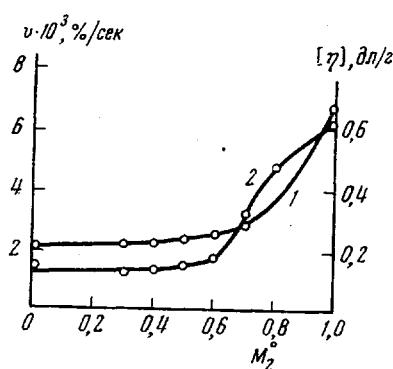


## СОПОЛИМЕРЫ ВИНИЛБЕНЗИЛБРОМИДА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Х. Рахматуллаев, А. Т. Джалилов, М. А. Аскаров

Сополимеризацией акрилонитрила с различными винильными мономерами, содержащими реакционноспособные функциональные группы, синтезированы полимерные материалы, обладающие лучшей окрашиваемостью [1], ионообменными [2] и высокомодулями каучукоподобными свойствами и др. [3].



Зависимость скорости сополимеризации винилбензилбромида с акрилонитрилом (1) и характеристической вязкости сopolимера (2) от состава исходной смеси (мол. %)

$n_D^{20} 1,5100, d_4^{20} 0,982$ ; диметилмоноэтаноламин ( $\text{ДММЭА}$ ) — т. кип.  $134-135^\circ$ ,  $d_4^{20} 0,8866$ .

Сополимеризацию проводили в ампулах в присутствии инициатора — перекиси бензоила (ПБ) в количестве 0,035 моль/л от веса мономеров. Полученный сopolимер растворяли в ДМФ и осаждали изопропиловым спиртом, затем сушили в вакууме до постоянного веса при комнатной температуре. Состав сopolимера рассчитывали по данным элементного анализа на азот. Аминирование сopolимера ВББ с акрилонитрилом проводили в трехкратном избытке аминирующего агента. Вязкость 1%-ных растворов сopolимера измеряли в диоксане, а полимерного полизэлектролита — в воде при  $25^\circ$ . Полимерный ускоритель вулканизации каучуков синтезировали исходя из мольного соотношения ВББ : АН = = 10 : 90 с натриевой солью 2-меркаптобензотиазола при  $30^\circ$  в 10%-ном ДМФ.

Для получения резины на основе СКН-40 и полимерного ускорителя вулканизации вальцеванием готовили резиновую смесь при комнатной температуре (табл. 1). Физико-механические свойства полученных резиновых смесей определяли по ГОСТ 269-66.

С увеличением содержания акрилонитрила в исходной смеси общая скорость сополимеризации и характеристическая вязкость сopolимера увеличиваются (рисунок). Образование азеотропного сopolимера происходит при содержании звеньев винилбензилбромида  $[M_1]_0 = 49,4$  мол. % в исходной смеси. Константы сополимеризации системы винилбензилбромид — акрилонитрил, вычисленные по интегральному уравнению состава сopolимера [5], имеют следующие значения:  $r_1 = 0,16 \pm 0,02$ ,  $r_2 = 0,20 \pm$

Данная работа посвящена исследованию процесса сополимеризации винилбензилбромида с акрилонитрилом, в результате которого синтезированы сopolимеры, содержащие реакционноспособную бромметильную группу, способную легко вступать в различные химические реакции.

Винилбензилбромид (ВББ) синтезировали по методике [4] и перед использованием дважды перегоняли в вакууме: т. кип.  $82-83^\circ/1 \text{ torr}$ ,  $n_D^{20} 1,5932, d_4^{20} 1,346$ . По данным ИК-спектроскопии, соотношение  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров равно 1 : 2. Акрилонитрил сушили над  $\text{CaCl}_2$  и перед использованием дважды перегоняли при атмосферном давлении: т. кип.  $76,8-77,3^\circ, n_D^{20} 1,390, d_4^{20} 0,810$ . Использовали 7%-ный раствор трифтитиламина в диоксане. Другие амины использовали свежепрерганиные: пиридин — т. кип.  $113-114^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,5100, d_4^{20} 0,982$ ; диметилмоноэтаноламин ( $\text{ДММЭА}$ ) — т. кип.  $134-135^\circ$ ,  $d_4^{20} 0,8866$ .

