

8. K. Klauß, H. Bestian, Liebigs Ann. Chem., 654, 8, 1962.
  9. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
  10. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, М. И. Вышинская, Докл. АН СССР, 159, 383, 1964; Ж. общ. химии, 35, 169, 1965.
  11. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, Г. М. Хвостик, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., A9, 1233, 1967.
- 

УДК 66.095.26:678.(745 + 762)-13

## ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ГИДРИРОВАННОГО ПОЛИБУТАДИЕНА С КОНЦЕВЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

**Б. И. Тихомиров, О. П. Барабан, В. В. Хорошаева,  
А. И. Якубчик**

Имеется ограниченное число сведений о получении привитых сополимеров на основе низкомолекулярных полимеров [1, 2]. При использовании в качестве основы высокомолекулярных цепей достаточно небольшого числа поперечных связей, чтобы образовался нерастворимый продукт [3]. При прививке на низкомолекулярные полимеры реакции, приводящие к соединению отдельных цепей, не должны вести к образованию нерастворимого продукта. Модифицирование низкомолекулярных блоков с концевыми функциональными группами реакциями прививки открывает путь к синтезу разнообразных вулканизатов на их основе. При проведении привитой сополимеризации особый интерес представляет сочетание полимерных ветвей различной химической природы.

В данной работе исследована возможность получения привитых сополимеров поликарбонитрила (полярный компонент) с гидрированным низкомолекулярным полибутадиеном с концевыми OH-группами (неполярный компонент).

### Экспериментальная часть

В качестве основы для получения привитых сополимеров акрилонитрила использовали гидрированный низкомолекулярный полимер бутадиена-1,3 с концевыми гидроксильными группами (ПБГГ), имеющий непредельность 5,5% и молекулярный вес 2300. Акрилонитрил (АН) очищали по методике [4] и отбирали фракцию с т. кип. 76,5—77°. В качестве растворителя использовали хлороформ. Привитую сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах в атмосфере азота при 80° в присутствии перекиси бензоила. Полученные образцы осаждали из раствора спиртом; для удаления непрореагированного ПБГГ образцы экстрагировали гексаном, а для удаления поликарбонитрила (ПАН) — насыщенным водным раствором ZnCl<sub>2</sub>. Количество ПАН в привитых сополимерах рассчитывали по содержанию азота.

### Обсуждение результатов

Было исследовано влияние условий сополимеризации ПБГГ и АН на выход привитого сополимера (табл. 1). Как видно из табл. 1, выход привитого сополимера увеличивается с повышением концентрации инициатора, мономера и продолжительности реакции (в течение первых 5 час., пока, очевидно, не израсходуется инициатор). Повышение концентрации ПБГГ в системе приводит к понижению скорости полимеризации АН и уменьшению выхода привитого сополимера. По-видимому, это связано с тем, что ПБГГ обладает слабым ингибирующим действием. Состав привитых сопо-

лимеров во всем изученном диапазоне условий меняется незначительно; это указывает на то, что увеличение содержания привитого сополимера в системе происходит вследствие последовательного вовлечения цепей исходного ПБГГ в реакцию привитой сополимеризации при относительно малом участии в процессе сформировавшихся молекул привитого сополимера.

Все полученные образцы, кроме ОКВ-1-3 и ОКВ-2-За с высоким содержанием АН (табл. 1), после проведения сополимеризации остаются в растворе в хлороформе, что указывает на отсутствие существенной гомополимеризации АН. Этот вывод был подтвержден и результатами экстракции образ-

