

13. T. Masuda, K. Kitagawa, T. Inoue, Sh. Onogi, Macromolecules, 3, 116, 1970.
14. N. Nemoto, Polymer J., 1, 405, 1970.
15. W. F. Busse, R. Longworth, J. Polymer Sci., 58, 49, 1962.
16. R. D. Andrews, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 7, 221, 1951.
17. R. S. Porter, J. E. Johnston, J. Polymer Sci., 50, 379, 1961.
18. R. A. Mendelson, W. A. Bowles, F. L. Finger, J. Polymer Sci., 8, A-2, 105, 1970.
19. R. A. Mendelson, W. A. Bowles, F. L. Finger, J. Polymer Sci., 8, A-2, 127, 1970.
20. L. H. Tung, J. Polymer Sci., 46, 409, 1960.
21. Д. Химмельблай, Прикладное нелинейное программирование, «Мир», 1975.
22. Д. Химмельблай, Анализ процессов статистическими методами, «Мир», 1975.
23. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977, стр. 195.
24. T. Kataoka, S. Ueda, J. Polymer Sci., 5, A-1, 307, 1967.
25. T. Fox, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1057, 1940.

УДК 541.64:547.233

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВИНИЛБЕНЗИЛХЛОРИДА С ТРИМЕТИЛАМИНОМ

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

Как известно, катионные полимеры главным образом синтезируют хлорметилированием и последующим аминированием полистирола и его производных. Однако при этом методе достижение достаточно высоких степеней превращения и получение катионных полимеров большой молекулярной массы представляет собой сложную задачу из-за протекания побочных процессов, преимущественно на стадии хлорметилирования [1].

В работах [2, 3] было показано, что при взаимодействии винилбензилгалогенидов с третичными аминами протекает самопроизвольная полимеризация с образованием растворимых катионных полимеров с регулярным расположением аммониевых групп и с высокой молекулярной массой.

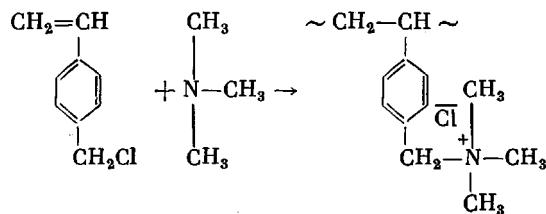
В данной работе приводятся результаты исследования самопроизвольной полимеризации, протекающей при взаимодействии винилбензилхлорида (ВБХ) с trimетиламином (TMA), и некоторые физико-химические свойства полученных полимеров.

ВБХ синтезировали по описанной методике [4]. Соотношение *n*- и *o*-изомеров по данным хроматографического анализа, составляло 2:1, т. кип. 61–65°/1 tor, n_D^{25} 1,5730; d_4^{25} 1,0782.

TMA использовали в виде 6%-ного раствора в диоксане.

Реакцию самопроизвольной полимеризации осуществляли в массе и в растворе при мольном соотношении ВБХ:TMA=1:1. Полученные продукты обрабатывали гексаном и сушили в вакууме при комнатной температуре. Содержание хлор-иона определяли потенциометрическим титрованием 1%-ных водных растворов полимеров 0,1 н. AgNO₃. Приведенную вязкость полимеров определяли в вискозиметре Уббелоде при 25°. ИК-спектры полимеров снимали на спектрофотометре UR-20 с использованием образцов полимера в виде таблеток с КBr (3 мг полимера на 500 мг КBr), а УФ-спектры – на спектрофотометре СФ-16.

При взаимодействии ВБХ с TMA при 0° и выше протекает самопроизвольная полимеризация, схему реакции которой можно представить следующим образом:



При этом образуется полимер, содержащий четвертичные аммониевые группы, что было доказано потенциометрическим титрованием водных растворов полимеров на хлор-ионы, которые при мольном соотношении ВБХ : ТМА = 1 : 1 близки к теоретическому содержанию (16,8%). Индивидуальность полученного полимера подтверждена также снятием его УФ-спектров, где в области 250 нм имеется полоса поглощения, характерная для четвертичных аммониевых групп.

В ИК-спектре полученного полимера при эквимольном соотношении исходных продуктов полоса поглощения в области 1270 см⁻¹, относящаяся

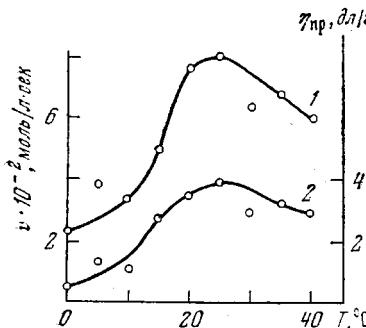


Рис. 1

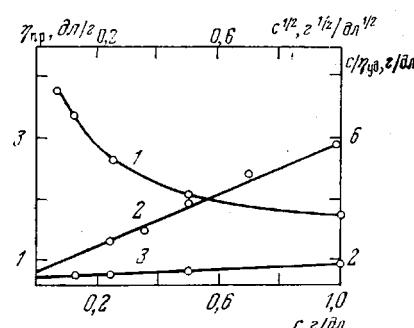


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости полимеризации ВБХ с ТМА (1) и приведенной вязкости полимера (2) от температуры полимеризации; [ВБХ] : [ТМА] = 1 моль/л

