

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Гордон, Сб. Труды международной конференции по каучуку и резине, «Химия», 1971, стр. 23.
2. M. Gordon, Proc. Roy. Soc., A268, 240, 1962.
3. I. J. Good, Proc. Roy. Soc., A272, 54, 1963.
4. В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 201, 1382, 1972.
5. M. Gordon, G. R. Scantlebury, Proc. Roy. Soc., A292, 380, 1966.
6. H. Jacobson, J. Chem. Phys., 18, 1607, 1950.
7. R. W. Kilb, J. Phys. Chem., 62, 962, 1958.

УДК 541.64:547.538.3

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА С ДИВИНИЛБЕНЗОЛОМ И *m*-ДИИЗОПРОПЕНИЛБЕНЗОЛОМ

**С. М. Ханимова, А. Т. Джалилов, М. А. Аскаров**

Нами исследована сополимеризация винилбензилхлорида (ВБХ) с дивинилбензолом (ДВБ) и *m*-диизопропенилбензолом (ДИПБ) с целью определения констант сополимеризации, факторов активности и полярности.

Синтез ВБХ осуществляли по методике [1]. При этом получали ВБХ, содержащий *ортого*- и *пара*-изомеры в соотношении 2 : 1;  $d_4^{20}$  1,08;  $n_D^{25}$  1,5760; т. кип. 72–73°/3 тор. ДВБ получали обработкой технического ДВБ медно-аммиачным комплексом. ДВБ содержал *пара*- и *мета*-изомеры в соотношении 4 : 1;  $d_4^{20}$  0,913;  $n_D^{25}$  1,5710; т. кип. 53–54°/3 тор.

ДИПБ перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 72–73°/3 тор;  $n_D^{25}$  1,5530;  $d_4^{20}$  0,917.

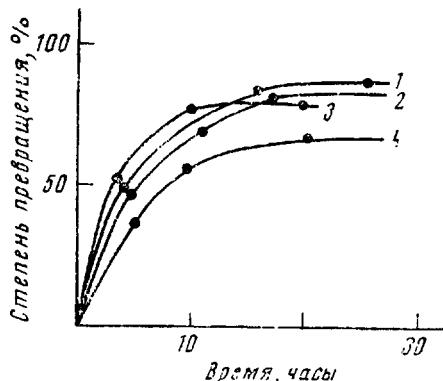
Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах при 70° до низкой конверсии (до гелеобразования). Содержимое ампул обезгаживали многократным замораживанием и размораживанием. В качестве инициатора использовали перекись бензоила (1% от веса мономеров).

Сополимеры очищали многократной обработкой набухшего в диоксане сополимера метанолом и высушивали в вакууме до постоянного веса при комнатной температуре, а затем сополимеры подвергали анализу на содержание хлора.

Аминирование сополимеров ВБХ с ДВБ и ДИПБ, полученных гранульной сополимеризацией, проводили при трехмольном избытке аминирующего агента. Полученные анионообменные смолы переводили в OH-форму и подвергали физико-химическим испытаниям.

Состав сополимеров рассчитывали по содержанию хлора (табл. 1). Как и в случае сополимеризации ВБХ с ДВБ, так и при сополимеризации ВБХ с ДИПБ, наблюдается значительное различие между составами исходных смесей и сополимеров.

По результатам сополимеризации по дифференциальному уравнению Майо и Льюиса [2] были рассчитаны относительные активности мономеров, а на основании значений  $r_1$  и  $r_2$  по методу Алфрея и Прайса [3] при вычисленных факторах активности ВБХ в системе ВБХ — стирол ( $Q_1 =$



Кинетика аминирования сополимера ВБХ с ДВБ триметиламином (1), пиридином (2), диметилмоноэтаполамином (3) и триэтиламином (4)

Таблица 1

Сополимеризация ВБХ ( $M_1$ ) с ДВБ ( $M_2$ ) и *m*-ДИПБ ( $M_2'$ )

Исходные мономеры, мол. %		Выход, %	Состав сополимера, мол. %			Вероятность образования последовательностей						
$M_1$	$M_2'$		$C_1$ , %	$m_1$	$m_2'$	$f_{M_1-M_1}$	$f_{M_2-M_2}$	$f_{M_2'-M_2'}$	$f_{M_1-M_2}$	$f_{M_2-M_1}$	$f_{M_1-M_2'}$	$f_{M_2'-M_1'}$
10	90	5,07	2,26	8,41	91,59	0,0022	0,8474			0,0751		
25	75	4,36	5,27	20,00	80,00	0,0152	0,6426			0,1710		
50	50	3,99	8,74	33,89	66,11	0,0769	0,3532			0,2849		
75	25	9,78	14,92	60,35	39,65	0,2512	0,1282			0,3102		
95	5	15,70	19,34	80,64	19,36	0,7166	0,0091			0,1389		

## В Б Х + Д В Б

10	90	5,07	2,26	8,41	91,59	0,0022	0,8474		0,0751		
25	75	4,36	5,27	20,00	80,00	0,0152	0,6426		0,1710		
50	50	3,99	8,74	33,89	66,11	0,0769	0,3532		0,2849		
75	25	9,78	14,92	60,35	39,65	0,2512	0,1282		0,3102		
95	5	15,70	19,34	80,64	19,36	0,7166	0,0091		0,1389		

