

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.

Полимер, использованный в работе, получали пиролизом *n*-ксилола, как указано в [1]. Полученный ПК экстрагировали ацетоном в приборе Сокс-лета в течение 24 час.; экстрагированный полимер имел т. пл. 410—415°. Согласно ИК-спектрам изучаемый полимер имел линейную структуру.

Дайтеробензол, использованный в работе, перегоняли над металлическим натрием; содержание C₆D₆ составляло 83,5%.

Масс-спектры снимали на масс-спектрометре МИ-1305, с отдельной системой напуска газа. Вакуум в ионизационной камере масс-спектрометра поддерживали не ниже 1·10⁻⁶ мм.

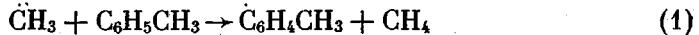
Деструкцию ПК проводили в вакууме при 420°. Фракцию тетра- и пентамерных продуктов после соответствующей обработки, описанной нами ранее [1], подвергали бромометрическому титрованию, как описано в [2]. Количество брома, присоединившегося по двойным связям, рассчитывали по результатам бромометрического титрования и по данным элементарного анализа. По данным титрования на тетрамерное звено приходится около двух двойных связей.

Найдено, %: С 53,1; Н 4,78; Br 42,9.

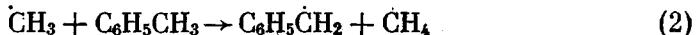
Вычислено, %: С 52,5; Н 4,08; Br 43,6.

Характерно, что после бромирования на ИК-спектре тетра- и пентамерных продуктов исчезает полоса 972 см⁻¹, которая обусловлена колебаниями атомов водорода, находящихся в *транс*-положении относительно двойных связей. Попытки обнаружить сигнал ЭПР в тетра- и пентамерных продуктах не привели к успеху, в то время как полимерный остаток давал интенсивный синглэт с концентрацией активных частиц 5·10¹⁸ на грамм. Согласно масс-спектрометрическим данным газообразные продукты деструкции ПК состояли на 80% из водорода и на 20% из метана, причем с увеличением продолжительности нагревания полимера (использовалась ампульная методика) количество метана возрастало. Совсем не обнаружено этана или этилена. Не обнаружено в качестве конечных продуктов тризамещенных производных бензола и продуктов изомеризации. В связи с этим можно считать, что бензольные кольца полимерных молекул не участвуют в реакциях при тех температурах, при которых идет интенсивный распад ПК. Это подтверждают также опыты, в которых дibenзил, низкомолекулярный аналог ПК прогревали с дайтеробензолом в той же температурной области, что и полимер. Бензильные радикалы, образующиеся в результате термического распада дibenзила, могут реагировать с молекулами дibenзила и дайтеробензола с образованием как толуола, так и толуола-*α-d*. Однако при анализе продуктов деструкции на масс-спектрометре не обнаружено дайтерированного толуола; т. е. реакция с участием водородов бензольных колец не происходила.

Березин и др. [3], используя толуол, содержащий тритий, показали, что скорость реакции



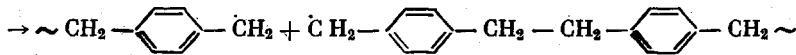
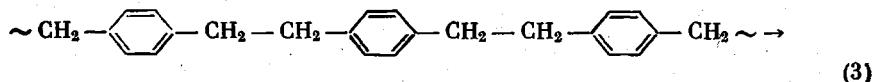
незначительна по сравнению со скоростью реакции



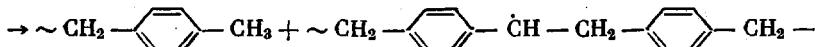
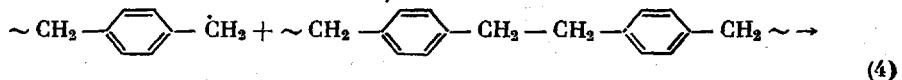
Если принять во внимание, что энергия диссоциации алифатической связи С—Н дibenзила, а, следовательно, и ПК меньше энергии диссоциации связи С—Н в метильной группе толуола [4], то очевидно, что скорость реакции типа (1) в случае дibenзила должна быть ничтожной.

Известно, [5], что в реакциях передачи цепи водородные атомы метиленовых групп, находящихся в *α*-положении к двойной связи или к ароматическому заместителю, являются наиболее реакционноспособными, и поэтому они в первую очередь могут подвергаться действию свободных радикалов. Появление двойных связей *транс*-стильбенового типа в продуктах деструкции ПК и в полимерном остатке указывает на сравнительную легкость отрыва атома водорода от этиленовых мостиков цепи полимера.

