

ван единным параметром  $f$  (если одна часть сегментов ориентирована преимущественно перпендикулярно, а другая — параллельно). Формально построенную зависимость  $f=f(\theta)$  в этой области обычно используют [2—7] для качественных суждений (по виду этой кривой) о характере процессов, сопровождающих перестройку структуры образца при растяжении.

Из рисунка также видно, что в интервале углов  $35,3\text{--}54,7^\circ$  функция  $f$  положительна даже при применении коэффициента  $K_{\parallel}$ . Это тот интервал углов, для которого при повороте вектора момента перехода на  $90^\circ$  инверсия дихроизма не наблюдается. Неопределенность в точке  $\theta=54,7^\circ$  является следствием того, что для такой величины угла дихроизм изменить нельзя, и для величины  $f$  должны бы получиться нулевые значения при любой степени растяжения; в действительности же, поскольку угол  $\theta'$  отличен от  $54,7^\circ$ , получаются значения  $f$ , отличные от нуля. В точке  $f=35,3^\circ f_{\max}=0$ , так как при повороте на  $90^\circ$  вектор момента перехода оказывается под углом  $54,7^\circ$  к оси вытяжки. Поэтому до тех пор пока растяжение образца сопровождается лишь преимущественной перпендикулярной по отношению к направлению растяжения ориентацией жестких сегментов, дихроизм отсутствует и  $f$  остается равным нулю.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Новейшие методы исследования полимеров / Под ред. Ки Б. М.: Мир, 1966, с. 82.
2. Estes G. M., Seymour R. W., Cooper S. L. Macromolecules, 1971, v. 4, № 4, p. 452.
3. Seymour R. W., Allegrezza A. E., Cooper S. L. Macromolecules, 1973, v. 6, № 6, p. 896.
4. Allegrezza A. E., Seymour R. W., Ng H. N., Cooper S. L. Polymer, 1974, v. 15, № 7, p. 433.
5. Seymour R. W., Estes G. M., Cooper S. L. Rec. Advances Polymer Blends, Graft and Blocks, 1974, v. 4, p. 225.
6. Козлова Т. В., Жарков В. В. В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1976, с. 51.
7. Ватулов В. Н., Лаптев С. В., Кузьмина В. А., Керча Ю. Ю. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 663.
8. Fraser R. D. B. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 9, p. 1511.
9. Fraser R. D. B. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, № 6, p. 1113.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
3.III.1981

УДК 541(64+183.12)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП АНИОННОВ В Cl-ФОРМЕ

*Аскаров М. А. Джалилов А. Т., Хашимова С. М.*

Синтезу, исследованию и применению анионитов уделяют огромное внимание вследствие широкого применения их в различных отраслях народного хозяйства. Их используют для деминерализации воды [1], для получения особо чистых химических веществ [2], в качестве катализаторов органических реакций [3] и т. д. Широкий диапазон использования предъявляет жесткие требования к анионитам, такие как выдерживание длительного воздействия высокой температуры, стойкость к кислотам и щелочам, радиационная устойчивость. Под действием температуры и различных агентов происходят химические превращения функциональных групп анионитов; исследованиям этих превращений удалено недостаточное внимание. Вместе с тем изучение продуктов разложения анионитов в различных средах, определение характера и механизма протекающих процессов является весьма актуальным.

Изучение механизма разложения анионитов в водной и других средах позволяет предусмотреть меры по замедлению процесса деструкции, из которых наиболее эффективным представляется введение в макромолекулярную структуру анионитов мономерных звеньев, содержащих группы, способные замедлить процесс деструкции анионитов.

В настоящей работе изложены результаты исследования химических превращений функциональных групп анионитов на основе сополимеров винилбензилхлорида с дивинилбензолом или дизопропенилбензолом в Cl-форме.

Винилбензилхлорид (ВБХ), синтезированный по методике работы [4], имел следующие характеристики: т. кип. 72–73°/400 Па,  $n_D^{25}$  1,5760,  $d_4^{20}$  1,08. Дивинилбензол (ДВБ) очищали обработкой технического ДВБ медно-аммиачным комплексом [5] и получали со следующими характеристиками:  $d_4^{20}$  0,913,  $n_D^{25}$  1,5710; т. кип. 53–54°/400 Па. м-Дизопропенилбензол (ДИПБ) перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 72–73°/400 Па,  $n_D^{25}$  1,5530,  $d_4^{20}$  0,917.

