Данные рис. 1 и таблица показывают, что в соответствии с изложенным выше предположением звенья ВА, включенные в цепи ПВДХ, обнаруживают заметную ориентацию, которая тем больше, чем меньше содержание в сополимерных цепях звеньев ВА (сам полимер ВА ориентации не обнаруживает при прививочной полимеризации из газовой фазы). В то же время степень ориентации звеньев ВДХ в привитом сополимере существенно ниже, чем в чистом полимере. Аналогичное явление наблюдали и при сополимеризации ВДХ с МА.

С повышением содержания в привитых ПЭ-пленках сополимера степень ориентации как звеньев ВА, так и звеньев ВДХ быстро снижается (величина дихроизма возрастает), в то время как ориентация самого ПВДХ, привитого в тех же условиях, изменяется лишь незначительно (рис. 2), а полимер ВА вообще ориентации не обнаруживает при прививочной полимеризации на вытянутых ПЭ-пленках при проведении процесса из газовой фазы.

Аналогичные закономерности были обнаружены при прививочной сополимеризации ВДХ и с МА на вытянутых ПП-пленках и волокнах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Власов А. В., Глазунов П. Я., Михайлов Н. В., Рафиков С. Р., Токарева Л. Г., Цетлин Б. Л., Шаблыгин М. В.* Докл. АН СССР, 1962, т. 144, № 2, с. 382.
2. *Цетлин Б. Л.* Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 12, с. 2611.
3. *Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю.* В кн.: Радиационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 108.
4. *Власов А. В., Токарева Л. Г., Цванкин Д. Я., Цетлин Б. Л., Шаблыгин М. В.* Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 4, с. 857.
5. *Файзи Н. Х., Словохотова Н. А., Данилов Е. П., Куриленко А. И., Карпов В. Л.* Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 12, с. 877.
6. *Садыков Т. С., Шаблыгин М. В., Лившиц Р. М., Роговин З. А.* Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 10, с. 2035.
7. *Садыков Т. С., Лившиц Р. М., Роговин З. А., Муртазина И. О., Цванкин Д. Я.* Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 1, с. 89.
8. *Власов А. В., Михайлов Н. В., Токарева Л. Г., Рафиков С. Р., Цетлин Б. Л., Глазунов П. Я.* Хим. волокна, 1963, № 6, с. 24.
9. *Калиновский Е., Урбанчик Г. В.* Химические волокна (исследования и свойства). М.: Лег. индустрия, 1966, с. 123.

Центральный научно-исследовательский
институт хлопчатобумажной промышленности

Поступила в редакцию
4.IV.1986

УДК 541(64+127):547(538.141+315.3)

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ ТРОЙНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА *n*-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛА СО СТИРОЛОМ И БУТАДИЕНОМ

Алиев С. М., Байрамов М. Р., Азмамедов Н. Г., Джавадов М. А., Аллахвердиев И. К., Эйвазов Э. З.

Соолигомеры стирола с бутадиеном в последние годы применяются в производстве лаков и красок.

Однако покрытия, полученные на основе бутадиен-стирольных сополимеров, характеризуются сравнительно невысокой адгезией, атмосферостойкостью и отверждаются при высокой температуре [1, 2].

В целях устранения указанных недостатков бутадиен-стирольные олигомеры подвергают эпоксидации надкислотами [3—5].

Представляет интерес эпоксидирование бутадиен-стиральных соолигомеров в процессе их синтеза с помощью мономера-модификатора — глицидилового эфира *n*-изопропенилфенола (I).

Соединение I синтезировали по известному способу [6] конденсацией *n*-изопропенилфенола с α-эпихлоргидрином в среде этилового спирта в присутствии щелочи; $T_{кип}$=118–120°/0,8 мм рт. ст.; $T_{пл}$=45°; степень чистоты соединений составляла 99,8 (I), 99,4 (стирол) и 97% (бутадиен). Тройную сополимеризацию стирола, бутадиена и соединения I проводили в растворе этилбензола в запаянных стеклянных ампулах в присутствии технической гидроперекиси изопропилбензола при 120–180°.

С целью определения конверсии мономеров в условиях сополимеризации через определенные промежутки времени вынимали из термостата по одной ампуле, охлаждали жидким азотом, затем ампулу вскрывали и на вакуумной установке переконденсировали непрореагировавшую часть бутадиена, по разнице взятого и полученного количества бутадиена определяли конверсию последнего. Для определения конверсии стирола и соединения I содержимое ампулы осаждали в техническом этаноле и маточный раствор, состоящий из непрореагировавшей части стирола, мономера I и растворителя, подвергали хроматографическому анализу на хроматографе «Хром-4» (жидкая фаза — полиэтиленгликольадипинат 10%, нанесенный на сферохром; длина колонки 0,5 м; скорость подачи газоносителя — гелия 40 мл/мин; температурный режим колонки — программированный от 50 до 180°; скорость нагревания 14 град/мин. В качестве внутреннего стандарта использовали фенол.

