

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА
С ДИМЕТИЛАНИЛИНОМ**

**Рахматуллаев Х., Чулпанов К., Джалилов А. Т.,
Аскаров М. А.**

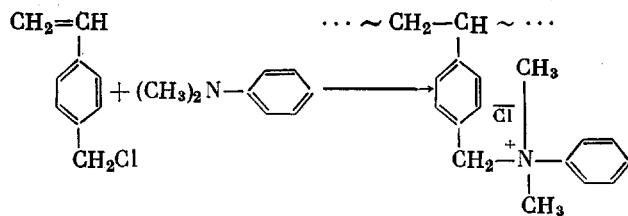
Водорастворимые полиэлектролиты, содержащие четвертичные аммониевые группы, получают химическим превращением галогенметилированных полимеров [1]. Однако при этом редко удается достигнуть полного превращения функциональных групп полимеров. В этом аспекте большой интерес представляет получение водорастворимых полимеров самопроизвольной полимеризацией при взаимодействии винилбензилгалогенидов или α -галогенакриловых кислот с третичными аминами [2, 3].

В настоящей работе приведены результаты исследования полимеризации, протекающей при взаимодействии винилбензилхлорида с диметиланилином.

Винилбензилхлорид (ВБХ) синтезировали по методике [4] и перед использованием перегоняли в вакууме; т. кип. 61–65°/1 torr; n_D^{25} 1,5730; d_4^{25} 1,0782. Диметиланилин (ДМА) использовали свежеперегнанный с т. кип. 192,5–193,5°; d_4^{20} 0,9555. Растворители очищали по описанным в литературе методикам [5].

Полимеризацию ВБХ с ДМА в массе изучали гравиметрическим методом, а в присутствии бензола – дилатометрическим. Реакционную смесь предварительно освобождали от газа в вакууме 10^{-3} torr и помещали в термостат с заданной температурой. Полученные продукты обрабатывали диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при комнатной температуре. ИК-спектры полимеров снимали на спектрофотометре UR-20 с использованием образцов полимера в виде таблеток с КBr (3 мг полимера на 500 мг КBr). Приведенную вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде при 25°.

Схема реакции полимеризации, протекающей при взаимодействии равномольных количеств ВБХ с ДМА, может быть представлена следующим образом:



При этом образуется полимер, содержащий четвертичную диметилфениламмониевую группу в каждом элементарном звене. Последнее было доказано потенциометрическим титрованием водных растворов полимеров на хлор-ионы (таблица) и ИК-спектроскопическим исследованием получен-

Влияние температуры и природы растворителя на приведенную вязкость полимеров (конверсия 20–22%)

T, °C	Растворитель	Содержание в полимере Cl, %	$\eta_{\text{пр}}^{\circ}$ (1%-ного водного раствора), дL/g	T, °C	Растворитель	Содержание в полимере Cl, %	$\eta_{\text{пр}}^{\circ}$ (1%-ного водного раствора), дL/g
30	Бензол	9,45	0,29	40	Диоксан	9,23	0,20
40	»	9,51	0,16	40	В отсутствие растворителя	9,58	0,40
50	»	9,50	0,14	40	Вода	9,23	0,66

ных полимеров (рис. 1). На рис. 1, а для сравнения представлен ИК-спектр поливинилбензилхлорида. В спектре поливинилбензилдиметилфениламмонийхлорида (рис. 1, б) полоса поглощения в области 1270 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям C—Cl связи в группе CH_2Cl поливинилбензилхлорида, полностью отсутствует.

Исследования влияния концентрации ДМА на выход полимера при постоянной концентрации ВБХ (3,52 моль/л) показали, что максимальный

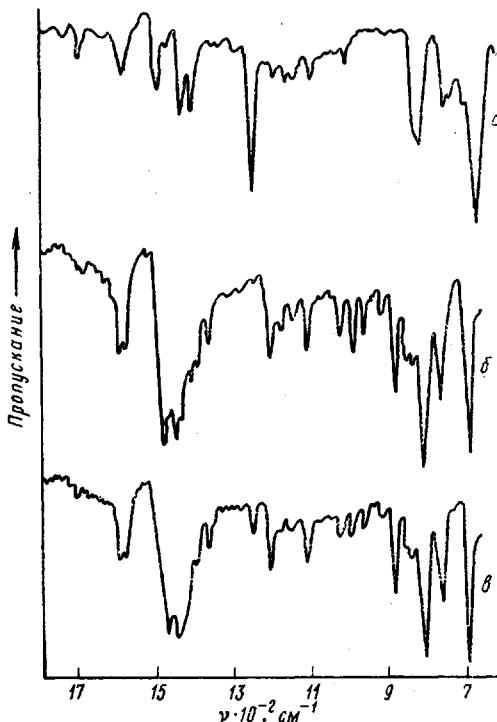


Рис. 1. ИК-спектры: а – поливинилбензилхлорид, б – поливинилбензилдиметилфениламмонийхлорид; в – полимер, полученный при мольном соотношении винилбензилхлорид : диметиламилини 3 : 1

Рис. 2. Зависимость конверсии от концентрации ДМА (1) и ВБХ (2). Продолжительность полимеризации 4 часа, 40°