Сополимеризацию проводили суспензионным методом в 1%-ном солевом растворе крахмала в случае сополимеризации ВБХ с ДВБ и в среде 0,2%-ного раствора поливинилового спирта в случае сополимеризации ВБХ с ДИПБ. Инициатором служила перекись бензоила (2% от веса мономеров). Реакцию проводили в интервале температур 70–80° в течение 10 ч. Полученные гранулы сополимеров экстрагировали бензолом в аппарате Сокслетта для удаления растворимых продуктов.

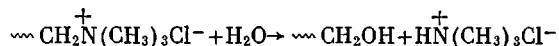
Для получения анионитов сополимеры ВБХ с ДВБ аминировали различными аминирующими агентами: триэтиламином, trimetilaminom, пиридином и хинолином.

После предварительного набухания в ДМФ некоторые синтезированные сополимеры обрабатывали раствором натриевой соли 2-меркаптобензотиазола в ДМФ в течение 10 ч при 40°. Полученный продукт обрабатывали несколько раз ДМФ для удаления непрореагировавшей натриевой соли 2-меркаптобензотиазола. Затем стабилизованные сополимеры аминировали трехмольным избытком trimetilамина и переворачивали в Cl-форму.

Термостойкость анионитов определяли по данным динамического ТГА. Степень разложения аминогрупп анионитов находили по содержанию Cl-ионов в растворе при нагревании в различных средах.

Как известно, сильноосновные аниониты обладают большой скоростью разложения аминогрупп, которая зависит в большей степени от формы анионита. Исследования показали, что Cl-форма анионита обладает высокой хемо- и термостойкостью по сравнению с OH- формой [6]. Кроме того, на процесс деструкции большое влияние оказывает среда, в которой аниониты подвергаются воздействию высоких температур. При нагревании как Cl-, так и OH-формы анионитов в водной и спиртовой средах при 180–200° скорость деструкции анионитов в спиртовой среде больше, чем в водной [7].

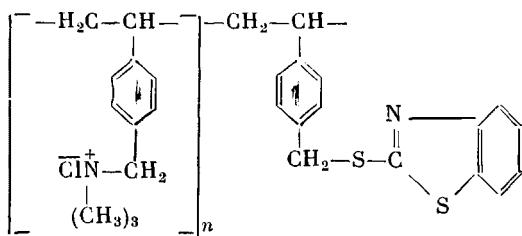
С целью изучения термической устойчивости и химизма протекающих при разложении анионитов процессов нами проведены исследования превращений функциональных групп анионитов на основе сополимеров ВБХ с ДВБ или ДИПБ в Cl-форме. Степень разложения аминогрупп анионитов при нагревании в водной среде определяли по содержанию Cl-ионов в растворе



Как видно из рис. 1, сильноосновные аниониты обладают большей скоростью разложения аминогрупп по сравнению со слабоосновными. Это связано с легкостью отщепления функциональных аминогрупп в сильноосновных анионитах.

Наиболее эффективной мерой по замедлению процесса деструкции является введение в макромолекулярную структуру анионитов мономерных звеньев, содержащих группы, способные стабилизировать анионит [8].

Нами проведена обработка сополимеров ВБХ с ДВБ или ДИПБ натриевой солью 2-меркаптобензотиазола; последующим аминированием trimetilaminом получены анионообменные смолы. Аниониты содержат 2% стабилизатора и имеют следующую структуру:



Кинетические кривые накопления Cl-ионов в водных вытяжках после нагревания анионитов, синтезированных на основе сополимеров ВБХ с ДВБ или ДИПБ, представленные на рис. 2, свидетельствуют о большой

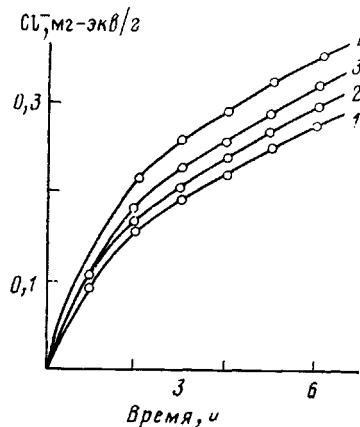


Рис. 1

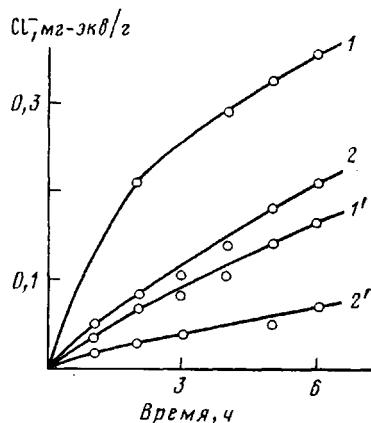


Рис. 2

Рис. 1. Изменение содержания Cl-ионов в продуктах разложения анионита на основе сополимера ВБХ с ДВБ при нагревании в воде. Аминирующий агент: 1 – триэтиламин, 2 – пиридин, 3 – хинолин, 4 – триметиламин

