

и вирусу полиомиелита (первого и второго типа вакционного варианта). Результаты испытаний острой токсичности показали, что указанные олигомеры при концентрации 3–10% не обладают токсичностью.

Сумгайитский филиал института  
нефтехимических процессов  
АН АзербССР

Поступила в редакцию  
11 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1965, стр. 299; Высокомолек. соед., A18, 1443, 1976.
2. Н. А. Адрова, М. М. Котон, В. А. Клагес, Высокомолек. соед., 5, 1819, 1963.
3. G. L. Holles, G. J. M. Van der Kerk, Rev. trav. chim., 81, 41, 1962.
4. V. P. Neuman, Angew. Chemie, 75, 285, 1963.
5. З. М. Раев, С. М. Мамедов, Ш. К. Кязимов, Азерб. химич. ж., 1972, № 3, 85.
6. С. И. Садых-заде, З. М. Раев, С. М. Мамедов, Высокомолек. соед., B15, 853, 1973.
7. Z. M. Rzaev, Sh. K. Kyazimov, S. M. Mamedov, S. G. Mamedova, XXIII IUPAC International Symposium on Macromolecules, Madrid, 1974, p. 481.
8. З. М. Раев, Ш. К. Кязимов, С. М. Мамедов, С. Г. Мамедова, Пласт. массы, 1975, № 3, 66.
9. К. А. Кочешков, Н. Н. Землянский, Н. И. Шевердина, Е. М. Панов, Методы элементоорганической химии (Ge, Sn, Pb), «Наука», 1968.

УДК 541.64:547.538.141

#### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С 2-ТИОБЕНЗИАЗОЛМЕТАКРИЛАТОМ

Аскаров М. А., Джалилов А. Т., Яриев О. М.,  
Алимова М. Г., Нурутдинов И. У.

Проблема создания полимеров, содержащих антиоксидантные группы в основной цепи макромолекул, представляет большой интерес [1, 2]. При введении стабилизатора в полимерную цепь высокая эффективность достигается не только за счет «самостабилизирующихся» полимерных систем, но и путем уменьшения летучести, миграции и экстракции антиоксиданта из полимера [3, 4].

В настоящей работе исследовано влияние тиобензтиазольной группы 2-тиобензтиазолметакрилата (ТБТМ) на процесс сополимеризации и состав сополимера и изучены некоторые физико-химические свойства синтезированных сополимеров.

2-Тиобензтиазолметакрилат ( $M_1$ ) синтезировали взаимодействием метакрилилхлорида с натриевой солью 2-меркаптобензтиазола в среде серного эфира. После двухкратной перекристаллизации из ацетона т. пл. 94–95°.

Найдено, % : С 55,9; Н 3,9; S 27,4; N 5,6. Вычислено, % : С 56,1; Н 3,9; S 27,3; N 5,9.

Стирол ( $M_2$ ) многократно промывали 5%-ным водным раствором NaOH, водой, затем сушили безводным сернокислым натрием и перегоняли при атмосферном давлении; т. кип. 143–144°.

Динитрил азоизомасляной кислоты очищали перекристаллизацией из метанола и сушили в вакууме при 20°; т. пл. 103°.

Сополимеризацию осуществляли в растворе при различных соотношениях мономеров в стеклянных ампулах в отсутствие кислорода воздуха при 65°, для чего обезгаживание проводили путем трехкратного замораживания и размораживания при вакууме  $10^{-3}$  tor. Сополимеризацию проводили в растворе в бензоле (объемное соотношение растворителя: смесь мономеров равно 2:1) в присутствии 1% инициатора от веса мономеров. По окончании реакции образовавшиеся сополимеры очищали многократным пересаждением из бензольного раствора пентаном и сушили в вакууме при 20°. Выход сополимеров определяли через 35 мин. от начала реакции. Состав сополимеров определяли при неглубоких степенях превращения (до 10%) по содержанию серы. Вязкость определяли в бензоле при  $25 \pm 0,1^\circ$  в вискозиметре Уббелоде.

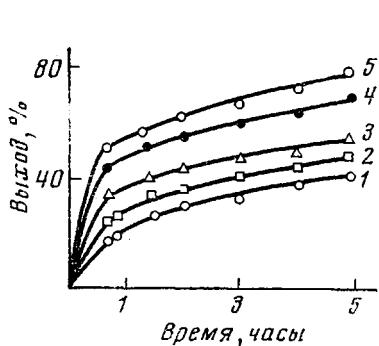


Рис. 1

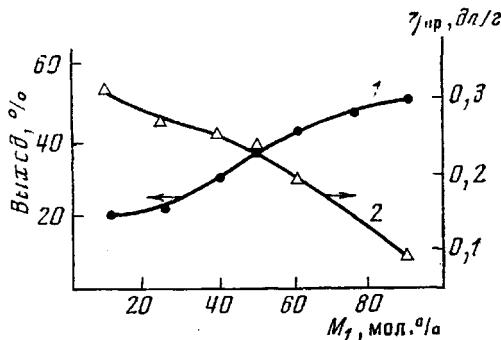


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров от продолжительности реакции. Мольное соотношение ТБТМ:стирол: 1 — 10:90, 2 — 25:75, 3 — 50:50, 4 — 75:25, 5 — 90:10

Рис. 2. Зависимость выхода сополимеров (1) и приведенной вязкости (2) от содержания ТБТМ в исходной смеси. Время реакции 35 мин.

