

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

1964

№ 1

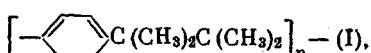
УДК 541.64

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

### О ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИМЕРА ПРИ РЕАКЦИИ *n*-ДИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА С ПЕРЕКИСЬЮ ТРЕТ.БУТИЛА

Глубокоуважаемый тов. редактор!

При исследовании поведения в реакции полирекомбинации хроматографически чистого *n*- и *m*-дизопропилбензола, из *n*-изомера (при расходе 1 моля перекиси на моль углеводорода и 200°) нами был получен высокомолекулярный аналог ранее описанного [1] поли-*n*-дизопропилбензола



имевшего мол. вес 10 000. Мол. вес полученного полимера  $4 \cdot 10^5$ — $5 \cdot 10^5$  (осмометрически в бензилбензоате), т. пл. 300°. Полимер, в отличие от ранее описанного, обладает кристаллической структурой (рис. 1 см. вклейку стр. 86). Данные ИК-спектроскопии и анализа отвечают структуре I. Принципиальной особенностью образования этого высокополимера является быстрый рост мол. веса по мере прибавления перекиси (рис. 2, а) — на несколько порядков больше, чем это следует для нецепного, полирекомбинационного процесса (рис. 2, б). Образование высокополимера ингибируется при добавке гидрохинона.

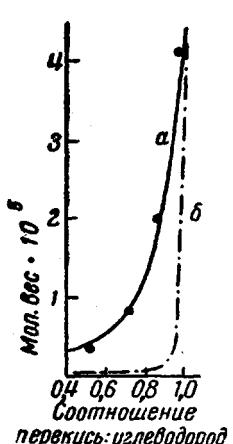
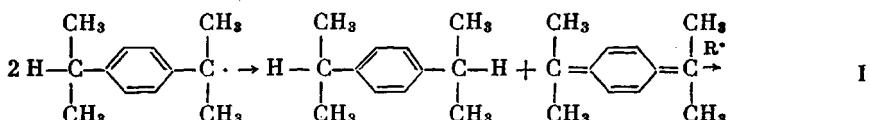


Рис. 2. Зависимость изменения мол. веса полимера от молярного соотношения перекись : углеводород:  
а — экспериментальная кривая, б — кривая, рассчитанная для нецепного процесса полирекомбинации [1].

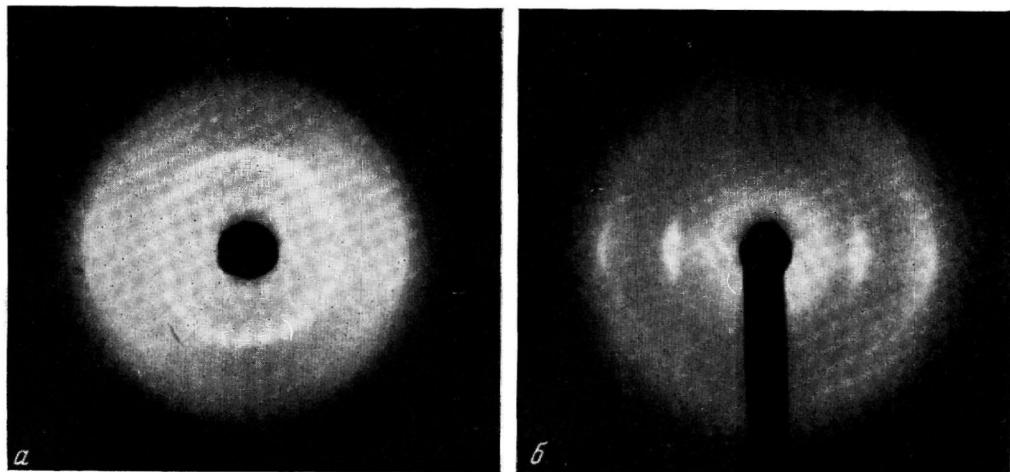
Мы полагаем, что полимер образуется в результате цепной полимеризации, в которой участвуют радикалы в хинойдной форме (тетраметилхинодиметан), возникающие при диспропорционировании монорадикалов:



В пользу участия хинойдной формы, энергетически более вероятной, чем бирадикал в триплетном состоянии [2, 3], говорит также тот факт, что *m*-изомер, радикал которого не может превратиться в хинойдную форму, при том же соотношении перекись : углеводород превращается лишь в олигомеры, а при расходе 1,7 моля перекиси — в полимер с мол. весом 10 000 (выход 90%). Таким образом, получение высокополимера из *n*-дизопропилбензола при действии перекиси трет.бутила может рассматриваться как цепной процесс, протекающий в жидкой фазе, в отличие от термического парофазного процесса синтеза полимеров по методу Шварца [4].

Углеводороды были любезно предоставлены из лаборатории НИИС М. С. Беленьким и В. В. Федоровой и подвергнуты нами дополнительной очистке вымораживанием

*К статье А. В. Айрапетяну и др. (с стр. 86)*



**Рис. 1.** Рентгенограмма волокон полиакрилонитрила:  
*a* — двухкратная вытяжка; *б*—двадцатикратная вытяжка

*К статье В. В. Коршака, С. Л. Сосина (с стр. 180)*



**Рис. 1.** Рентгенограмма полимера с мол. весом 400 000

и перегонкой. Чистота их подтверждена анализом на газо-жидкостном хроматографе с капиллярной колонкой (насадка-сквалан) В. Б. Бондаревым и С. В. Виттом, за что авторы выражают им глубокую благодарность.

Поступило в редакцию  
10 IX 1963

B. B. Korshak, S. L. Sosin

#### ЛИТЕРАТУРА

1. B. B. Коршак, С. Л. Сосин, М. П. Чистякова, Высокомолек. соед. 1, 936, 1959
2. C. A. Coulson, Disc. Faraday Soc., 2, 36, 1947.
3. J. R. Schaeffgen, J. Polymer Sci., 15, 203, 1955.
4. M. Szwarc, J. Polymer Sci., 6, 319, 1951.

#### PRODUCTION OF A HIGH MOLECULAR POLYMER BY REACTION OF *p*-DIISOPROPYLBENZENE WITH TRET.BUTYL PEROXIDE

V. V. Korshak, S. L. Sosin

#### Summary

It has been shown that chromatographically pure *p*-diisopropylbenzene reacts with tret.butyl peroxide at 200° to form a high molecular polymer (mol. w.  $4 \cdot 10^5$ — $5 \cdot 10^5$ ) of crystalline structure, apparently due to chain polymerization of the diradicals in the quinoid form. The *m*-isomer gives only the oligomer under the same conditions.