

7. А. П. Григорьев, Практикум по технологии полимеризационных пластмасс, «Высшая школа», 1964, стр. 273.
8. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 257.
9. В. А. Бородовский, К. А. Гаспарян, Р. Г. Мирзоев, Л. К. Севастьянов, В. Г. Баранов, Высокомолек. соед., Б17, 35, 1975.

УДК 541.64+49

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАМИНОСТИРОЛОВ, ОБЛАДАЮЩИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

А. П. Доня, А. М. Шур, С. И. Сохина,  
З. З. Малинина

Полимеры, содержащие хинолиновые циклы, способны связывать переходные и некоторые тяжелые металлы [1—4]. В настоящем сообщении приведены результаты синтеза ионообменников, содержащих 8-оксихинолиновые группировки, на основе сополимеров *n*- и *m*-аминостиролов и стирола и дана характеристика ионогенных групп по статистической объемной емкости (СОЕ) на ионы меди. Представляло интерес также изучение влияния положения аминогруппы в сополимерах и соответствующих им полифеназоксинах на их обменную емкость.

Ионообменники, содержащие 8-оксихинолиновые группировки, получали из гомополимеров *n*- и *m*-аминостиролов (I и VII) и сополимеров их со стиролом (II—VI и VIII—XII) различного состава (методика синтеза полимеров и сополимеров и их характеристики описаны в работах [5, 6]) полимераналогичным азосочетанием диазотированных аминополимеров с 8-оксихинолином. Диазотирование поли-*n*-аминостирола (I) проводили по Мартынову [7] с той лишь разницей, что для улучшения растворимости полимера в реакционную смесь вводили 30 мл ДМФ. В стакане емкостью 100 мл растворяли 1,19 г (0,01 моля) I в 20 мл ДМФ, содержащем 6 мл HCl (1 : 1). Раствор охлаждали смесью льда и соли до 0° и при помешивании в него вводили 0,7 г (0,01 моля) NaNO<sub>2</sub> в 2 мл воды. Через 40 мин. при 0—4° к реакционной смеси прибавляли раствор 1,45 г (0,01 моля) 8-оксихинолина в 10 мл ДМФ. Кислоту нейтрализовали мелкорастертым Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и добавляли 10 мл уксусной кислоты. Смесь размешивали в течение 2 час., прибавляли концентрированный раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (избыток), выливали содержимое в стакан с 300 мл воды, отсасывали полимерный феназоксин, промывали горячей водой, 0,1 н. раствором едкого натра, 0,1 н. раствором соляной кислоты и водой до нейтральной реакции, сушили в вакууме при 50° до постоянного веса и анализировали на содержание азота по Дюома.

По аналогии с описанным поступали при синтезе других полифеназоксинов из сополимеров аминостиролов. Реакционные навески содержали по 0,01 моля аминостирольных звеньев.

Используя метод расчета глубины конверсии полимераналогичного превращения, описанный в работе [6], определили степень азосочетания в цепях макромолекул аминополимеров (табл. 1).

Идентификацию полифеназоксинов проводили сопоставлением их ИК-спектров со спектрами исходных аминополимеров и проведением анализа на азот. Повышение содержания азота в продуктах модификации по сравнению с исходными полимерами свидетельствует о химическом присоединении остатков оксиана. Образование полифеназоксинов подтверждается появлением в их спектрах полос поглощения в области 750, 1540—1600, 3100—3500 см<sup>-1</sup> [8].

Для полученных серий полифеназоксинов измерена статистическая объемная емкость по меди в зависимости от pH среды (табл. 2) по методике [9]. Емкость всех образцов полифеназоксинов имеет тенденцию увеличиваться при pH ≥ 8, так как в этом интервале pH начинают реагировать

фенольные группы. Значения величин СОЕ для изученных образцов находятся в зависимости не только от pH среды, но и в значительной степени от глубины азосочетания в цепях макромолекул полифеназоксина и от положения феназоксиповых звеньев в них. Так, при pH 11 COE образцов

Таблица 1

Исходные полимеры и полифеназоксины

Исходный полимер	Содержание азота, %		Азосочетание, %	Исходный полимер	Содержание азота, %		Азосочетание, %
	в исходном полимере	в полифеназоксии			в исходном полимере	в полифеназоксии	
I	11,76	14,88	89	VII	11,76	14,36	74
II	9,28	11,52	81	VIII	9,50	11,40	67
III	8,20	10,06	76	IX	8,39	9,89	60
IV	6,92	8,37	70	X	7,07	8,25	56
V	4,78	5,65	61	XI	4,97	5,71	50
VI	3,79	4,40	54	XII	4,00	4,51	43

полифеназоксина, полученных из гомополимеров, уменьшилась с 1,43 до 1,05, а в серии образцов на основе *m*-аминостирола — с 1,02 до 0,88 мг-экв/г.

