

влиянием органических производных магния и других металлов [4]; в последнем случае данные о молекулярном весе полимеров не приводятся.

Как нами установлено, высокомолекулярный полиакрилонитрил может быть получен под действием магнийорганических соединений при низкой температуре в углеводородной среде [5]. По сравнению с полимеризацией в ДМФА процесс протекает при этом с меньшей скоростью. Для возбуждения полимеризации были использованы различные эфирыты бутилмагнийхлорида, дибутилмагний и смешанный катализатор  $C_4H_9MgJ - (C_4H_9)_2Mg$ . Результаты типичных опытов приведены в таблице.

#### Полимеризация акрилонитрила под влиянием дибутилмагния

(Концентрация катализатора 0,01 моль/л, продолжительность реакции 10 мин.)

Растворитель	Концентрация мономера, моль/л	Температура полимеризации, °С	Конверсия, %	[η]	Мол. вес $M \cdot 10^{-3}$
Толуол	1,5	-75	37	2,85	280
ДМФА	1,0	-60	100	1,97	170

Вязкость полимеров измеряли в ДМФА при 30°, молекулярный вес рассчитывали по Клиленду и Стокмайеру [6]. Полимеры, образующиеся в указанных условиях, бесцветны, полностью растворимы в ДМФА и дают ИК-спектры, не имеющие существенных отличий от таковых для обычного полиакрилонитрила. Для полимера с молекулярным весом  $2,5 \cdot 10^6$  прочность в волокне превышает 40 разрывных км [5].

Поступило в редакцию  
5 IX 1964

*B. L. Ерусалимский, И. В. Кулевская*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Beaman, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3115, 1948.
2. С. Д. Савранская, М. А. Аскarov, Т. Х. Азизханов, Физика и химия природных и синтетических полимеров, Ташкент, 1962, вып. 1, стр. 183.
3. Япон. пат., 13445, 1961; Chem. Abstrs., **56**, 472, 1962.
4. Англ. пат. 934469, 1963; Organometallic Compounds, 1963, № 9.
5. Б. Л. Ерусалимский, И. В. Кулевская, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель. Авт. свид. 838936/23, 1963.
6. R. Cleland, W. Stockmayer, J. Polymer Sci., **17**, 473, 1955.

#### POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE IN THE PRESENCE OF ORGANOMAGNESIUM COMPOUNDS

*B. L. Erusalimskii, I. V. Kulevskaia*

#### Summary

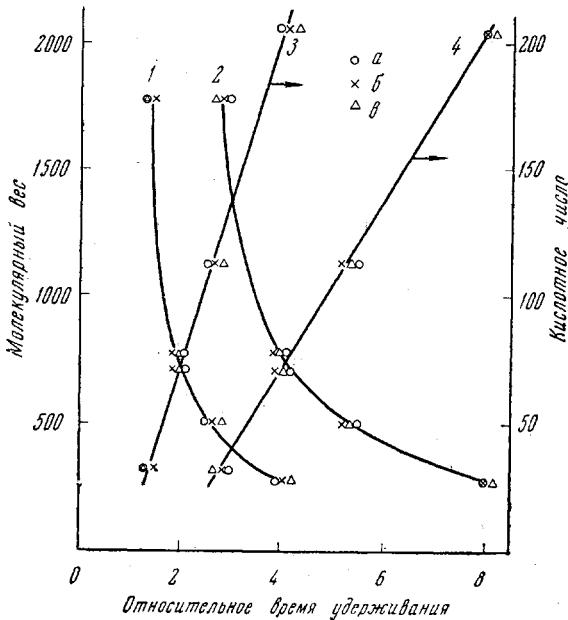
The polymerization of acrylonitrile in hydrocarbon and dimethylformamide solutions in the presence of various organomagnesium compounds is reported. Under comparable conditions the reaction is slower in the hydrocarbon medium and yields higher molecular polymers. For a monomer concentration of 1,5 mole/l and dibutylmagnesium 0,01 mole/l in toluene the molecular weight of the polymer formed at -75° is  $2,8 \cdot 10^6$ .

УДК 678.01:54

#### О НЕКОТОРЫХ НОВЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В настоящее время газовая хроматография широко применяется для изучения полимерных соединений по спектру продуктов контролируемого пиролиза [1—3]. Однако интерпретация результатов в этом косвенном методе не всегда может быть однозначной. По-видимому, в некоторых случаях для характеристики полимерных соединений более перспективным является применение метода хроматографических спектров стандартных соединений, в котором исследуемое вещество (полимер) является неподвижной жидкостью.

Если молекулы полимера содержат функциональные концевые группы, отличающиеся от основного звена, то существует определенная зависимость между концентрацией этих групп (молекулярным весом полимера) и временами удерживания стандартных соединений. На рисунке показана полученная нами зависимость относительного времени удерживания этанола, *n*-пропанола (стандарт — бензол) от кислотного числа и молекулярного веса полиэфира.



