

продолжительность 5 час. Полимеры высаживали водой или ацетоном, промывали и сушили при 40–60° в вакууме 40 час.

Исследования проводили на пленках поликарбамидов толщиной 15–20 мкм, полученных напесением раствора полимера на стеклянную подложку и высыпыванием на воздухе.

Полученные поликарбамиды были охарактеризованы данными элементного анализа и ИК-спектрами.

Динамический ТГА проводили в атмосфере воздуха на дериватографе при постоянной скорости нагревания 4,5 град./мин.

Термомеханические и деформационно-прочностные характеристики пленок снижали на приборе УМИВ-2. Температуры размягчения определяли при скорости подъема температуры 5 град./мин и начальной нагрузке 20 кГ/см².

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, И. П. Лосев, И. И. Скрипченко, Высокомолек. соед., 5, 222, 1963.
2. Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, М. П. Пригожина, А. И. Соломатина, Высокомолек. соед., Б15, 629, 1973.
3. Н. А. Глухов, М. М. Котон, Ю. Н. Сазанов, Л. М. Щербакова, Высокомолек. соед., Б17, 330, 1975.
4. Л. К. Попов, М. Б. Ушакова, А. П. Плещкова, В. В. Кушкин, Г. М. Толмачева. В сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1973, вып. 12, стр. 40.
5. Н. А. Глухов, М. М. Котон, О. С. Леденева, Г. И. Носова, Л. М. Щербакова, Г. Н. Федорова, Высокомолек. соед., А19, 231, 1977.
6. Von W. Sietken, Liebigs Ann. Chem., 562, 75, 1949.

УДК 541.64:547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Бабаханов Г. А., Джалилов А. Т., Аскаров М. А.,
Набиев М.

Исследования в области синтеза и изучения полимеров и сополимеров, содержащих реакционноспособные группы, представляют несомненный интерес, так как химическим превращением реакционноспособных полимеров могут быть получены ценные полимерные материалы [1, 2]. Полимеризация и сополимеризация винилбензилхлорида, являющегося реакционноспособным мономером, позволяет получать полимеры, содержащие регулярно расположенные хлорметильные группы.

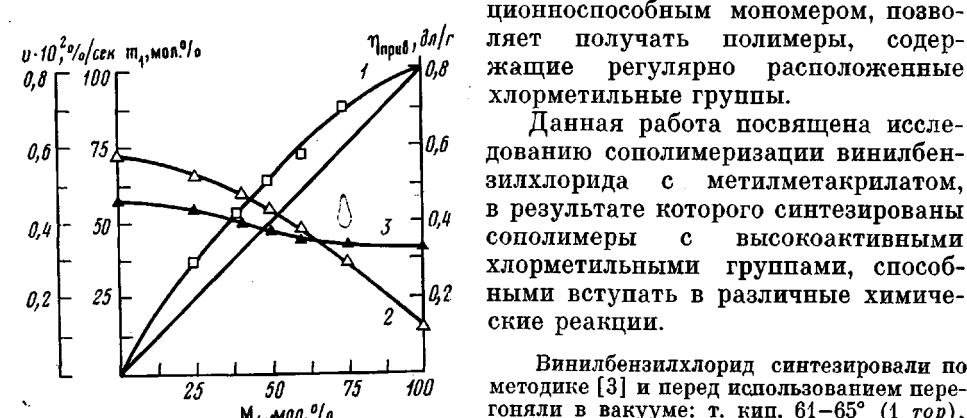


Рис. 1. Зависимость состава сополимера (1), приведенной вязкости (2) и скорости сополимеризации ВВХ (M_1) с MMA (3) от состава исходной смеси

стализованной перекиси бензоила в количестве 1% от массы смеси мономеров. Полученный сополимер растворяли в бензole и осаждали гексаном; сушили в вакууме до постоянной массы при комнатной температуре. Состав сополимера опре-

деляли по данным элементного анализа на хлор. Вязкость растворов сополимеров определяли в бензоле при 25° в вискосизметре Уббелоде.

Сополимер, синтезированный при мольном соотношении ВБХ : ММА = 1 : 99, обрабатывали натриевой солью 2-меркаптобензотиозола (На-каптаксом) в 10%-ном растворе ДМФ. Термографические исследования сополимеров проводили на дериватографе системы Паулин – Паулик – Эрдеи, на-веска 100 мг. Механическую смесь ПММА с На-каптаксом получали при мольном соотношении 99 : 1. С целью определения состава образующихся сополимеров от состава исходной смеси мономеров сополимеризацию проводили при различном соотношении компонентов (рис. 1). Образование азеотропного сополимера не наблюдалось. Константы сополимеризации системы винилбензилхлорид – метилметакрилат, вычисленные по интегральному уравнению состава сополимера [4], имеют следующие значения: $r_1 = 1,02$ и $r_2 = 0,46$.

Рис. 2. Зависимость потери в весе от температуры:

1 — ПММА, 2 — механическая смесь ПММА с Na-каптаксом (99:1), 3 — сополимер винилбензилхлорид — метилметакрилат (1:99) и 4 — модифицированный сополимер

Для определения факторов активности винилбензилхлорида была использована схема $Q-e$, предложенная Альфреем и Прайсом [5]. Значения $Q=0,74$ и $e=0,4$ для метилметакрилата были заимствованы из данных сополимеризации MMA со стиролом [6]. Вычисленные значения $Q=-0,609$ и $e=-0,453$ для винилбензилхлорида показывают, что введение в стирол хлорметильных 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 0,609.

