

кристаллитов образуется из сложенных цепей и группируется вокруг кристаллов с выпрямленными цепями [13]. Представления о каркасе из таких кристаллов хорошо согласуются с данными по ультразвуковой спектроскопии (табл. 2). У образцов, полученных по методу II и III, наблюдается смещение ранее существовавших релаксационных переходов в сторону более высоких температур, указывающее на повышение упорядоченности в структурах, а также и в аморфных областях ПЭНД. Наиболее резко смещается  $\gamma_{2c}$ -релаксационный переход, который, по-видимому, связан с движением короткоцепных ветвлений ( $\gamma_{1c}$ -переход связан с движением концов цепей). Появление кристаллов с выпрямленными цепями, естественно, сильнее ограничивает движение боковых ветвлений, чем концов цепей.

Одновременно возникают и новые  $\gamma$ -релаксационные переходы, которые следует отнести к появлению кристаллов с выпрямленными цепями ( $\gamma_{4c}$ -переход у В3, В4 и В6 и  $\gamma_{3c}$ -переход у В4, В5 и В6). Смещение переходов в сторону высоких температур и в этом случае согласуется с резким упрочнением материала (ср. табл. 1 и табл. 2).

Итак, полученные данные об изменении температурного положения релаксационных переходов в ПЭНД согласуются с представлениями о возникновении кристаллов с выпрямленными цепями, которые успешно объясняют эффект упрочнения материала при термообработке.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Бойера, «Мир», 1968, стр. 334.
2. R. F. Boyer, Rubber Chem. Technol., 36, 1303, 1963.
3. А. А. Конкин, М. П. Зверев, Полиолефиновые волокна, «Химия», 1966, стр. 230.
4. J. H. Southern, R. S. Porter, J. Macromolec. Sci., B4, 541, 1970.
5. В. И. Громов, В. Г. Баранов, В. И. Березняк, К. А. Гаспарян, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1974, 522.
6. Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., B17, 98, 1975.
7. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 340.
8. K. H. Illers, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 622, 1969.
9. Дж. Гофман, Г. Вильямс, Е. Пассаглиа, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Бойера, «Мир», 1968, стр. 193.
10. В. Г. Баранов, Диссертация, 1973.
11. В. Г. Баранов, В. В. Кренев, С. Я. Френкель, Физика твердого тела, 5, 1551, 1975.
12. A. Peterlin, Polymer Preprints, 16, 315, 324, 1975.
13. T. Nagasawa, T. Matsumura, S. Hoshino, Appl. Polymer Symp., 1973, № 20, 295.

УДК 541.64:542.952

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛБЕНЗИЛБРОМИДА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*Рахматуллаев Х., Салиджанова Н. С., Джалилов А. Т.,  
Аскаров М. А.*

Полимеризация и сополимеризация винильных мономеров, содержащих реакционноспособные атомы галоида, является перспективным методом получения полимеров, способных к дальнейшим химическим превращениям [1, 2]. Определенный интерес представляет исследование полимеризации и сополимеризации винилбензилбромида (ВББ), являющегося реакционноспособным мономером и позволяющего получить полимеры с разнообразными функциональными группами.

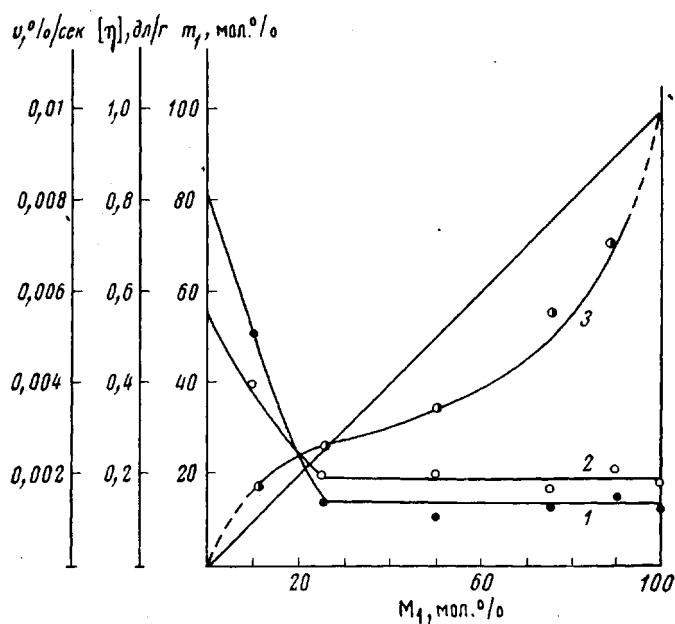


Рис. 1. Зависимость: 1 — скорости сополимеризации ВББ ( $M_1$ ) с MMA, 2 — характеристической вязкости и 3 — состава сополимера от состава исходной смеси

Данная работа посвящена исследованию сополимеризации ВББ с метилметакрилатом (ММА), в результате которого синтезированы сополимеры, содержащие реакционноспособные бромметильные группы, способные легко вступать в различные химические реакции.