Таблица 1

**Влияние условий сополимеризации ПБГГ и АН на содержание привитого ПАН в образцах и на выход привитого сополимера**

Образец	Продолжительность опыта, часы	[ПБГГ], г/100 мл	[АН], моль/д	[ПБ] · 10³, моль/л	Конверсия, %	Содержание в продукте сополимеризации, %			
						АН	привитого сополимера	АН в привитом сополимере	ПБГГ
ОКВ-1-1	5	1	0,742	1,942	11,7	22,4	38,5	76,5	61,5
ОКВ-2-1	5	1	0,742	3,884	23,8	37,1	47,2	80,7	52,8
ОКВ-3-1	5	1	0,742	5,826	40,0	49,8	45,9	63,5	54,1
ОКВ-4-1	5	1	0,742	7,768	42,0	50,9	63,5	80,5	36,5
ОКВ-1-2	1	1	0,742	3,884	2,8	6,3	—	—	66,2
ОКВ-2-2	2,5	1	0,742	3,884	15,6	27,8	27,2	80,4	72,8
ОКВ-3-2	5	1	0,742	3,884	34,8	46,2	51,8	82,4	48,2
ОКВ-4-2	10	1	0,742	3,884	45,4	52,8	47,0	81,5	53,0
ОКВ-1-3	5	1	2,970	3,884	97,0	90,5	89,6	98,0	10,4
ОКВ-2-3	5	2,5	2,970	3,884	—	64,4	79,3	97,4	20,7
ОКВ-2-3а *	5	2,5	2,970	3,885	—	80,6	—	—	—
ОКВ-3-3	5	5,0	2,970	3,884	50,0	54,2	45,5	88,6	54,5
ОКВ-4-3	5	10,0	2,970	3,884	25,5	20,1	40,6	65,3	59,4 **
ОКВ-1-4	5	1	0,149	3,884	6,3	3,1	2,7	—	97,3
ОКВ-2-4	5	1	0,446	3,884	11,1	14,1	12,4	69,8	87,6 ***
ОКВ-3-4	5	1	0,742	3,884	29,3	41,9	55,0	78,3	45,0
ОКВ-4-4	5	1	1,485	3,884	36,9	64,2	69,5	93,5	30,5

\* Полимер, выпавший в осадок в предыдущем опыте.

\*\* Содержание АН 15,2%.

\*\*\* Содержание АН 1,35%; в остальных образцах ПБГГ АН не обнаружен.

цов. Свежеосажденные образцы довольно хорошо растворимы при небольшом нагревании в ряде растворителей, таких как хлороформ,  $\text{CCl}_4$ , бензол, толуол, хотя растворимость образцов ухудшается с повышением содержания в них АН. Образцы с высоким содержанием АН (~90%) растворимы в диметилформамиде. Как видно из табл. 1, собственно привитые сополимеры имеют высокое содержание АН, что, казалось бы, должно приводить к выпадению привитых сополимеров из растворов в неполярных растворителях. По-видимому, растворимость продуктов привитой сополимеризации в неполярных растворителях сохраняется за счет образования в растворе сплошной неупорядоченной сетки из макромолекул исходного ПБГГ, так как известно, что макромолекулы, содержащие даже небольшое число конечных гидроксильных или карбоксильных групп, склонны к ассоциации за счет водородных связей [5, 6]. С увеличением содержания привитого сополимера в продукте сополимеризации начинают преобладать силы взаимодействия между ПАН-участками, что приводит к известному упорядочению и агрегации ПАН-ветвей и выпадению продукта из раствора. Растворимость полимеров резко ухудшается после высушивания. По-видимому,

в процессе высушивания в еще большей степени, чем в растворе, происходит упорядочение и ориентация участков ПАН за счет водородных и дипольных связей [7].

ИК-спектры привитых сополимеров подтверждают факт прививки АН; в спектрах наблюдается полоса поглощения при  $2250 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям CN-групп. Сохранение полосы поглощения при  $962 \text{ см}^{-1}$ , характерной для 1,4-транс-звеньев, присутствующих в исходном ПБГГ, свидетельствует о малом участии двойных связей в реакции прививки, т. е. реакция прививки идет либо по  $\alpha$ -метиленовым группам, либо за счет отрыва водорода от третичных углеродных атомов.

Были сняты дифрактограммы ПБГГ, ПАН и привитого сополимера (рисунок). Дифрактограмма ПБГГ свидетельствует о наличии в нем структуры типа полиэтилена ( $2\theta = 21,85^\circ$  и  $23,4^\circ$ ); для ПАН характерен дифракционный максимум при  $2\theta = 17^\circ$ . На дифрактограмме привитого сополимера не было обнаружено максимумов, характерных для ПБГГ и ПАН, но после прогревания образца при  $100^\circ$ , т. е. выше температуры стеклования ПАН, на дифрактограмме появился максимум, характерный для ПАН. Отсутствие максимума, характерного для ПБГГ, связано, очевидно, как с извлечением непрореагированного полимера при экстракции, так и с трудностью кристаллизации цепей ПБГГ, к которым привиты ветви ПАН [8]. Кроме того, в процессе экстракции ПБГГ, по-видимому, происходит также дезориентация ветвей ПАН. При прогревании ПАН-ветвям обеспечивается подвижность, необходимая для ориентации в более упорядоченные структуры.