Сополимеризацию проводили в ампулах в присутствии инициатора — перекиси бензоила (ПБ) в количестве 0,035 моль/л от веса мономеров. Полученный сopolимер растворяли в ДМФ и осаждали изопропиловым спиртом, затем сушили в вакууме до постоянного веса при комнатной температуре. Состав сopolимера рассчитывали по

Таблица 1  
Состав стандартной  
и модифицированной резиновой  
смеси на основе СКН-40 (вес. ч.)

Ингредиенты	Стандартная смесь	Модифицированная смесь
СКН-40	100	100
Сажа ДГ-100	45	45
ZnO	5,0	5,0
Стеарин	1,5	1,5
2-Меркаптобензотиазол	0,8	—
Полимерный ускоритель вулканизации	—	2,84
Сера	1,5	1,5

$\pm 0,02$ , т. е. в сополимере должно наблюдаться чередование звеньев ( $r_1 \cdot r_2 \ll 1$ ).

Аминированием сополимеров (1 : 1) в растворе диоксана синтезированы различные водорастворимые полиэлектролиты. В качестве аминирующих агентов использовали сильноосновные амины: триметиламин, ДММЭА и пиридин. Условия аминирования сополимера и основные свойства синтезированных полиэлектролитов представлены в табл. 2.

Таблица 2

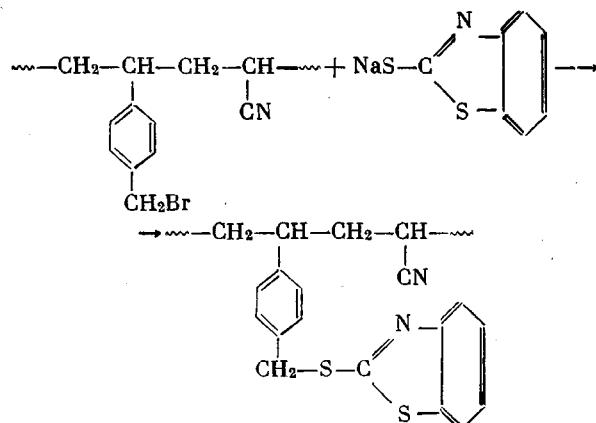
Условия синтеза водорастворимых полиэлектролитов на основе сополимеров винилбензилбромид — акрилонитрил (30°)

Аминирующий агент	Продолжительность реакции, часы	Выход, %	Содержание Br <sup>-</sup> , %		Обменная емкость, м <sup>2</sup> ·экв/г	$\eta_{\text{пр.}}$ , дL/g (1%-ный водный раствор)
			вычислено	найдено		
Триметиламин	5	96,4	25,85	23,6	3,05	1,0
ДММЭА	5	98,2	23,6	20,1	2,58	0,8
Пиридин	5	98,6	24,3	22,0	2,75	0,6

\*  $[\eta] = 0,17$  дL/g (0,5%-ный раствор в диоксане).

Поведение водных растворов синтезированных полиэлектролитов подчиняется эмпирическому уравнению Фуосса — Штраусса [6].

При взаимодействии сополимера с натриевой солью 2-меркаптобензотиазола в растворе ДМФ синтезирован полимерный ускоритель вулканизации каучуков по следующей реакции:



Полимерный ускоритель вулканизации вследствие большего содержания акрилонитрильных звеньев в сополимере легко совмещается с СКН-40. Вместе с тем применение полимерного ускорителя вулканизации позволяет предотвращать такие нежелательные явления, как миграция, экстракция ускорителя растворителем и т. д. Результаты исследования физико-механических свойств резин на основе СКН-40 с применением синтезированного полимерного ускорителя вулканизации показывают, что при этом возрастает предел прочности при разрыве на 22% по ГОСТ 270-64 и коэффициент сопротивления тепловому старению (через 72 часа при 100°) по относительному удлинению на 10% по ГОСТ 271-67.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Жаркова, Э. А. Рассолова, Т. И. Кудрявцева, В. С. Клименков, Химич. волокна, 1963, № 2, 8.
2. М. А. Аскarov, А. Т. Джалилов, М. Н. Набиев, Узб. химич. ж., 1972, № 4, 58.
3. П. А. Кирпичников, Л. А. Аверко-Антонович, Ю. А. Аверко-Антонович, Химия и технология синтетических каучуков, «Химия», 1970, стр. 432.
4. М. А. Аскarov, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, К. М. Муминов, Х. Рахматуллаев, С. М. Хашимова, Сб. Синтез новых мономеров, «ФАН», Ташкент, 1973, стр. 125.
5. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 594, 1944.
6. R. M. Fuoss, U. R. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.

УДК 541(49 + 64) : 547.462

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ВИНИЛ-*n*-БУТИЛОВЫЙ ЭФИР — МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД

**А. И. Смирнов, Г. И. Дерябина, А. В. Карабина,  
Г. В. Ратовский, В. Л. Белобородов**

Известна способность малеинового ангидрида (МА) к образованию донорно-акцепторных комплексов с рядом мономеров [1, 2]. Для изучения механизма радикальной сополимеризации, сопровождающейся комплексообразованием, представляет интерес исследование сополимеризации МА с винильными мономерами, содержащими электронодонорные заместители типа аллокси- и ароксигрупп, а также процесса комплексообразования в данных системах. Имеющиеся сведения о сополимеризации и комплексообразовании МА с простыми виниловыми эфирами ограничены и не позволяют достаточно ясно установить связь между двумя процессами [2, 3].

Данная работа посвящена исследованию комплексообразования и сополимеризации МА с винил-*n*-бутиловым эфиром (ВБЭ) для установления общих закономерностей этих явлений.

МА перекристаллизовывали из хлороформа и перегоняли в вакууме над  $P_2O_5$  (т. пл. = 52,8°); чистоту контролировали по данным ИК-спектроскопии. ВБЭ очищали по известной методике [4] и дополнительно обрабатывали гидридом кальция. Содержание основного вещества, по данным ГЖХ, составляло 99,98%. Циклогексан, хлороформ, ДХЭ, диоксан, очищали по общепринятым методикам [5]. ДАК перекристаллизовывали из метанола (т. пл. = 103°). Дополнительную очистку исходных веществ и заполнение реакционных ампул проводили в условиях глубокого вакуума.

Сополимеризацию проводили в ДХЭ при  $60 \pm 0,1^\circ$  в присутствии ДАК в количестве 1 вес. % от суммы мономеров. Полученные сополимеры осаждали и многократно промывали диэтиловым эфиром, высушивали в вакууме. Состав сополимера рассчитывали на основании данных элементного анализа. Спектрофотометрические измерения проводили на приборах «Пай Уникум-8000» и «Спектромом-201» в области 190—450 нм, точность определения максимума полосы поглощения  $\pm 2$  нм. Интегральную интенсивность полосы ИК-поглощения  $1780 \text{ см}^{-1}$  МА измеряли на спектрометре UR-20 по методу прямого интегрирования Кабана — Сандори [6]. Концентрацию МА варьировали от 0,007 до 0,06 моль/л.

Появление новой широкой полосы с  $\lambda_{\max} = 275 \text{ нм}$  в УФ-спектрах поглощения растворов МА в ВБЭ (рис. 1) обусловлено образованием донорно-акцепторного комплекса, так как для используемых концентраций поглощение исходных компонентов в этой области пренебрежимо мало. При определении характеристик комплекса рассмотрено изменение параметров полосы поглощения в зависимости от концентрации донора и акцептора в нейтральном растворителе. Выбор растворителя основывается на анализе УФ-спектров МА в циклогексане, хлороформе и диоксане. В спектрах МА в диоксане отмечено появление полосы поглощения в обла-