Рис. 2. Изменение содержания Cl-ионов в продуктах разложения нестабилизированных (1, 2) и стабилизированных (1', 2') анионитов в процессе нагревания их в воде. Аминированные триметиламином аниониты на основе сополимера ВБХ с ДВБ (1) и сополимера ВБХ с ДИПБ (2)

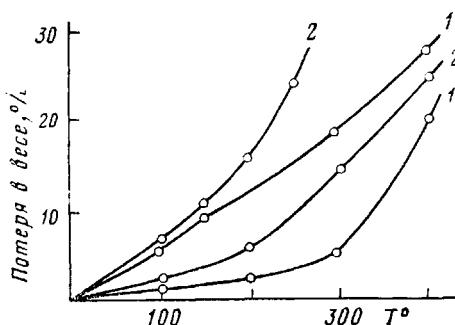


Рис. 3. Кривые ТГА нестабилизированных (1, 2) и стабилизированных (1', 2'). Аминированные триметиламином аниониты на основе сополимера ВБХ с ДВБ (1) и сополимера ВБХ с ДИПБ (2)

термостойкости стабилизированных натриевой солью 2-меркаптобензотиазола анионитов.

Кривые ТГА полученных анионитов (рис. 3) показывают, что в случае нестабилизированного анионита на основе сополимера ВБХ с ДВБ наблюдаящаяся потеря в весе при 150° составляет 10%, в то время как в стабилизированном анионите деструкция начинается при 300° и потеря в весе составляет лишь 4,5%.

Таким образом, обработкой натриевой соли 2-меркаптобензотиазола сополимеров ВБХ с ДВБ или ДИПБ и дальнейшим аминированием получены стабилизированные аниониты, обладающие повышенной термостойкостью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гребенюк В. Д., Мазо А. А. Обессоливание воды ионитами. М.: Химия, 1980. 256 с.
2. Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. М.: Наука, 1969. 336 с.
3. Полянский Н. Г. Успехи химии, 1962, т. 31, вып. 9, с. 1046.
4. Аскаров М. А., Джалилов А. Т., Бабаханов Г., Набиев М. Узб. хим. ж., 1971, № 4, с. 61.
5. Лейкин Ю. А., Даванков А. Б., Кривова Т. И. Труды Московского химико-технологического института. М., 1963, вып. 42, с. 39.
6. Петрова Н. И., Погалова М. А. В кн.: Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука, 1968, с. 120.
7. Тулупов П. Е., Гребень В. П. В кн.: Ионный обмен и иониты. Л.: Наука, 1970, с. 83.
8. Джалилов А. Т., Хашимова С. М., Аскаров М. А. А.с. 675056 (СССР).—Опубл. в Б.И., 1979, № 26.

Ташкентский политехнический институт  
им. Абу Райхана Беруни

Поступила в редакцию  
6.III.1981

УДК 541.64:539.199

#### ПОВЕДЕНИЕ ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В ДЕФОРМИРОВАННОМ КРИСТАЛЛИТЕ

*Полианичик Е. В.*

Поведение линейной полимерной цепи в периодическом потенциале взаимодействия с соседними цепями кристаллита описывается гамильтонианом

$$H = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{\kappa}{2} (u_i - u_{i-1})^2 + \sum_{i=1}^N \left[ m \frac{\dot{u}_i^2}{2} + V(ia + u_i) \right], \quad (1)$$

здесь  $m$  — масса сегмента цепи;  $\kappa$  — жесткость межатомной связи;  $u_i$  — смещение  $i$ -го сегмента из положения равновесия;  $a$  — равновесная длина связи;  $V(u_i)$  — потенциал межмолекулярного взаимодействия. При малых деформациях кристаллита период межмолекулярного взаимодействия  $b$  близок к собственному периоду цепи  $a = (1+\delta)b$ ;  $\delta \ll 1$ , и для описания стационарных решений уравнения (1) применима теория почти соизмеримых структур [1, 2]. Для уравнения (1) можно использовать непрерывное приближение [1]

$$H = \text{const} \int_0^L \left( \frac{1}{2} \dot{\phi}^2 + \frac{1}{2} (\varphi_x' - h)^2 + f(\phi) \right) dx \quad (2)$$

В уравнении (2) приняты следующие обозначения:

$$L = 2\pi N \sqrt{\frac{V_0}{\kappa b^2}}; \quad h = \sqrt{\frac{\kappa b^2}{V_0}} \delta; \quad V_0 = V_{\max} - V_{\min}$$