Характер продуктов деструкции говорит о том, что термическая деструкция ПК протекает по закону случая с разрывом углерод-углеродных связей в звеньях $\sim \text{CH}_2-\text{CH}_2 \sim$, которые являются самыми слабыми в структуре полимера:

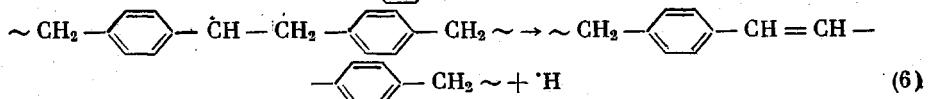
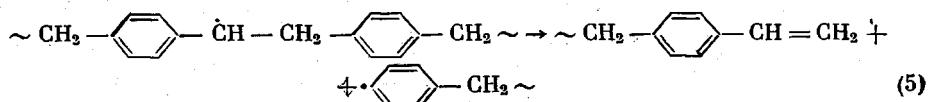


Образующиеся полимерные свободные радикалы реагируют с соседними макромолекулами, отрывая атомы водорода от этиленовых мостиков цепи полимера (реакция передачи цепи):

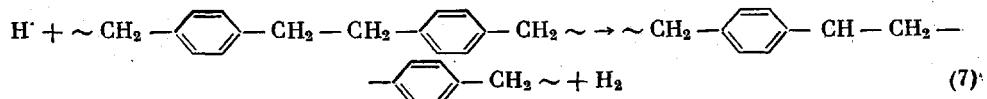


Образовавшийся свободный радикал, находящийся внутри полимерной цепи, может или диспропорционировать с другим свободным радикалом, что маловероятно в случае длинных макромолекул, или оторвать атом водорода от другой макромолекулы. Возможность второго процесса тоже невелика. Известно [6], что при переходе от низкомолекулярных соединений к высокомолекулярным полимераналогам этих низкомолекулярных соединений часто наблюдается резкое уменьшение скорости передачи цепи и соответственно увеличение энергии активации. Это объясняется тем, что при реакциях радикалов с молекулами происходит изменение структуры реагирующих молекул. В случае низкомолекулярных соединений такое изменение происходит легко. Сравнительно легко изменение структуры будет происходить также при передаче цепи через концевые группы или боковые привески полимерных молекул низкомолекулярным или полимерным радикалом, имеющим свободную валентность на конце. Если же свободная валентность радикала находится внутри полимерной цепи (как в нашем случае), то изменение структуры, очевидно, будет связано с перемещением полимерных цепочек, что неизбежно должно привести к повышению энергии активации реакции.

Следовательно, здесь наиболее вероятным процессом может быть разрыв связей C—C или C—H с образованием нового свободного радикала и двойной связи, т. е. возможны следующие реакции:



Отсутствие в продуктах реакции стирола и *n*-метилстирола показывает, что реакции (5) не происходит, и, наоборот, имеет место реакция (6), что подтверждается образованием водорода и двойных связей *транс*-стильбенового типа в продуктах деструкции. Энергетическая выгодность реакции (6) определяется тем, что она связана с образованием внутренней сопряженной двойной связи. Водородные атомы могут вступать в реакции с полимерными молекулами:



Количества метана, толуола, бензола и этилтолуола, образующихся при термической деструкции ПК, таковы (порядка 0,1% от общего количества продуктов деструкции), что их образование вполне можно объяснить реакциями передачи цепи, протекающими на концевых звеньях макромолекул. Отсутствие метана при пиролизе дибензила [7] служит подтверждением тому, что метан образуется из концевых метильных групп.

Выводы

На основании экспериментальных данных предложен механизм термической деструкции поли-*n*-ксилилена.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Калашник, И. Е. Кардаш, Т. С. Шпитонова, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 8, 526, 1966.
2. Р. Е. Ebert, C. C. Price, J. Polymer Sci., 46, 455, 1960.
3. И. В. Березин, И. Ф. Казанская, К. Мартинек, Ж. общ. химии, 30, 4092, 1960.
4. С. Норрекс, S. E. Miles, Disc. Faraday Soc., 1951, 187.
5. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
6. А. Н. Праведников, Проблемы физической химии, Госхимиздат, 1959, стр. 6.
7. H. Blades, A. T. Blades, E. W. R. Steacie, Canad. J. Chem., 32, 1142, 1954.

УДК 678.01:53:678.746

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕР — ТВЕРДОЕ ТЕЛО НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИСТИРОЛА

П. И. Зубов, В. А. Воронков, Л. А. Сухарева

Ранее [1] было установлено, что процесс формирования полимерных покрытий, содержащих полимеризующийся растворитель, сопровождается возникновением вторичных надмолекулярных структур. Характер этих структур, степень ориентации и упорядоченности зависят от прочности взаимодействия на границе полимер — подложка и величины возникших в покрытиях внутренних напряжений.

В данной работе были исследованы надмолекулярная структура и свойства покрытий, полученных из растворов атактического полистирола (ПС) в ксиоле, сольвенте и четыреххлористом углероде. Растворы ПС в указанных растворителях получали при комнатной температуре.

Структуру покрытий исследовали методом электронной микроскопии путем снятия реплик с поверхности пленок и сколов из блоков *. Формирование покрытий и блоков осуществляли при 80° с предварительной выдержкой в течение 3—4 час. при комнатной температуре. Внутренние напряжения и адгезию покрытий исследовали методом фотоупругости [2]. Теплофизические характеристики определяли импульсным методом в условиях нестационарного температурного поля [3]; формирование покрытий осуществляли на стеклянных подложках.

На рис. 1 приведены фотографии микроструктуры блоков и покрытий, сформированных из 30%-ных растворов ПС в ксиоле, сольвенте и четыреххлористом углероде. Видно, что полимерные блоки (*a*, *b*) обладают

* Авторы выражают благодарность В. М. Лукьяновичу за ценные критические замечания, высказанные при обсуждении работы.