Рис. 2. Зависимости вязкости от концентрации полимера в водном растворе: 1 — $\eta_{\text{пр}}$ от c ; 2 — $(\eta_{\text{уд}}/c)^{-1}$ от $c^{0.5}$; 3 — $\eta_{\text{пр}}$ от c в 0,1 н. KCl

к валентным колебаниям связи С—Cl, полностью исчезает. Это свидетельствует о полной кватернизации ТМА с ВБХ, сопровождающейся самопроизвольной полимеризацией.

В ИК-спектре полимера, полученного при избытке ВБХ, наблюдается неполное исчезновение характерной полосы связи С—Cl. Это позволяет предположить, что наряду с самопроизвольной полимеризацией ВБХ с ТМА протекает, по-видимому, и частичная сополимеризация ВБХ с мономерной солью винилбензилtrimетиламмонийхлорида. Расхождения в содержании хлор-ионов, определенных потенциометрическим титрованием

**Условия полимеризации и некоторые физико-химические свойства полимеров, полученных на основе ВБХ с ТМА
(T=0°, время 2 часа)**

Среда	Мольное соотношение ВБХ : ТМА	Выход полимера, %	Содержание хлор-иона, %	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{дл}/\text{г}$ (в 0,1 н. KCl)	Обменная емкость, мг-экв/г
В массе	1 : 1	24,8	16,31	0,7	4,5
В спирте	1 : 1	26,32	16,43	1,2	4,63
В диоксане	1 : 1	90,48	16,8	0,8	4,74
"	1 : 2	43,0	16,4	0,5	4,62
"	2 : 1	48,1	13,8	0,6	3,9

(13,8%) по сравнению с вычисленным (16,8%), также подтверждает вышеуказанное предположение.

Исследование самопроизвольной полимеризации ВБХ с ТМА в присутствии диоксана проводили гравиметрическим методом при различных температурах. Как видно из рис. 1, с повышением температуры от 0 до 25° скорость полимеризации увеличивается, а при последующем повышении температуры — уменьшается. Симметрично изменяется и приведенная вязкость полимера (конверсия полимера для изучения вязкости колебалась

в пределах 20–22%). Такая необычная температурная зависимость скорости полимеризации и молекулярной массы объясняется, по-видимому, образованием ассоциатов молекул мономера в реакционной системе [5], которые с повышением температуры разрушаются.

При полимеризации ВБХ с ТМА в различных растворителях и в массе образуются катионные водорастворимые полиэлектролиты с большой емкостью и вязкостью (таблица).

Для водного раствора исследуемого полимера характерно резкое возрастание η_{sp}/c при разбавлении (рис. 2, кривая 1). Зависимость приведенной вязкости водных растворов от концентрации описывается эмпирическим уравнением Фуосса и Штрауса [6] (кривая 2). Изучение поведения водных растворов синтезированных полимеров в присутствии сильного электролита 0,1 н. KCl показывает, что зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера имеет обычный линейный характер (кривая 3).

Таким образом показано, что самопроизвольной полимеризацией, проходящей при взаимодействии ВБХ с ТМА, могут быть синтезированы катионные полимеры, обладающие высокой молекулярной массой и регулярным расположением ионогенных групп.

Ташкентский политехнический
институт им. А. Р. Беруни

Поступила в редакцию
19 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. G. D. Jones, Industr. and Engng Chem., 44, 2688, 1932.
2. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, К. М. Муминов, Высокомолек. соед., Б15, 592, 1973.
3. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, К. М. Муминов, Авт. свид. 385975, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 26.
4. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, К. М. Муминов, Х. Рахматуллаев, С. М. Хашимова, Сб. Синтез новых мономеров, Ташкент, 1973, стр. 125.
5. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 198, 1350, 1966.
6. R. M. Fuoss, V. P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.

УДК 541.64:547.258.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА ТРИЭТАНОЛАМИНОТИТАНАТОМ

Бокало Г. А., Омельченко С. И., Запущная К. В.

В последние годы все большее внимание уделяется разработке методов ускорения процесса отверждения эпоксидных олигомеров введением активаторов (катализаторов). Это открывает пути повышения производительности и эффективности технологии формирования эпоксидных пластиков, получения последних при умеренных и низких температурах, а в некоторых случаях и изменения их свойств [1–3].

Настоящая работа посвящена исследованию возможности активирования процесса отверждения эпоксидных олигомеров триэтаноламинотитанатом (ТАТ) введением активаторов различной природы: неорганических солей, спиртов, эминов и других соединений. ТАТ как отвердитель нашел практическое применение благодаря повышенной термостойкости, хими-