Оценку термостойкости привитых сополимеров проводили методом ДТА и ТГА (табл. 2). На кривых ДТА для привитых сополимеров наблюдаются



Дифрактограммы: 1 — ПБГГ; 2 — ПАН;  
3 — привитой сополимер с содержанием  
АН 65,3%

Таблица 2

Результаты термогравиметрического анализа  
(Скорость нагревания  $6^\circ/\text{мин.}$ )

Образец	Потеря веса, %					
	100°	200°	300°	400°	500°	600°
ПБГГ	0	0	5,4	24,6	90	97
ОКВ-3-1	0	1,0	4,5	12,2	29,6	52
ОКВ-4-1	0	1,0	5,1	14,3	30,6	55,5
ОКВ-4-1	0	0	3,0	11,0	29,0	50
ПАН	0	0	0,9	12,8	27,7	55,4

экзотермические пики, характерные для ПБГГ и ПАН, т. е. при окислительном их разложении проявляются свойства обоих гомополимеров. Термогравиметрические исследования показали, что привитые сополимеры характеризуются более высокой термостойкостью, чем исходный ПБГГ.

Известно, что чистый ПАН нельзя формовать из расплава или прессовать под давлением [9]. Привитые сополимеры ПБГГ и ПАН способны образовывать пленки при прессовании под давлением, что можно объяснить понижением взаимодействия между ветвями ПАН в привитом сополимере за счет неполярных ветвей ПБГГ, хотя полученные в предварительных опытах пленки и не обладали высокой прочностью.

## Выводы

1. Процесс прививки полиакрилонитрила к полибутидану с концевыми OH-группами не сопровождается гомополимеризацией акрилонитрила. Увеличение содержания привитого сополимера в системе происходит за счет последовательного вовлечения цепей исходного полибутидана в реакцию привитой сополимеризации при относительно малом участии сформировавшихся молекул привитого сополимера. Обнаружено ингибирующее влияние исходного полимера на скорость полимеризации акрилонитрила.

2. Хорошая растворимость продуктов привитой сополимеризации объясняется структурообразованием в растворе исходного полибутидана и затруднением взаимодействий между цепями полиакрилонитрила в такой системе.

3. Показано, что собственно привитые сополимеры имеют высокое содержание полиакрилонитрила. Рентгеноструктурный анализ привитых сополимеров свидетельствует о наличии в них упорядоченных участков поликарилонитрила.

4. Привитые сополимеры характеризуются более высокой термостойкостью, чем исходный полибутидан. В отличие от чистого поликарилонитрила полученные привитые сополимеры способны образовывать пленки при прессовании.

Ленинградский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
16 IX 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. The Chemistry of Polymerisation Processes, London, 1966, p. 249.
2. Материалы Международного симпозиума по полимерам, Токио — Киото, 1966 г.; Химия и технол. полимеров, 3, 14, 1967.
3. B. D. Gesner, Rubber Chem. Techn., 38, 655, 1965.
4. И. В. Кулевская, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., 8, 876, 1966.
5. Q. A. Trementozzi, R. F. Steiner, P. Doty, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2070, 1952.
6. W. Kern, H. G. Ellias, H. Lys., Makromolek. Chem., 92, 1, 1966.
7. R. D. Andrews, R. M. Kimmel, J. Polymer Sci., B3, 167, 1965.
8. C. Job, J. Polymer Sci., C16, 2393, 1967.
9. R. K. Griffith, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1939, 1968.

---

УДК 66.095.26:678.744

## О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛБЕНЗОАТА

*И. А. Шефер, А. Е. Марченко, Е. Н. Ростовский*

Сведения о полимеризации винилового эфира бензойной кислоты (ВБ), содержащиеся в ряде опубликованных исследований, довольно противоречивы по экспериментальным результатам и их объяснениям; например, в вопросе об образовании спиральных [1] или линейных [2, 3] структур блочных полимеров, а также о половинном [2, 3] или первом [4, 5] порядке скорости реакции по концентрации инициатора. В нескольких работах отмечалась низкая, по сравнению с винилацетатом, скорость полимеризации ВБ и выдвигались предположения, что причиной этого является образова-