

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XXIV

1982

№ 12

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.551

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛБЕНЗИЛБРОМИДА В ПРИСУТСТВИИ ДИМЕТИЛАНИЛИНА

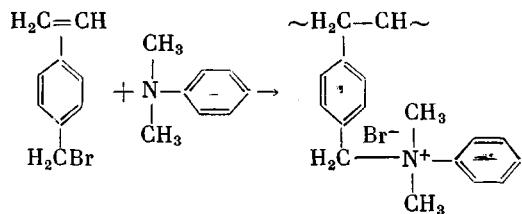
*Сафаев У. А., Рахматуллаев Х., Джалилов А. Т.,  
Аскаров М. А.*

Ранее было установлено, что при взаимодействии винилбензилгалогенидов с третичными аминами при невысоких температурах протекает процесс самопроизвольной полимеризации [1–3]. В настоящей работе приведены результаты исследования полимеризации винилбензилбромида (ВББ) в присутствии диметиланилина (ДМА).

ВББ синтезировали по методике работы [4]. Т. кип. 355–356 К/7,5 кПа  $n_D^{20}$  1,5932;  $d_4^{20}$  1,1346 г/см<sup>3</sup>. ДМА использовали свежеперегнанный с т. кип. 465,5–466,5 К,  $d_4^{20}$  0,9555 г/см<sup>3</sup>. Растворители очищали по методикам работы [5].

Полимеризацию ВББ с ДМА в массе изучали гравиметрическим методом, а в среде растворителей – дилатометрическим. Реакционную смесь предварительно дегазировали при разряжении  $7,5 \cdot 10^{-3}$  кПа и помещали в термостат с заданной температурой. Полученные продукты обрабатывали гексаном и сушили в вакууме при комнатной температуре. ИК-спектры полимеров снимали на спектрофотометре UR-20 с использованием образцов полимера в виде таблеток с КBr ( $3 \cdot 10^{-6}$  кг полимера на  $3 \cdot 10^{-4}$  кг КBr). Приведенную вязкость определяли в вискозиметре Уббелеоде при 298 К.

Общая схема полимеризации, протекающей при взаимодействии эквимольных количеств ВББ с ДМА, может быть представлена следующим образом:



При этом образуется продукт, содержащий четвертичную диметилфениламмониевую группу в каждом элементарном звене, что доказано потенциометрическим титрованием водных растворов полимеров на бром-ионы, которые при равномольном соотношении ВББ : ДМА близки к теоретическому содержанию (25,16 %) (таблица).

Для сравнения изучены ИК-спектры, поливинилбензилбромида и поливинилбензилдиметилфениламмонийбромида. Полоса поглощения в области 1225 см<sup>-1</sup>, относящаяся к валентным колебаниям С–Br-связи в группе —CH<sub>2</sub>Br поливинилбензилбромида, полностью отсутствует в

**Влияние температуры и природы растворителя на  $\eta_{\text{пр}}$   
поливинилбензилдиметилфениламмонийбромида  
(Конверсия 25%)**

T, K	Среда	Br, %	$\eta_{\text{пр}}$ (1%-ного водного раствора), дL/g	Обменная емкость, мг-экв/г
303	Этанол	24,65	0,19	2,81
313	»	24,95	0,16	3,01
323	»	24,30	0,11	2,80
313	Диоксан	25,10	0,20	3,05
313	Бензол	24,90	0,25	2,95
313	В массе	24,80	0,30	2,90

спектре поливинилбензилдиметилфениламмонийбромида (рис. 1). Это свидетельствует о полной кватернизации ДМА с ВББ, сопровождающейся самопроизвольной полимеризацией. Исследование влияния концентрации ДМА на выход полимера при постоянной концентрации ВББ показало,

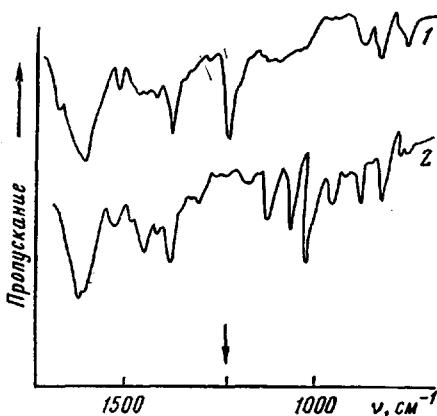
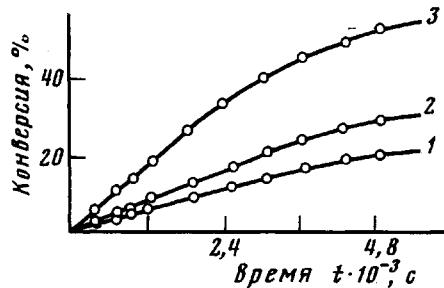
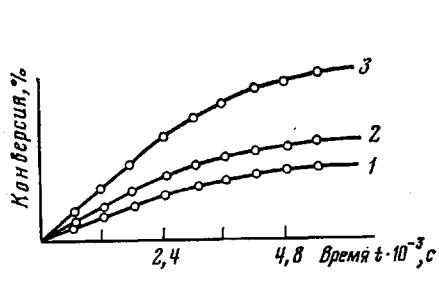


