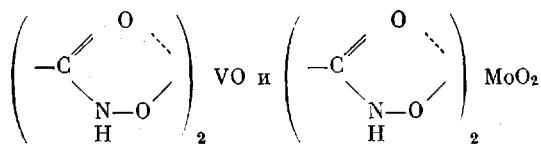


предположить следующее строение координационных узлов комплексных соединений, образующихся в фазе полимера



Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
17 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцов, Успехи физ. наук, 85, 365, 1965.
2. R. L. Dutta, S. Lahiry, J. Indian Chem. Soc., 39, 860, 1962.
3. R. L. Dutta, B. Chatterjee, J. Indian Chem. Soc., 44, 780, 1967.
4. Е. М. Усова, Е. М. Ворошил, Докл. АН СССР, 113, 1306, 1957.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. Y. K. Agrawal, S. G. Tandon, J. Indian Chem. Soc., 49, 911, 1972.
7. D. R. Agrawal, S. G. Tandon, J. Indian Chem. Soc., 48, 571, 1971.
8. J. Selbin, Chem. Rev., 65, 153, 1965.
9. C. J. Ballhausen, H. B. Gray, Inorg. Chem., 1, 111, 1962.
10. И. П. Алимарин, Н. П. Борзенкова, Вестник МГУ, 1969, № 5, 65.
11. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение молекул, Физматгиз, 1962.
12. Н. С. Гарибьянин, Н. Ф. Усачева, Ж. физ. химии, 38, 1367, 1964.
13. X. Куска, M. Роджерс, ЭПР комплексов переходных металлов, «Мир», 1970.

УДК 541.64 : 547.38

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С 2-ТИОБЕНЗОТИАЗОЛМЕТАКРИЛАТОМ

**О. М. Яриев, А. Т. Джалилов, М. А. Аскаров,
Н. Н. Едгаров**

В процессе переработки и эксплуатации полимерных материалов низкомолекулярные стабилизаторы мигрируют из них, вымываются, выпотекают и т. д. Тем самым значительно снижается концентрация стабилизаторов в полимерах, уменьшается эффективность их действия, что приводит к ускорению старения полимерных веществ [1].

Применение стабилизаторов, химически связанных с макромолекулами полимеров, способствует увеличению защитных свойств антиоксиданта [2—4].

В данной работе представлены результаты исследования кинетики сополимеризации метилметакрилата (ММА) с 2-тиобензотиазолметакрилатом (ТБТМ) и изучены физико-химические свойства синтезированных сополимеров.

ТБТМ синтезировали взаимодействием метакрилилхлорида с натриевой солью 2-меркаптобензотиазола в среде серного эфира. После двукратной перекристаллизации из ацетона ТБТМ имел т. пл. = 94—95°. Элементный состав: найдено, %: С 55,9; Н 3,9; S 27,4; N 5,8; вычислено, %: С 56,1; Н 3,9; S 27,3; N 5,9.

ММА многократно промывали 5%-ным раствором NaOH, водой, затем сушили безводным сернокислым натрием и перегоняли в вакууме; т. кип. = 42°/100 *тор.*

ДАК очищали перекристаллизацией из метанола и сушили в вакууме при 20°, т. пл. = 103°.

Кинетику сополимеризации изучали дилатометрическим методом, а также в вакуумированных ампулах при 50—70°.

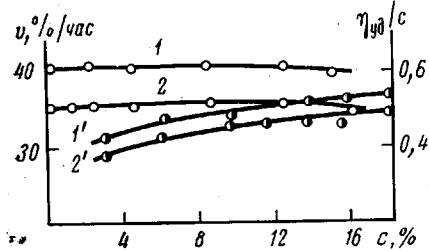


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости сополимеризации v (1, 2) и приведенной вязкости ($1'$, $2'$) от содержания ТБТМ в сополимере, синтезированном в растворе в бензole (1 , $1'$) и диоксане (2 , $2'$)

Рис. 2. Зависимость выхода сополимера от времени при концентрациях ТБТМ 0 (I); 0,58 (II); 1,16 (III); 2,32 (IV); 4,6 (V) и 12% (VI) при 50 (I), 60 (II), 65 (III) и 70° (IV)

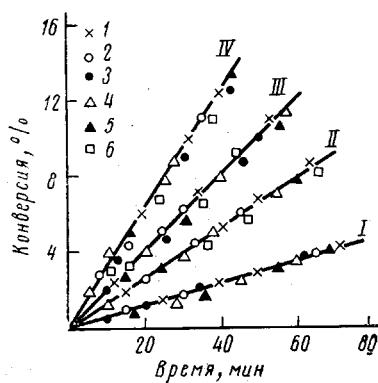


Рис. 2

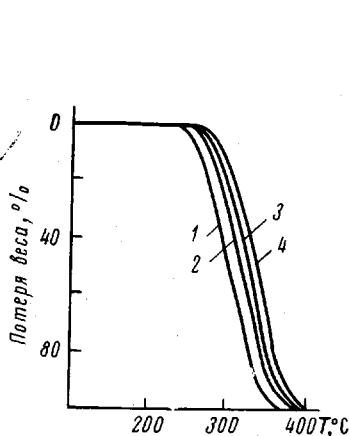


Рис. 3

Рис. 3. Кривые ТГ при нагревании на воздухе сополимеров MMA — ТБТМ, содержащих 0 (1); 4,6 (2); 0,58 (3); 0,3% ТБТМ (4) (скорость нагревания 5 град/мин)