Как видно из рис. 1 и 2, с увеличением концентрации ТБТМ в исходной смеси мономеров наблюдается значительное повышение скорости сополимеризации и выхода сополимера. Это, по-видимому, обусловлено участием 2-тиобензтиазолметакрилата в актах иницирования цепи.

Приведенная вязкость образцов уменьшается с увеличением содержания ТБТМ в исходной смеси (рис. 2).

Вследствие наличия тиазольных групп в составе ТБТМ, видимо, существенна его роль в стадиях передачи и обрыва цепи, что обуславливает сравнительно низкую молекулярную массу образующегося сополимера. Причем приведенная вязкость растворов сополимеров увеличивается с разбавлением сополимеров в растворе (рис. 3). При этом зависимость  $1/\eta_{sp}$  от  $\eta_{sp}$  растворов сополимеров в бензоле носит прямолинейный характер, что свидетельствует о применимости уравнения Фуосса — Штрауса [5] для описания поведения растворов синтезированных сополимеров.

Из рис. 4 видно, что в начале реакции ТБТМ при небольшом содержании в исходной смеси относительно легко сополимеризуется со стиролом, и сополимер обогащается звеньями первого. Образование азеотропа наблюдается при содержании ТБТМ в исходной смеси 40 мол. %. При уве-

#### Значения констант сополимеризации и факторов активности для системы ТБТМ — стирол

Мономеры	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$Q_1$	$e_1$	$Q_2$	$e_2$
ТБТМ	0,16	—	0,048	0,09	0,94	—	—
Стирол	—	0,30	—	—	1,00	(-0,8)	—

личении концентрации ТБТМ в исходной смеси мономеров выше 40 мол. % сополимер обогащается стирольными звеньями.

Константы сополимеризации, вычисленные по дифференциальному уравнению Майо и Льюиса [6], и параметры  $Q-e$  (схема Алфрея — Прайса) [7] 2-тиобензтиазолметакрилата ( $M_1$ ) представлены в таблице.

Из найденных значений констант сополимеризации видно, что оба типа образующихся радикалов значительно быстрее реагируют с чужим мономером, чем со своим, и в сополимере должен соблюдаться большой эффект чередования звеньев ( $r_1 r_2 \ll 1$ ). Основной причиной такого явления, как известно [8—10], является различие в полярности мономеров и радикалов.

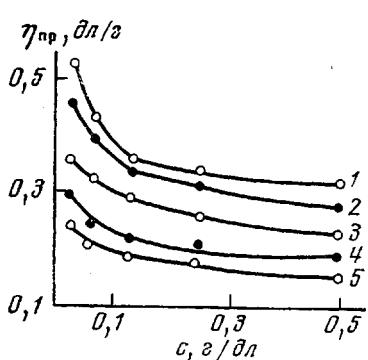


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов сополимеров, полученных при соотношениях  $M_1:M_2=10:90$  (1), 25:75 (2), 50:50 (3), 60:40 (4), 75:25 (5)

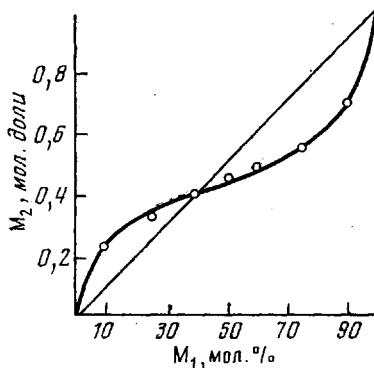


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации ТБТМ ( $M_1$ ) со стиролом

Исследование термостабильности полистирола, полученного полимеризацией стирола в присутствии 1–3% ТБТМ, показало, что начало термического разложения стабилизированного образца наблюдается при 325–330°, а нестабилизированного — при 300°. При этом скорость термоокислительной деструкции меньше для сополимера стирола с ТБТМ.

Ташкентский политехнический  
институт им. А. Р. Беруни

Поступила в редакцию  
17 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Аскаров, А. С. Банк, Химическая стабилизация полимеров, ФАН, 1974.
2. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, «Наука», 1974.
3. Н. А. Платэ, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по проблеме «Старение и стабилизация полимеров», «Наука», 1971.
4. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., A14, 250, 1972.
5. R. Fuoss, J. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 248, 1948.
6. F. R. Mayo, F. N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1954, 1944.
7. T. Jr. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
8. C. C. Price, J. Polymer Sci., 1, 83, 1946.
9. C. C. Price, Disc. Faraday Soc., 2, 304, 1947.
10. C. C. Price, J. Polymer Sci., 3, 772, 1948.

УДК 541.64:536.4

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Грибова И. А.,  
Грибкова П. Н., Аветисян Ю. Л.

К настоящему времени термодеструкция ароматических полиамидов изучена достаточно подробно [1–3] и показано, что наиболее слабым местом макромолекул полиамидов является амидная связь. При этом авторы установили, что амидная связь подвергается как гетеролитическому, так и гомолитическому распадам с выделением значительных количеств окислов углерода.