Рис. 1

Рис. 2. Влияние природы среды на скорость полимеризации: в бензоле (1), в диоксане (2), в спирте (3)

Рис. 3. Влияние температуры на скорость полимеризации: 1 – 30, 2 – 40, 3 – 50°



что максимальный выход полимера соответствует эквимольному соотношению ВББ : ДМА.

Установлено, что с увеличением полярности растворителя скорость полимеризации увеличивается, а приведенная вязкость 1%-ных водных растворов полимеров уменьшается (таблица). Это обусловлено тем, что в среде полярного растворителя происходит частичная диссоциация мономерной соли и усиливается поляризация двойной связи мономера, что способствует ускорению самопроизвольной полимеризации (рис. 2).

Самопроизвольную полимеризацию ВББ с ДМА в присутствии спирта исследовали при различных температурах и соотношениях. Как видно из

рис. 3, с повышением температуры скорость полимеризации увеличивается. Энергия активации, определенная из температурных зависимостей скорости полимеризации, равна 38,2 кДж/моль.

Установлено, что порядок реакции по каждому из компонентов оказался равным единице; уравнение общей скорости самопроизвольной полимеризации ВББ в присутствии ДМА представить можно в следующем виде:  $v = k[\text{ВББ}][\text{ДМА}]$ .

Таким образом, при взаимодействии ВББ с ДМА протекает процесс самопроизвольной полимеризации, продуктом которого является водорастворимый полимер, содержащий четвертичные аммониевые группы, обладающие значительной обменной емкостью (таблица).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рахматуллаев Х., Джалилов А. Т., Аскаров М. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 11, с. 156.
2. Рахматуллаев Х., Чулпанов К., Джалилов А. Т., Аскаров М. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 11, с. 873.
3. Аскаров М. А., Джалилов А. Т., Муминов К. М. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 592.
4. Аскаров М. А., Джалилов А. Т., Бабаханов Г. А., Муминов К. М., Рахматуллаев Х., Хашимова С. М. В сб.: Синтез новых мономеров. Ташкент: Фан, 1973, с. 125.
5. Вайсбергер А., Проскаузэр Э., Риддик Дж., Турс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

Ташкентский политехнический институт  
им. Абу Райхана Беруни

Поступила в редакцию  
6.I.1981

УДК 541.64:539.199

#### РАЗРЫВ МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ В ЦЕПОЧКЕ АТОМОВ, ИМЕЮЩИХ ДВЕ СТЕПЕНИ СВОБОДЫ

*Мелькер А. И., Михайллин А. И., Атрошенко Ю. К.*

Элементарным актом разрушения ориентированного полимера является разрыв межатомной связи в напряженной макромолекуле [1]. Разрыв связи изучали в квазистатическом приближении [2–4], методами динамики решетки [5, 6] и молекулярной динамики [7–13] главным образом с целью определения энергии активации [3–8]. Исследование механизма разрыва было начато лишь в последние годы и ведется в основном методом молекулярной динамики [10–13].

В работах [10–12] было обнаружено, что разрыву межатомной связи предшествует локализация кинетической энергии в области будущего разрыва. Дальнейшие исследования показали, что непосредственно перед разрывом в этой области образуется группа растянутых связей с деформацией, превышающей среднюю деформацию цепочки, и наблюдается коррелированное движение атомов. Возникающее локальное состояние цепочки было названо разрывной флюктуацией.

Коррелированное движение атомов в области разрыва приводит к тому, что разываемая связь удлиняется без сопротивления со стороны ближайших соседних связей. Такое поведение напряженной цепочки типично для разрывов в условиях термодинамического равновесия и отличается от случая, когда флюктуация энергии искусственно задается атомам разываемой связи [9]. В большинстве работ [2–4, 6, 8–14] динамику разрыва межатомной связи изучали в рамках простейшей модели полимерной цепи – одномерной ангармонической цепочки атомов, в которой допуска-