

## Выводы

1. Найдены оптимальные условия получения эпоксиполикарбонатов на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, фосгена и эпихлоргидрина. В зависимости от концентрации фосгена можно получить модифицированный поликарбонат с содержанием от 3,0 до 15,2% эпоксидных групп и т. п. (соответственно) от 160—170 до 50—70°.

2. Подобраны условия отверждения модифицированного поликарбоната гексаметилендиамином, полиэтиленполиамином и ангидридами дикарбоновых кислот при комнатной и повышенной температурах.

3. Проведены некоторые физико-механические испытания лаковых покрытий, отверженных полиэтиленполиамином.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
17 II 1967

## ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Ш. А. Самсония, Мухамед Сайд Мухи, Высокомолек. соед., Б9, 49, 1967; Пат. ФРГ 1108433, 1961; Auszüge aus den Patentanmeldungen, 21, 1861, 1961.
- M. Nicolet, L. Paulteg, J. Amer. Chem. Soc., 52, 1186, 1930.
- H. Schnell, Angew. Chem., 68, 633, 1956.

УДК 66.095.26:678.744:678-13

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА. I

*Н. К. Маратова, О. М. Климова*

Сополимер виниленкарбоната (ВК) и метилметакрилата (ММА) впервые был получен Хаяси и Сметсом в ацетоновом растворе при 70° в присутствии перекиси бензоила. Константы сополимеризации были найдены равными  $r_1 = 0,005$  и  $r_2 = 70$ . Выход сополимеров составлял от 14 до 28%. Никаких других характеристик сополимера не было дано [1]. Проведенные за последнее время работы [2, 3] показывают, что полимеризация и сополимеризация ВК с винильными мономерами может протекать в водной среде в статических условиях в присутствии кислорода воздуха без введения инициирующих добавок. Инициатором в этом случае является окисительно-восстановительная система, образующаяся при взаимодействии продуктов гидролиза ВК с кислородом воздуха.

Целью данной работы является изучение сополимеризации ВК с MMA в водной среде.

Сополимеризацию ВК и MMA проводили при 20° в колбе с притертой пробкой, помещенной в термостат, в котором поддерживали заданную температуру с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Полученные сополимеры переосаждали из ацетонового раствора водой, промывали горячей водой, этиловым спиртом и сушили до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по данным элементарного анализа. Наличие группы ВК в сополимере подтверждалось ИК-спектроскопией.

Сополимеры ВК с MMA растворяются в ацетоне, диметилформамиде (ДМФА), этилацетате и не растворяются в серном эфире, этиловом спирте, воде. Полное растворение в этилацетате указывает на отсутствие в продукте гомополимера ВК.

Были рассмотрены закономерности, наблюдающиеся при сополимеризации в двух фазах, т. е. при содержании мономеров в системе, превышаю-

щем их предельную растворимость в воде (1,451 и 0,015 моль/л для ВК и ММА соответственно) и исследована кинетика сополимеризации в условиях полной их растворимости, т. е. при наличии одной фазы. Все опыты проводили при соотношении смеси мономеров к воде, равном 1 : 8.

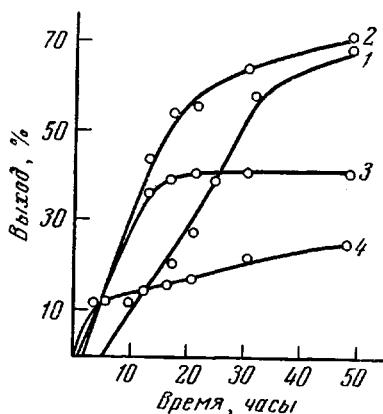


Рис. 1

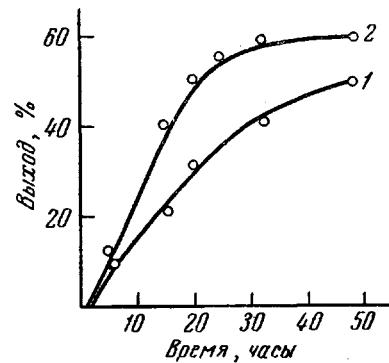


Рис. 2

Рис. 1. Влияние состава исходной смеси мономеров на скорость сополимеризации ВК и ММА в двухфазной системе:

1 — 20 мол. % ВК и 80 мол. % ММА; 2 — 40 мол. % ВК и 60 мол. % ММА; 3 — 60 мол. % ВК и 40 мол. % ММА; 4 — 80 мол. % ВК и 20 мол. % ММА

Рис. 2. Влияние состава исходной смеси на скорость сополимеризации при одинаковой концентрации ВК в воде:

1 — 20 мол. % ВК и 80 мол. % ММА; 2 — 40 мол. % ВК и 60 мол. % ММА

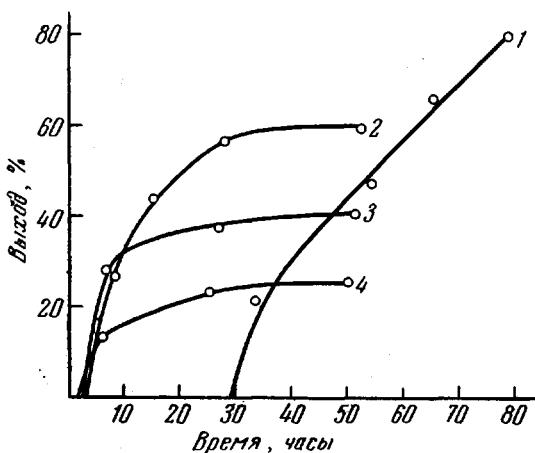


Рис. 3

Рис. 3. Влияние состава исходной смеси мономеров на скорость сополимеризации ВК и ММА в однофазной системе

Обозначения те же, что на рис. 1

Рис. 4. Влияние температуры на скорость процесса сополимеризации ВК с ММА:

1 — 30, 2 — 25, 3 — 20°

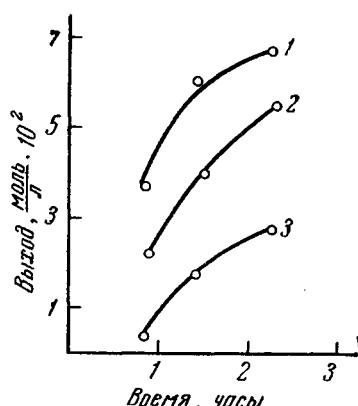


Рис. 4

Влияние состава реакционной смеси на скорость сополимеризации показано на рис. 1. Из рис. 1 видно, что увеличение содержания ВК в исходной смеси понижает скорость сополимеризации и уменьшает выход продукта. Было установлено также, что изменение концентрации ВК значительно меньше влияет на ход процесса сополимеризации, чем содержания малорастворимого активного мономера ММА (рис. 2).

Сополимеризацию ВК с ММА в условиях однофазной системы изучали при концентрации смеси мономеров в воде 0,175 моль/л. Результаты представлены на рис. 3. Влияние температуры на общую скорость процесса сополимеризации видно из рис. 4.

По методу Файнманна и Росса были определены константы сополимеризации ВК с ММА:  $r_1 = 0,01$  и  $r_2 = 67$ .

Принимая для ММА значения  $Q = 0,74$  и  $e = 0,4$ , на основании определенных констант были вычислены величины полярности  $e$  и реакционной способности  $Q$  для ВК:  $Q = 0,026$ ;  $e = -0,23$ . Вследствие больших различий в активностях мономеров содержание звеньев ВК в сополимерах было мало и не превышало 6 мол. %.

### Выходы

1. Показана возможность получения сополимера виниленкарбоната и метилметакрилата в воде в присутствии кислорода воздуха при комнатной температуре.
2. Увеличение содержания виниленкарбоната в исходной смеси понижает скорость сополимеризации и уменьшает выход сополимера.
3. Изменение условий сополимеризации не оказывает существенного влияния на величины относительных активностей виниленкарбоната и метилметакрилата.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
20 II 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hyashi, G. Smets. J. Polymer Sci., 27, 275, 1958.
2. В. Ф. Казанская, О. М. Климова, Ж. прикл. химии, 38, 432, 434, 1965.
3. Л. Е. Клубикова, О. М. Климова, Высокомолек. соед., Б9, 528, 1967.

УДК 678.71:678.01:54

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА

*A. T. Калашник, A. H. Праведников*

Ранее [1] нами были подробно изучены продукты термического распада поли-*n*-ксилилена (ПК) в вакууме при 415—440°. Состав (вес. %) продуктов деструкции пиролизного ПК следующий:

Полимерный остаток	18
Фракция тетра- и пентамерных продуктов	74
Три- и димерные продукты	5
<i>n</i> -Ксиол	3
<i>n</i> -Метилэтилбензол, толуол, бензол	0,1

Как видно из этих данных, основную часть продуктов термического распада ПК составляют тетра- и пентамерные фрагменты цепи. В процессе термораспада из ПК выделяется водород, вследствие чего фракция тетра- и пентамерных продуктов и полимерный остаток содержат двойные связи *транс*-стильбенового типа.

Для уточнения механизма термической деструкции ПК представляло интерес провести количественную оценку этих связей, более точно определить состав газообразных продуктов, выделяющихся при термораспаде ПК, и на модельной системе проверить участие бензольного кольца цепи полимера в реакциях деструкции.