Результаты проведенных исследований показывают, что с введением в макромолекулы гомополимеров *n*- и *m*-аминостиролов участков стирольных

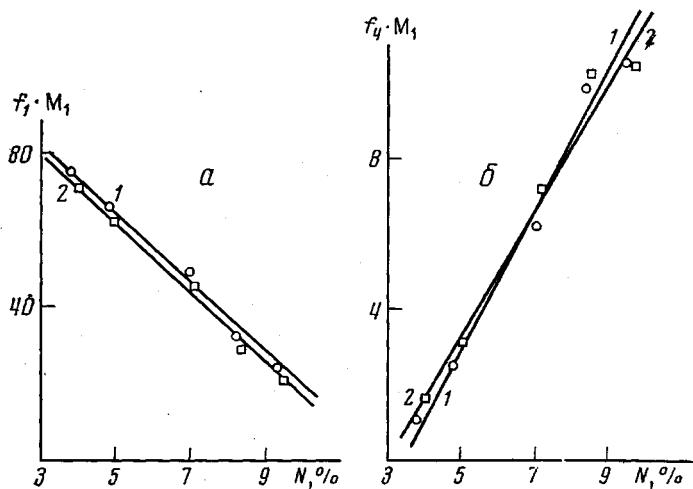
Таблица 2

Зависимость СОЕ полифеназоксинов по меди от pH среды

pH	СОЕ (мг-экв/г) полифеназоксинов, полученных из сополимеров									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
3	0,79	0,71	0,56	0,47	0,40	0,38	0,35	0,30	0,27	0,23
4	1,01	0,93	0,78	0,69	0,62	0,60	0,57	0,52	0,49	0,45
5	1,15	1,07	0,92	0,83	0,76	0,74	0,71	0,66	0,63	0,59
6	1,16	1,08	0,93	0,84	0,77	0,75	0,72	0,67	0,64	0,60
7	1,16	1,08	0,94	0,85	0,77	0,76	0,73	0,68	0,64	0,60
8	1,18	1,10	0,95	0,86	0,79	0,77	0,74	0,70	0,66	0,62
9	1,22	1,14	0,99	0,90	0,83	0,81	0,78	0,74	0,70	0,67
10	1,29	1,21	1,06	0,97	0,91	0,88	0,85	0,81	0,77	0,74
11	1,43	1,35	1,20	1,11	1,05	1,02	1,00	0,95	0,91	0,88

звеньев глубина полимераналогичного азосочетания, а вместе с ней и СОЕ уменьшаются, и тем значительнее, чем ниже содержание в сополимере NH<sub>2</sub>-групп. Этот факт можно, по-видимому, объяснить тем, что стирольное окружение аминостирольных микроблоков понижает реакционную способность аминостирольных звеньев. Вероятно, в микроблоках аминостирольных звеньев избирательно сорбируются молекулы 8-оксихинолина или их реакционность в таком окружении выше, чем в стирольном. К тому же, число таких микроблоков (содержащих 4 и более аминостирольных звена) в макромолекулярных цепях сополимеров, рассчитанное по внутримолекулярному распределению [10] с использованием значений относительных активностей пар мономеров *n*-аминостирол — стирол ( $r_1=0,99\pm 0,06$ ,  $r_2=-0,44\pm 0,04$ ) и *m*-аминостирол — стирол ( $r_1=1,17\pm 0,06$ ,  $r_2=0,25\pm 0,03$ ) [11], возрастает с уменьшением в сополимерах доли стирольных звеньев (рисунок).

Характер изменений глубины полимераналогичного азосочетания и величины СОЕ при переходе от серии сополимеров *n*-аминостиrola к сополимерам *m*-аминостиrola аналогичен обнаруженному в работах [6, 12—15] для других полимераналогичных превращений и, как мы полагаем, связан с различиями в доступности реакционноспособных групп, а не со столь незначительными изменениями, имеющимися во внутримолекулярном распределении микроблоков (рисунок). Учитывая это, а также то обстоя-



Зависимость доли последовательностей, состоящих из одного  $f_1 \cdot M_1$  (а) и четырех аминостирольных звеньев  $f_4 \cdot M_1$  (б) в макромолекулах сополимеров *n*- (1) и *m*-аминостиrola (2) от содержания в них азота

тельство, что переходу от серии *n*-изомеров к серии *m*-изомеров соответствует понижение глубин азосочетания, что симбатно уменьшению величин СОЕ соответствующих полифеназоксинов, вполне можно допустить, что макромолекулы сополимеров *m*-аминостиrola более свернуты и соответственно в них NH<sub>2</sub>-группы более экранированы для реагента, чем в макромолекулах сополимеров *n*-аминостиrola.