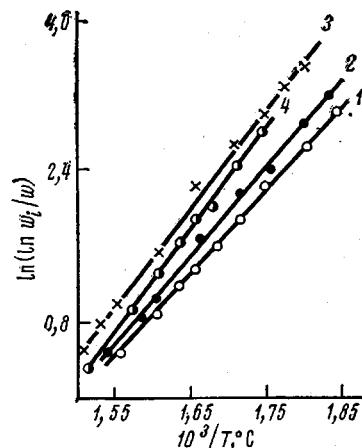


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\ln(\ln w_i/w)$ от $1/T$ при термоокислительной деструкции сополимеров MMA — ТБТМ, содержащих 0 (1); 4,6 (2); 0,58 (3) и 0,3% ТБТМ (4)

Сополимеры очищали трехкратным переосаждением из раствора бензола в гексане и сушили в вакууме при 20°.

Для системы MMA — ТБТМ были рассчитаны константы сополимеризации: $r_1 = 7,4 \pm 0,1$; $r_2 = 0,04 \pm 0,02$ соответственно.

Молекулярную массу сополимера определяли вискозиметрическим методом по формуле $[\eta] = 0,835 \cdot 10^{-4} M^{0,78}$.

Термогравиметрические исследования образцов изучали на дериватографе (Венгрия) при скорости нагревания 5 град/мин.

Сополимеризация MMA в массе и в растворе с ТБТМ не ингибируется 2-тиобензотиазольными звеньями вследствие замещения подвижного атома водорода тиольной группы метакриловыми звеньями. Из рис. 1 видно, что увеличение концентрации ТБТМ в исходной смеси до 12,5% приводит к снижению молекулярной массы образующегося сополимера. Это свидетельствует о том, что ТБТМ участвует в реакциях передачи цепи за счет

тиобензоизоцвиниловой группы. Изучение сополимеризации ММА с ТБТМ при различных температурах позволило вычислить суммарную энергию активации процесса, которая оказалась равной $16,5 \pm 0,5$ ккал/моль (рис. 2).

О скорости термоокислительного распада сополимеров судили по потере веса образцов на воздухе при нагревании в динамических условиях. На рис. 3 представлены кривые ТГ сополимеров ММА, содержащих незначительное количество ТБТМ. Видно, что начало деструкции ПММА смещается в область более высоких температур по сравнению с немодифицированным полимером; наибольшей термостойкостью обладает сополимер, содержащий 0,3% ТБТМ.

Величина энергии активации термоокислительной деструкции, вычисленная методом Райха [5], составляет (рис. 4) 37,4 для ПММА, 46,8, 45 и 42,7 ккал/моль для сополимеров ММА, содержащих 0,3; 0,58; 4,6 вес.% ТБТМ соответственно, что позволяет сделать вывод о значительной эффективности внутримолекулярной стабилизации.

По-видимому, химически связанный антиоксидант при высоких температурах способствует уменьшению летучести и лучшей совместимости стабилизатора с полимером и тем самым способствует повышению эффективности стабилизирующего действия. Кроме того, при термоокислительной деструкции наряду с реакциями гидроперекисей с серосодержащими фрагментами некоторую роль, возможно, играет эффект чужого звена [6], в результате чего происходит торможение процесса деполимеризации звеньями ТБТМ.

Ташкентский политехнический
институт

Поступила в редакцию
24 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Аскаров, А. С. Банк, Химическая стабилизация полимеров, ФАН, 1974.
2. Г. Н. Шварева, А. А. Берлин, И. С. Измайлова, Ю. А. Макарова, Е. М. Пенков, Тезисы Всесоюз. конфер. «Старение и стабилизация полимеров», «Наука», 1971.
3. А. А. Берлин, Г. Н. Шварева, Ю. И. Макаров, В. Б. Анкина, Высокомолек. соед., A14, 860, 1972.
4. А. А. Ким, А. С. Банк, Узб. химич. ж., 1975, № 4, 33.
5. L. Reich, J. Polymer Sci., B3, 234, 1965.
6. Н. К. Авдодина, А. А. Берлин, Г. Н. Шварева, Г. Б. Шмаков, Высокомолек. соед., A15, 2477, 1973.

УДК 541.64 : 539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕКСАДЕЦИЛЗАМЕЩЕННОГО ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

В. С. Пшежецкий, В. И. Герасимов, А. П. Лукьянова

В работах [1, 2] были изучены катализитические свойства алкилированных полиэтилениминов (ПЭИ) в реакции гидролиза. Для выяснения связи этих свойств со строением алкилированных ПЭИ существенно было выяснить особенности структуры этих полимеров в зависимости от характера содержащихся в них радикалов.

В данной работе была исследована структура линейного ПЭИ, часть мономерных звеньев в цепях которого алкилирована радикалами от бутильного до гексадецильного. Доля алкилированных звеньев варьировалась от 0,068 до 0,35.