С уменьшением содержания винилбензилхлорида в исходной смеси общая скорость сополимеризации и приведенная вязкость сополимера увеличиваются (рис. 1). Это объясняется тем, что звенья винилбензилхлорида в макромолекуле сополимера участвуют в передачи цепи. При взаимодействии сополимера с малым содержанием винилбензилхлорида (1 моль. %) в звеньях с Na-каптаксом в растворе получили полимерный антиоксидант по следующей схеме:

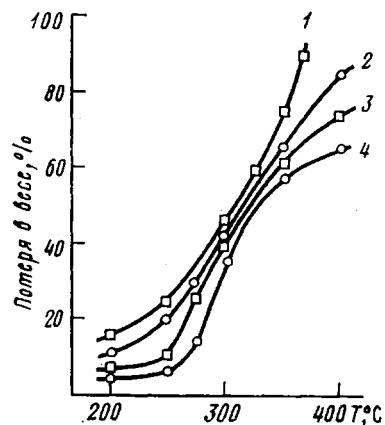
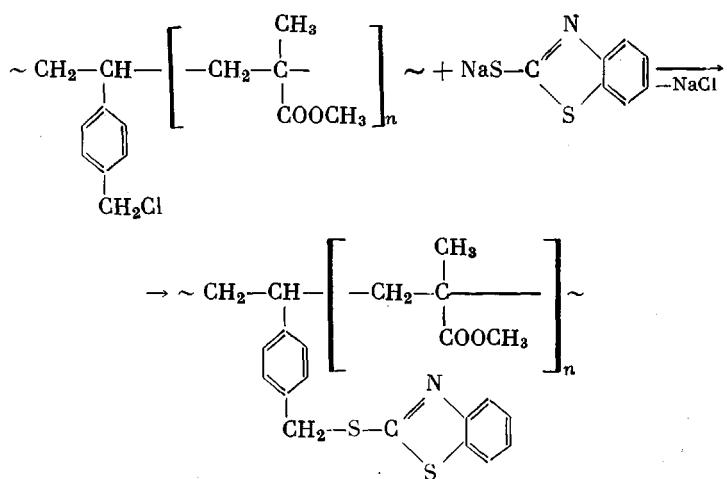


Рис. 2. Зависимость потери в весе
от температуры:
1 — ПММА, 2 — механическая смесь
ПММА с На-каптаксом (99:1), 3 —
сополимер венилбензилхлорид —
метилмакрилат (1:99) и 4 — моди-
фицированный сополимер



Нами проведен термогравиметрический анализ ПММА, содержащего в основной цепи капраксные группы (рис. 2). Для сравнения были сняты термограммы ПММА, смеси ПММА с Na-капрексом и сополимера винилбензилхлорида с метилметакрилатом. Из рисунка видно, что начало деструкции модифицированного ПММА смещается в сторону более высоких тем-

ператур по сравнению с ПММА и сополимерами винилбензилхлорид — метилметакрилат, что свидетельствует об ингибирующем влиянии звеньев стабилизатора на процесс термоокислительной деградации ПММА. На замедление процесса термической деструкции оказывают влияние не только стабилизирующие группы, но и бензольные и хлорметильные группы винилбензилхлорида.

Ташкентский политехнический
институт им А. Р. Беруни

Поступила в редакцию
12 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. G. D. Jones, J. R. Runyon, J. Ond, J. Appl. Polymer Sci., 16, 452, 1961.
2. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, Х. Рахматуллаев, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 18, 1974, 1020.
3. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, М. Набиев, Узб. хим. ж., 1971, № 4, 61.
4. F. R. Mayo, 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(127+64):547(315.2+538.141)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА И СТИРОЛА

**Иванов В. Б., Буркофа С. Г., Морозов Ю. Л.,
Шляпинтох В. Я.**

В последнее время в связи с ростом производства полимерных материалов на основе сополимеров бутадиена и стирола (ударопрочный полистирол, диенвинилароматические термоэластопласти, бутадиенстирольный каучук) все большее внимание исследователей привлекает проблема старения этих полимеров [1–3]. Изучение изменения физических и химических свойств полимерных материалов в процессе старения в естественных условиях и при ускоренных испытаниях вследствие сложности процесса не позволяет, однако, получить сведения о механизме составляющих его элементарных стадий. Поэтому в данной работе мы изучили более простой по механизму процесс фотосенсибилизированного окисления, выбрав в качестве объектов исследования сополимеры бутадиена и стирола. Упрощение состоит в том, что процесс сенсибилизированного окисления идет с постоянной скоростью инициирования, поскольку при небольших глубинах превращения сенсибилизатор образует свободные радикалы со значительно большей скоростью, чем продукты превращения полимера.

В опытах использовали образцы бутадиенстирольных сополимеров с содержанием связанного стирола около 30% со статистическим распределением звеньев стирола (марка ДССК-30, $M \sim 200\ 000$) и блок-сополимер строения полистирол – полибутадиен – полистирол (марка ДСТ-30, $M \sim 100\ 000$), а также полибутадиен марки СКД-ЛПР с $M \sim 250\ 000$. Образцы полимеров были синтезированы на опытном заводе Воронежского филиала ВНИИСК методом полимеризации в растворе с применением литийорганических катализаторов и поэтому имели идентичную степень регулярности микроструктуры. Содержание *цис*-1,4-звеньев бутадиена составляло 35–40%, *транс*-1,4 – 45–55% и *транс*-1,2 – 8–15%. Полимеры очищали экстракцией смесью этанола, изопропанола и метилэтилкетона (соотношение 1 : 1 : 1) в течение 5 суток, а затем переосаждали этанолом из раствора в толуоле. Бензил ($C_6H_5COOC_6H_5$) и стабильный нитроксильный радикал – 2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-4-пиридилиловый эфир бензойной кислоты – были дважды перекристаллизованы из этанола и гептана