ВББ синтезировали по методике [3] и перед использованием перегоняли в вакууме; т. кип. 82–83°/1 тор,  $d_4^{20}$  1,346.

ММА, стабилизированный гидрохиноном, обрабатывали 5%-ным NaOH и сушили  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (безводным). Перегоняли перед использованием при атмосферном давлении; т. кип. 100°,  $d_4^{20}$  0,936.

Сополимеризацию проводили в ампулах в присутствии свежеперекристаллизованного инициатора ДАК в количестве 1% от веса мономера. Полученный сополимер растворяли в ДМФ и осаждали изопропиловым спиртом; сушили в вакууме до постоянного веса при комнатной температуре. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа на бром.

Вязкость растворов сополимеров определяли в ацетоне при 25° в вискозиметре Уббеледе.

Сополимер, синтезированный при соотношении ВББ : MMA = 5 : 95, обрабатывали натриевой солью 2-меркаптобензотиазола (Na-каптаксом) в 10% растворе ДМФ.

Термографические исследования сополимеров проводили на дериватографе системы Паулек — Эрдеи, навеска — 100 мг, скорость нагревания образцов — 100 град/мин.

Механическую смесь ПММА с меркаптобензотиазолом получали при соотношении 95 : 5.

С целью определения влияния исходной концентрации мономерной смеси на состав образующихся сополимеров реакцию сополимеризации проводили при различном соотношении компонентов (рис. 1). Образование азеотропного сополимера происходит при содержании ВББ 26 мол. % в исходной смеси.

Константы сополимеризации системы ВББ — MMA, вычисленные по интегральному уравнению состава сополимера [4], имеют следующие значения:  $r_1=0,83$ ;  $r_2=0,92$ ;  $r_1 \cdot r_2=0,7636$ . Произведение  $r_1 \cdot r_2 < 1$ , поэтому в сополимере звенья должны чередоваться.

Следуя Алфрею и Прайсу [5], вычислили для ВББ  $Q=0,82$ ;  $e=-0,12$  (значения  $Q=0,74$  и  $e=0,4$  для MMA были заимствованы из данных о со-

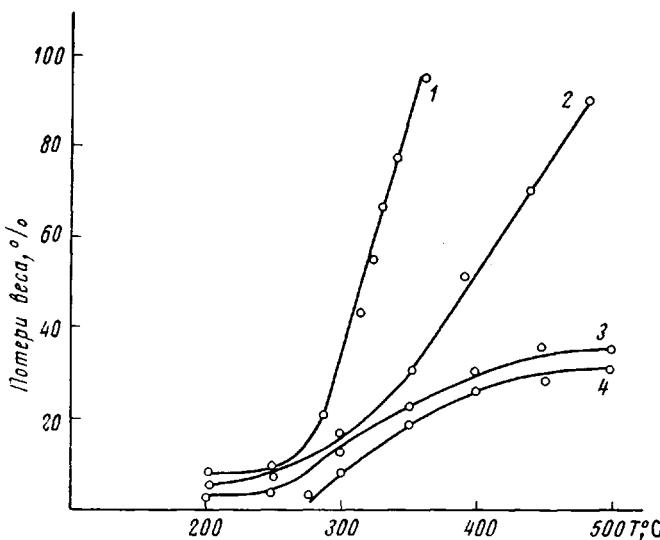
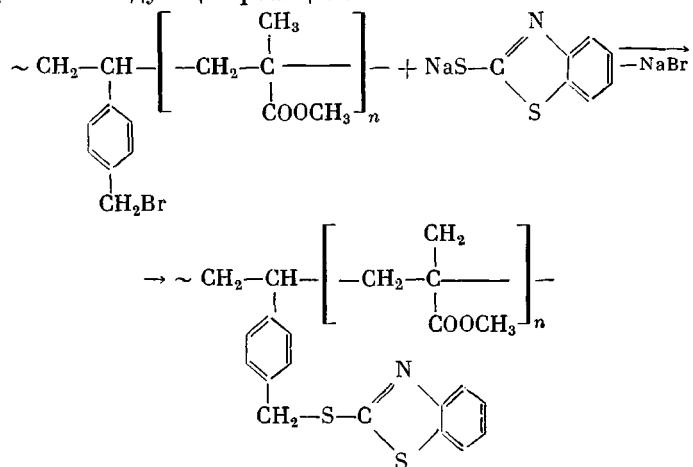


Рис. 2. Зависимость потери веса сополимеров от температуры: 1 — ПММА, 2 — механическая смесь ПММА с каптаксом (95 : 5), 3 — сополимер ВББ — ММА (5 : 95) и 4 — модифицированный сополимер

полимеризации его со стиролом [6]); видно, что введение в стирол бромметильных групп приводит к ослаблению электронодонорных свойств бензольного кольца (для стирола  $Q=1$ ,  $e=-0,8$ ); удельная активность, являющаяся мерой резонансной стабилизации, при этом уменьшается до 0,72.