Зависимость относительного времени удерживания этанола (1, 3) и *n*-пропанола (2, 4) от молекулярного веса и кислотного числа полиэфира:

Колонка длиной 200 см и внутренним диаметром 4 мм,  
сорбент — 1% полиэфира на NaCl, температура 30°.  
а — 1, б — 2, в — 3 серии измерений

лотного числа и среднечислового молекулярного веса полидизтиленгликольмалеинат-адипината. Для полиэтиленгликоля в области молекулярных весов 400—2000 эта зависимость близка к линейной.

Данный метод может быть применен также для идентификации полимерных соединений, как это было показано для некоторых классов органических веществ [4]. Так, например, по данным работы [5], удерживаемый объем ( $v_R$ ) для РН<sub>3</sub> на силиконовом масле 702 равен 1,75 см<sup>3</sup>, на силиконовом масле ВКЖ-94Б  $v_R$  = 1,58 см<sup>3</sup> и на силиконовом масле ПФМС-4  $v_R$  = 2,52 см<sup>3</sup>.

Как следует из приведенных выше примеров, метод хроматографических спектров стандартных соединений может быть использован для исследования полимерных веществ, причем выбор стандартных компонентов определяется строением полимера.

Поступило в редакцию  
7 IX 1964

В. Г. Березкин, В. П. Пахомов, В. Р. Алишоев,  
Л. Л. Старобинец, З. П. Маркович, Л. Н. Седов

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Lehre, I. C. Robb, Nature, 183, 671, 1959.
2. W. B. Swann, I. P. Dux, Analyt. Chem., 33, 654, 1961.
3. E. A. Radell, H. C. Strutz, Analyt. Chem., 31, 1890, 1959.
4. В. Г. Березкин, А. А. Жуховицкий, В. П. Пахомов, Л. Л. Старобинец, З. П. Маркович, III Всес. конф. по газовой хроматографии, Тезисы докл. М., 1964, стр. 27.
5. Г. Г. Девятых, А. Д. Зорин, А. М. Емельченко, С. Б. Дяхманов, А. Е. Ежелева, Докл. АН СССР, 156, 1105, 1964.

SOME NEW POSSIBILITIES OF STUDYING POLYMERIC COMPOUNDS  
BY GAS CHROMATOGRAPHY

V. G. Berezhkin, V. P. Pakhomov, V. R. Alishev,  
L. L. Starobinets, Z. P. Markovich, L. N. Sedov

Summary

Data on the possibility of utilizing gas chromatography to investigate polymers have been described. The polymer to be characterized is used as filler on which known reference substances or their mixtures are chromatographed.

УДК 66.095.264 + 678.745

ТВЕРДОФАЗНАЯ АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА

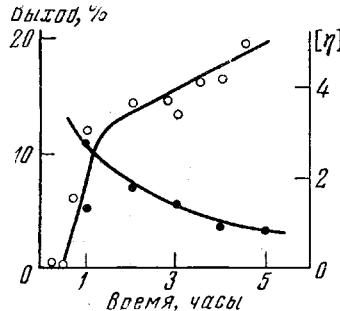
Глубокоуважаемый редактор!

В настоящее время имеется ряд работ по катализитической полимеризации в твердой фазе, причем процесс происходит только в присутствии катионных катализаторов типа кислот Льюиса [1—3]. Однако до сих пор в литературе не описаны случаи твердофазной полимеризации на истинно анионных катализаторах.

Нами была проведена полимеризация акрилонитрила в твердой фазе на анионном катализаторе — триэтилфосфине. Реакцию проводили в вакууме при  $-95$ ,  $-90,6$  и  $-85,8^\circ$ . Катализатор намораживали на поверхность мономера в количестве 1 вес.% по отношению к мономеру. Выход полимера за час полимеризации и характеристическая вязкость полученного полимера представлены ниже:

Температура полимеризации,  $^\circ\text{C}$   $-95$   $-90,6$   $-85,8$   
Выход полимера, %  $0$   $10$   $55$

Характеристическая вязкость  
(в диметилформамиде при  $25^\circ$ )  $- 2,8$   $0,85$   
Молекулярный вес  $- 300\,000$   $55\,000$



Изменение выхода полимера и его характеристической вязкости от времени при  $90,6^\circ$

Особенностью данного процесса является наличие заметного индукционного периода, излом кинетической кривой при глубине превращения  $\sim 13\%$  и уменьшение характеристической вязкости по ходу полимеризации (рисунок).

Поступило в редакцию  
16 IX 1964

A. A. Berlin, E. V. Kochetov,  
N. S. Enikolopyan

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Прут, Г. М. Трофимова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 6, 2102, 1964.
2. С. Окамура, Е. Кобаяши, Т. Хигashimura, Химия и технол. полимеров, 1964, № 1, 115.
3. И. В. Андреева, М. И. Котон, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 552.

SOLID PHASE ANIONIC POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE

A. A. Berlin, E. V. Kochetov, N. S. Enikolopyan

Summary

The solid phase polymerization of acrylonitrile on the anionic catalyst triphenylphosphine has been carried out at  $-95$ ,  $-90,6$  and  $85,8^\circ$ , the catalyst being frozen onto the monomer surface in amounts of 1% by weight.