7	2,27
	10	30	8,6	5,0	2,32
					2,37

станты относительной активности МАК и АН в реакции привитой сополимеризации. Представлялось интересным определить влияние каучука в растворе на константы сополимеризации этих мономеров, так как известно, что природа растворителя не оказывает существенного влияния на значения  $r_1$  и  $r_2$  [3].

Экспериментальное определение констант сополимеризации  $r_1$ (МАК) и  $r_2$ (АН) проводили по методу Майо – Льюиса в определенных нами оптимальных условиях проведения процесса, при этом  $r_1=1,65\pm 0,17$  и  $r_2=-0,19\pm 0,02$ .

Вычисленные по известным формулам [4] при 78° константы сополимеризации для МАК и АН равны 1,05 и 0,42 соответственно.

Как видно, определенные экспериментально в процессе прививки значения  $r_1$  и  $r_2$  оказались меньше теоретических величин. Особенно это заметно для АН, у которого константа относительной активности умень-

шилась почти в 2 раза. Уменьшение обеих констант сополимеризации можно объяснить ингибирующим действием каучука, находящегося в растворе. Резкое уменьшение величины  $r_2$  связано, по-видимому, с тем, что полимеризация АН в растворителях в присутствии ПБ сильно замедляется при наличии даже следов влаги или некоторых кислот [4]. Такое влияние могла оказывать сама МАК. В табл. 1 приведены некоторые экспериментальные результаты по синтезу привитых сополимеров.

Видно, что с повышением концентрации каучука в растворе несколько увеличивается характеристическая вязкость сополимеров, что можно объяснить увеличением вязкости реакционной смеси с ростом концентрации каучука, затрудняющего обрыв реакционных цепей. Увеличение содержания МАК при постоянной концентрации АН в реакционной смеси ведет к изменению вязкости привитого сополимера, что объясняется ростом доли обрыва цепи в результате диспропорционирования.

Ранее нами было установлено, что при привитой сополимеризации МАК обрыв растущих цепей осуществляется путем диспропорционирования [2]. Одновременно с ростом концентрации МАК возрастает и константа передачи цепи через каучук и вследствие этого уменьшается длина привитых ветвей. Это уменьшение молекулярного веса привитого сополимера, связанное с увеличением роли процессов передачи цепи через каучук, при повышении концентрации МАК вполне закономерно, так как известно, что радикал МАК растущей макромолекулы сополимера более активен, чем радикал АН [5].

Увеличение молекулярного веса сополимера при повышении содержания АН в реакционной смеси можно объяснить тем, что здесь наряду с увеличением передачи цепи через каучук увеличивается и доля обрыва цепи рекомбинацией, так как известно, что для АН при полимеризации характерен именно этот путь обрыва [4].

Полученный сополимер экстрагировали водой и ДМФА для выделения возможно образующихся гомополимеров МАК и АН. По данным элементного анализа (табл. 2), сополимер и продукты, экстрагированные водой и ДМФА, близки по составу.

Сопоставление ИК-спектров ЭПК и привитого сополимера показало, что в спектре сополимера имеются полосы поглощения при 2100, 2240  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний C≡N, и при 675, 1040, 1300, 1750  $\text{см}^{-1}$ , характерные для карбоксильных групп. Наличие этих полос в ИК-спектрах экстрагированных продуктов свидетельствует об осуществлении реакции прививки указанных мономеров.

Азербайджанский институт нефти и химии  
им. М. Азизбекова

Поступила в редакцию  
6 VI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Вулканизация эластомеров, под ред. Алигера, «Химия», 1967.
2. Я. М. Билалов, Ф. В. Мамедов, В. И. Анашкин, Ф. М. Тагиева, Уч. записки АЗИНЕФТЕХИМ, 1971, № 5, 73.
3. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
4. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, «Химия», 1965.
5. Цурутга Тэйдзи, Реакции синтетических полимеров, Госхимиздат, 1960.