С увеличением содержания ВББ в исходной смеси общая скорость сополимеризации и характеристическая вязкость сополимера уменьшаются (рис. 1). Это объясняется тем, что при большом содержании звеньев ВББ в макромолекуле сополимера происходит передача цепи через эти звенья.

При взаимодействии сополимера с небольшим содержанием (5 мол. %) ВББ в звеньях с Na-каптаксом в растворе ДМФ получили полимерный антиоксидант по следующей реакции:



Нами проведен анализ (ТГА) ПММА, содержащего в основной цепи каптаксные группы (рис. 2). Для сравнения были сняты термограммы ПММА, смеси ПММА с каптаксом и сополимера MMA с ВББ. Из рисунка видно, что начало деструкции модифицированного ПММА смещается в сторону более высоких температур по сравнению с ПММА и сополимером

ВББ – ММА, что свидетельствует об ингибирующем влиянии звеньев стабилизатора на процесс термоокислительной деградации ПММА. На замедление реакции пиролиза оказывают влияние не только стабилизирующие группы, но и бензольные и бромметильные группы ВББ.

Ташкентский политехнический  
институт им. А. Р. Беруни

Поступила в редакцию  
10 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

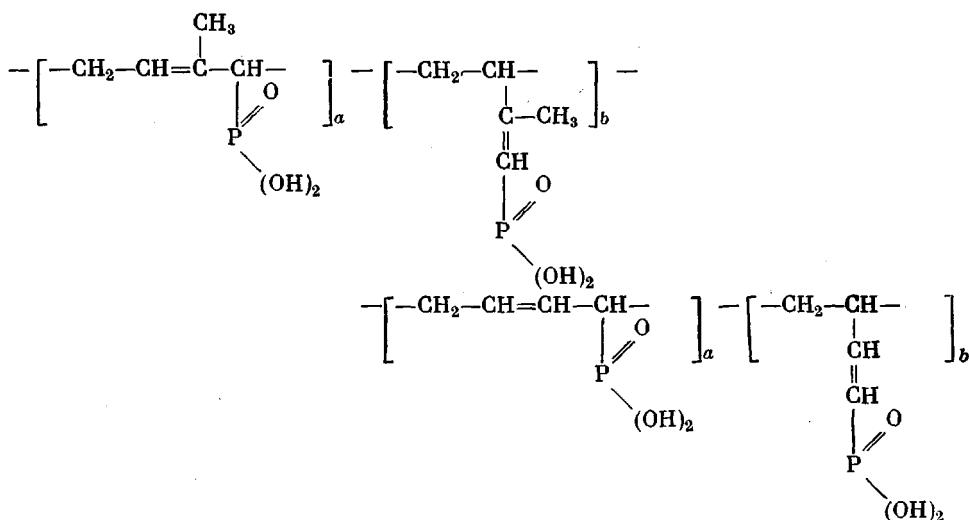
1. G. D. Jones, J. R. Runyon, *J. Ond. J. Appl. Polymer Sci.*, 5, 16, 452, 1961.
2. М. А. Аскarov, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, Х. Рахматуллаев, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 1974, № 1, 1020.
3. М. А. Аскarov, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, К. М. Муминов, Х. Рахматуллаев, С. М. Хашимова, Сб. Синтез новых мономеров, ФАН, Ташкент, 1973, стр. 125.
4. F. R. Mcyo, F. M. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 594, 1944.
5. T. Alfrea, J. Price, *J. Polymer Sci.*, 2, 101, 1947.
6. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.

УДК 541(64+183.12)

#### ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИЕНФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

*Шакиров Р. З., Курмаева А. И., Бренерман М. Л.,  
Барабанов В. П., Шулгиндин С. В.*

Цель работы – изучение поведения синтезированных нами полидиенфосфоновых кислот в водных и водно-солевых растворах. Исследуемые полизопрен- (ПИФК) и полибутиддиенфосфоновые (ПБФК) кислоты



ПИФК ( $a=30$  мол. %;  $b=70$  мол. %); ПБФК ( $a=b=50$  мол. %) относятся к классу полиэлектролитов с двухосновной кислотной группой в каждом элементарном звене [1]. Наличие равномерно размещенных ионогенных групп с высокой плотностью заряда может оказать существенное влияние на их поведение в растворе. При диссоциации поликислот образуется дианион, который можно моделировать двойным элементарным зарядом. Такая особенность дважды ионизированных ПИФК и ПБФК позволяет ожидать наличия полиэлектролитных свойств, отличающихся от свойств высокомолекулярных электролитов с таким же суммарным зарядом в элементарном звене (например, полималеиновой кислоты) [2].