В Б Х + *m*-Д И П Б

5	95	2,18	3,02	13,21	86,79	0,0006	0,7633		0,1180		
10	90	4,00	5,26	23,00	77,00	0,0021	0,6058		0,1960		
25	75	9,83	7,07	30,92	69,08	0,0107	0,3363		0,3264		
50	50	4,33	11,86	51,94	48,06	0,1106	0,0988		0,3950		
75	25	3,98	15,21	66,18	33,82	0,2870	0,0285		0,3420		
90	10	2,79	17,88	77,45	22,55	0,5540	0,0061		0,2190		
95	5	4,82	19,49	84,24	15,76	0,7255	0,0018		0,1370		

Таблица 2

Константы сополимеризации ( $r_1$  и  $r_2$ ) и рассчитанные на их основе  $Q$  и  $e$ 

Мономеры	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$Q_2$	$Q_2'$	$e_2$	$e_2'$
ВБХ + ДВБ	0,27	1,24	0,34	4,50	—	-1,32	—
ВБХ + <i>m</i> -ДИПБ	0,28	0,25	0,07	—	5,32	—	-1,92

Таблица 3

## Физико-химические свойства синтезированных анионообменных смол

Сополимеры	Аминирующий агент	Содержание $Cl^-$ по 0,1 н. $AgNO_3$ , %	Насыпной вес, г/мл	Удельный объем набухшего анионита, м.л./г	Емкость, мг-экв/г	
					по 0,1 н. HCl	по 0,1 н. NaCl
ВБХ + ДВБ	Триметиламин	13,40	0,62	3,8	4,3	2,0
	Пиридин	11,36	0,71	2,1	3,2	0,4
	Диметилмоноэтанол-амин	10,36	0,62	3,2	2,6	1,1
	Триэтиламин	8,67	0,55	3,3	1,7	0,7
ВБХ + <i>m</i> -ДИПБ	Триэтиламин	8,35	0,51	4,7	2,5	1,5
	Пиридин	4,79	0,49	2,9	2,0	1,0

=0,93;  $e_1=-0,28$ ) \* были определены величины удельной активности  $Q_2$  ( $Q_2'$ ) и факторы полярности:  $e_2$ ,  $e_2'$  для ДВБ и *m*-ДИПБ (табл. 2).

Произведение констант сополимеризации в обоих случаях меньше единицы, что свидетельствует о склонности мономеров к чередованию звеньев при сополимеризации.

\*  $Q$  и  $e$  для ВБХ при сополимеризации со стиролом вычислены нами, исходя из данных констант сополимеризации, приведенных в [4, 5].

С целью получения анионообменных смол сополимеры ВБХ с ДВБ и *m*-ДИПБ подвергали процессу аминирования триметиламином, пиридином, диметилмоноэтаноламином и триэтиламином. Наиболее быстро протекает процесс аминирования при использовании в качестве аминирующего агента диметилмоноэтаноламина, триметиламина и пиридина (рисунок). Полученные аниониты обладают достаточно высокой обменной емкостью (табл. 3).

Ташкентский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
10 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, Г. Бабаханов, М. Набиев, Узб. химич. ж. 1971, № 4, 61.
2. Т. Цурата, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 68.
3. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
4. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
5. F. Canda u, R. Rempp, Makromolek. Chem., 122, 3002, 1969.

УДК 541.64:547.1'128

### СТАРЕНИЕ СИЛИКОНОВОГО КАУЧУКА В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ

*Н. И. Острецова, А. Н. Неверов*

Одним из требований, предъявляемых хирургами к полимерным материалам для постоянных протезов, является необходимость длительного сохранения материалами своих первоначальных свойств в живом организме. В настоящее известно, что силиконовые каучуки, издавна зарекомендовавшие себя как биологически инертные материалы и применяющиеся для изготовления постоянных протезов различных органов и тканей человека, в живом организме претерпевают некоторые изменения. Например, были отмечены незначительное уменьшение прочности и увеличение удлинения силиконовых пленок после имплантации [1], обесцвечивание, набухание, растрескивание силиконовых шариков при имплантации искусственных клапанов сердца [2]. Предполагают, что в основе причин всех изменений силиконовых шариков лежит адсорбция материалом липидов крови [3], однако, механизмы биологического старения самих силиконовых алломатериалов пока не изучены.

В данной работе изучена кинетика старения силиконовых алломатериалов в среде живого организма на примере вулканизатов низкомолекулярного силиконового каучука СКТН, применяемых для исправления дефектов мягких тканей, не несущих в организме значительных нагрузок [4].

Так как условия биологического эксперимента не дают возможности анализировать выделяющиеся продукты, то об изменениях материала в живом организме мы судили по свойствам полимера, оставшегося после имплантации.

Исследовали изменения веса, физико-механических свойств, степени спшивки вулканизатов и содержания в них растворимой части в течение 2 лет пребывания алломатериалов в живом организме. Испытаниям подвергали вулканизаты СКТН, полученные с 1,5; 2; 3; 3,5 вес. ч. вулканизующей системы: тетраэтооксисилен – 2-этилгексацоат олова на 100 вес. ч. каучука в соотношении 1 : 1 (образцы 1–4 соответственно). Пластиинки размером 60×45×2 мм подсаживали в подкожную клетчатку кроликов, затем через определенные сроки иссекали из живого организма и подвергали испытаниям. Взвешивание исходных и имплантированных образцов осуществляли после