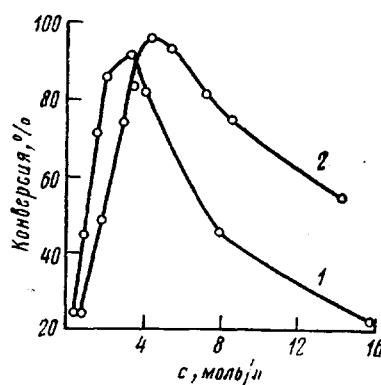


Рис. 1

Рис. 2

выход полимера соответствует эквимольному соотношению ВБХ и ДМА (рис. 2). При избытке ВБХ (при постоянной концентрации ДМА, равной 3,52 моль/л) наибольший выход полимера соответствует мольному соотношению ВБХ : ДМА = 1,1 : 1. Это свидетельствует о том, что наряду с самопроизвольной полимеризацией ВБХ с ДМА протекает, по-видимому, и частичная сополимеризация ВБХ с мономерной солью винилбензилдиметилфениламмоний хлорида; это подтверждает ИК-спектр полимера, полученного при избытке ВБХ (рис. 1, в): полоса поглощения в области 1270 см^{-1} полностью не исчезает.

При переходе от малополярного растворителя к растворителям с относительно высокой диэлектрической постоянной скорость полимеризации увеличивается, что обусловлено, по-видимому, частичной диссоциацией четвертичной мономерной соли в среде полярного растворителя, который способствует ускорению самопроизвольной полимеризации (рис. 3, а).

С увеличением температуры скорость полимеризации ВБХ с ДМА в среде бензола увеличивается (рис. 3, б). Энергия активации, определенная из температурных зависимостей скорости полимеризации, равна 11,2 ккал/моль.

Полученный полимер хорошо растворим в воде, в спирте, в растворах минеральных кислот и щелочей. В таблице показано влияние температуры и полярности среды на приведенную вязкость полимеров; как видно, с увеличением температуры приведенная вязкость уменьшается, а с увеличением полярности среды — увеличивается.

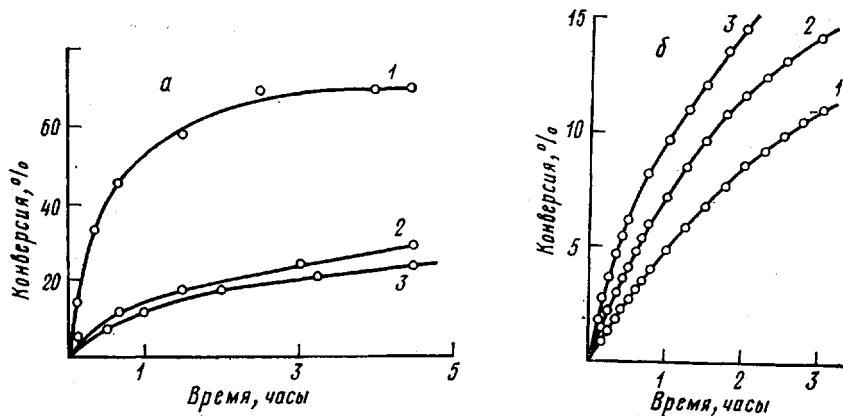


Рис. 3. Зависимость конверсии от продолжительности полимеризации: а – при 40° в среде воды (1), диоксана (2) и бензола (3); б – в среде бензола при 30 (1), 40 (2) и 50° (3)

Таким образом, при взаимодействии ВЕХ с ДМА в массе и в присутствии растворителей протекает процесс самопроизвольной полимеризации и образуется водорастворимый полимер, содержащий четвертичные аммониевые группы.

Ташкентский политехнический
институт им. А. Р. Беруни

Поступила в редакцию
24 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. G. D. Jones, Industr. Engng Chem., 44, 2188, 1952.
2. X. Рахматуллаев, А. Т. Джалилов, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., B17, 156, 1975.
3. А. Т. Джалилов, К. М. Муминов, М. А. Аскаров, Высокомолек. соед., A18, 1609, 1976.
4. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, К. М. Муминов, X. Рахматуллаев, С. М. Хашимова, Сб. Синтез новых мономеров, ФАН УзССР, 1973, стр. 125.
5. А. Вайсбергер, Э. Проккауэр, Дж. Риддик, Э. Типс. Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.

УДК 541(126+64)

ВЛИЯНИЕ ФОСФОРА НА ВЫГОРАНИЕ ПММА

Туманов В. В., Халтуринский Н. А., Берлин А. А.

К большинству применяемых в настоящее время полимерных материалов предъявляются требования огнестойкости. Чтобы удовлетворить этим требованиям, в состав полимерных композиций тем или иным способом вводят ингибиторы горения. Эффективность действия ингибиторов, как правило, оценивается по существующим стандартным методикам [1]. Наиболее распространенным методом оценки горючести полимерных материалов в лабораториях в настоящее время является метод кислородного индекса, предложенный в 1965 г. Фенимором и Мартином [2]. Различными методами, и в том числе методом кислородного индекса, показано, что одним из наиболее эффективных ингибиторов горения является фосфор и его соединения [3].