Влияние температуры на процесс сополимеризации
(Время полимеризации 900 с)

Мономеры	Состав реакционной смеси, мол.%	Состав тройного сополимера, мол.%	T°	Выход сополимера, %
Стирол	57,90	62,40	120	10
Бутадиен	39,83	36,74		
Соединение I	2,27	0,86		
Стирол	57,90	62,43	140	12
Бутадиен	39,83	36,72		
Соединение I	2,27	0,85		
Стирол	57,90	62,45	160	16
Бутадиен	39,83	36,72		
Соединение I	2,27	0,83		
Стирол	57,90	62,44	180	21
Бутадиен	39,83	36,74		
Соединение I	2,27	0,82		

Состав исходной смеси варьировали в пределах 50–60 (стирол); 30,8–43,0 (бутадиен) и 1,5–14,2 мол.% (соединение I). При этом состав сополимера в зависимости от состава исходной смеси изменялся следующим образом: стирол 57,1–66,2; бутадиен 28,7–38,6 и соединение I 0,6–5,1 мол.%.

Кинетические закономерности реакции тройной сополимеризации стирола, бутадиена и мономера I были исследованы с применением известных уравнений для многокомпонентной системы [7, 8].

Изучено влияние времени проведения реакции на процесс тройной сополимеризации. Показано, что на начальных стадиях процесс протекает с постоянной скоростью и образуется сополимер постоянного состава, что дает основания для точного определения констант сополимеризации.

На основании уравнения многокомпонентной сополимеризации [8] с помощью ЭВМ «Минск-22» в исследуемом интервале соотношения исходной смеси и соответствующих сополимеров определены значения относительных активностей мономеров: r_{12}=1,2±0,4; r_{23}=2,9±0,9; r_{13}=3,6±1,2; r_{32}=0,40±0,15; r_{31}=0,3±0,1; r_{21}=0,8±0,3 (где r_1 — стирол, r_2 — бутадиен, r_3 — I)

Влияние температуры на сополимеризацию стирола, бутадиена и соединения I изучали в интервале температур 120–180° в растворе этил-

бензола при концентрации инициатора $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ кмоль/м^3. Установлено, что состав тройного сополимера в исследуемом интервале температур не зависит от температуры (таблица).

Зависимость скорости реакции от температуры подчиняется закону Аррениуса, причем эффективная энергия активации составляет 75± ±5 кДж/моль.

Определение порядка по инициатору ($n \approx 0{,}5$) свидетельствует о бимолекулярном характере гибели активных центров, что соответствует обычному механизму свободно-радикальной полимеризации, без существенной роли обрыва на первичных радикалах ($n < 0{,}5$) или значительного вклада мономолекулярного обрыва ($n \approx 1$).

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что соединение I можно использовать как мономер-модификатор в процессе синтеза дивинилстирольных сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Агаева М. А.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Баку: ИНХП АН АзССР, 1966. 193 с.
2. *Гусейнов В. Б.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Баку: ИНХП АН АзССР, 1974. 138 с.
3. *Горбунов В. Н., Рыдванова С. С., Залкинд Г. И.* Пласт. массы, 1964, № 8, с. 7.
4. *Гонсовская Т. Б., Полуэктов П. Т., Прохоров Г. А.* А. с. 204561 (СССР).– Опубл. в Б. И., 1967, № 10.
5. *Udipik I. J.* Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 10, p. 3301.
6. *Алиев С. М., Байрамов М. Р., Азмамедов Н. Г., Аллахвердиев И. К., Джавадов М. А., Ибрагимова М. Д.* А. с. 927796 (СССР).– Опубл. в Б. И., 1982, № 18.
7. *Хем Д.* Сополимеризация. М.: Химия, 1971. 215 с.
8. *A. Volovassori Ce Sartoin.* Red Institute Lonibarta Science Lettere. A, 1962, v. 96, p. 107.

Институт нефтехимических процессов
АН АзССР

Азербайджанский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
6.IV.1986

УДК 541.64 : 547.314

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-БРОМФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА НА СОЕДИНЕНИЯХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Тленкопачев М. А., Коршак Ю. В., Сегизова Н. Т., Бондаренко Г. Н., Нечитайло Н. А., Дзюбина М. А.

Многочисленные исследования посвящены изучению полимеризации производных ацетилена с целью синтеза полисопряженных полимеров [1–3]. В работах [4–6] изучена полимеризация фенилацетиленов с различными заместителями в ароматическом кольце и показано, что во всех случаях образуются низкомолекулярные порошки. Недавно было сообщено о полимеризации фенилацетилена с трифторметильным заместителем с образованием высокомолекулярного полисопряженного полимера [7].

Настоящая работа посвящена исследованию каталитической полимеризации 4-бромфенилацетилена и свойств полученных на его основе полимеров. Полимеризацию проводили при 20° в растворе в толуоле или бензоле на индивидуальных соединениях WCl_6, $MoCl_5$ и на комплексных катализаторах на основе соединений W и Nd. Выход синтезированных полимеров на W- и Mo-содержащих катализаторах составляет ~70–90%