Макеевский инженерно-строительный  
институт  
Кишиневский государственный университет

Поступила в редакцию  
30 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Pennington, M. W. Williams. Industr. and Engng Chem., 51, 759, 1959.
2. B. C. Degeiso, L. C. Donaruma, E. A. Tomic, J. Appl. Polymer Sci., 9, 411, 1968.
3. Н. П. Базилевская, А. А. Марущак, Э. Б. Грекова, Л. П. Финн, М. Я. Романкевич, Укр. химич. ж., 32, 722, 1966.
4. Т. Д. Портная, Б. П. Морин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., Б17, 120, 1975.
5. А. М. Шур, А. П. Доня, Высокомолек. соед., Б10, 198, 1968.
6. А. П. Доня, А. М. Шур, Высокомолек. соед., А17, 2396, 1975.
7. M. Martynoff, Bull. Soc. chim. France, 22, 374, 1955.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. С. Фишер, Р. Кунин, Аналитическая химия полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, вып. 1, стр. 458.
10. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.
11. А. П. Доня, А. М. Шур, Г. Н. Агафонова, Изв. вузов, химия и химич. технол., 18, 796, 1975.

12. А. М. Шур, А. П. Доня, Изв. АН СССР, серия биологич. и химич. н., 1968, № 6, 51.  
 13. А. П. Доня, А. М. Шур, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 15, 584, 1970.  
 14. А. П. Доня, А. М. Шур, М. К. Пактер, А. Ф. Щербаков, А. А. Антонов, Изв. вузов, химия и химич. технол., 14, 1411, 1971.  
 15. А. П. Доня, А. М. Шур, М. К. Пактер, А. Ф. Щербаков, А. А. Антонов, Изв. вузов химия и химич. технол., 16, 1306, 1973.

УДК 541.64 : 536.7

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СМЕСИ ПОЛИБУТАДИЕНА И ПОЛИИЗОПРЕНА

*О. Л. Мельникова, В. Н. Кулезнев, В. А. Аулов,  
 В. Д. Клыкова*

В литературе нет единого мнения относительно фазового состава смеси полибутиадиена (ПБ) и полизопрена (ПИ). Так, Марей и Сидорович [1] показали, что температурная зависимость эластичности по отскоку смеси изопренового и бутадиенового каучуков имеет два минимума, каждый из которых соответствует области механической релаксации входящих в смесь полимеров, на основании чего был сделан вывод о несовместимости этих каучуков. В работе Бартенева и Конгарова [2] эта смесь рассматривалась как «совместимая», т. е. однофазная, и с ее совместимостью связывалась аддитивная зависимость вязкости от состава смеси. Ясно, что для правильного решения вопроса о фазовом составе смеси ПБ — ПИ необходимы дальнейшие исследования с применением различных методов. В нашей работе для этой цели использованы методы радиотермолюминесценции (РТЛ), термомеханический и электронная микроскопия. Метод РТЛ ранее был использован для исследования фазового состава смесей полимеров [3, 4].

В работе исследовали ПБ и ПИ с узким ММР, полученные анионной полимеризацией с использованием в качестве катализатора вторичного бутиллития. Смеси полимеров получали различными способами: обычным испарением растворителя из раствора смеси в бензole, совместным осаждением при добавлении нерастворителя (метанола) к 3%-ному раствору смеси в бензоле или смешением на вальцах при температуре валков 20–30° в течение 20 мин. Образцы в виде пленок толщиной приблизительно 300 мкм помещали в ампулу, вакуумировали и в течение 2 час. охлаждали в вакууме до температуры жидкого азота. Затем ампулу вскрывали, образцы переносили непосредственно в жидкий азот и облучали на  $\gamma$ -источнике  $\text{Co}^{60}$  до получения дозы 0,3 Мрад. Нагрев облученных образцов проводили со скоростью 15–20 град/мин, свечение регистрировали фотоумножителем ФЭУ-27.

Известно, что кривая РТЛ имеет максимум в области стеклования исследуемых полимеров [5]. При всех исследованных составах (вплоть до 1 % каждого из полимеров) смесь ПБ и ПИ характеризуется кривой РТЛ с двумя максимумами свечения, расположенными при известных  $T_c$  ПБ 190° К и ПИ 220° К (рис. 1). Дополнительного максимума в промежутке между  $T_c$  отдельных полимеров не появляется. Наличие двух максимумов при указанных температурах сохраняется независимо от способа приготовления смесей, поэтому все дальнейшие исследования были проведены на образцах, полученных испарением растворителя из раствора смеси полимеров. Изменение состава смеси приводит лишь к изменению соотношения между интенсивностями соответствующих максимумов. Макси-