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 полибутадиену с концевыми ОН-группами не сопровождается гомополимеризацией акрилонитрила. Увеличение содержания привитого сополимера в системе происходит за счет последовательного вовлечения цепей исходного полибутадиена 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 объяснена структурообразованием в растворе исходного полибутадиена 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 полиакрилонитрила.

4. Привитые сополимеры характеризуются более высокой термостойкостью, чем исходный полибутадиен. В отличие от чистого полиакрилонитрила 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 сшитых [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-

ние стабильных дезактивированных радикалов. Было предложено два механизма их возникновения [3, 4]. По одной схеме процесс полимеризации включает атаку растущими макрорадикалами ароматических колец мономера и последующую сополимеризацию винильных групп с ароматическими [4]. Подтверждением такой трактовки служила работа по сополимеризации винилацетата и бензола [6]; в более поздних исследованиях возможность такой реакции не подтвердилась [7]. Более новое объяснение замедленной полимеризации состояло в предположении образования в последнем звене растущей цепи аддукта винильного радикала и ароматического ядра и последующего распада его перед присоединением очередной молекулы мономера [3].

При постановке настоящего исследования нас интересовали условия получения линейного и трехмерного поливинилбензоата (ПВБ), а также некоторые кинетические особенности полимеризации: порядок скорости по концентрации инициатора, механизм передачи цепи и возможная роль при этом фенильного кольца.

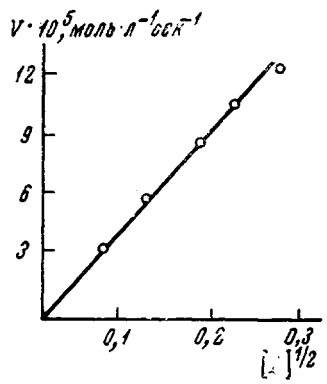


Рис. 1. Порядок скорости полимеризации ВБ по концентрации инициатора. Полимеризация в массе; инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты; 60°

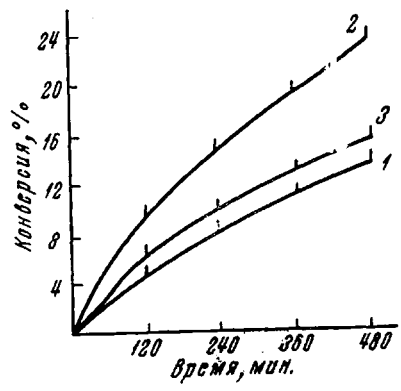


Рис. 2. Скорость полимеризации виниловых эфиров бензойной (*1*); *п*-метоксибензойной (*2*), *м*-метоксибензойной кислот (*3*). [*M*] = 1,59 *моль·л*$^{-1}$; [I] = $0{,}61 \cdot 10^{-2}$ *моль·л*$^{-1}$; растворитель — бензол; 60°

Полимеризацию ВБ мы проводили в блоке и в растворе в бензоле в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты при 60° в дилатометрах. Определение порядка скорости полимеризации по концентрации инициатора дало величину 0,5 (рис. 1), свидетельствующую об обычном бимолекулярном обрыве растущих цепей. Вычисленное из кинетических данных отношение $k_p / k_o^{0,5}$ оказалось равным $1{,}74 \cdot 10^{-2}$ (для винилацетата это отношение равно $43 \cdot 10^{-2}$ [3]).

При полимеризации неразбавленного ВБ было установлено, что до определенной конверсии образуется только растворимый полимер. При конверсии свыше 60% происходило появление сшитой структуры. Этот факт свидетельствовал о том, что трехмерный продукт получался в результате реакций полимерных молекул: если бы мономерный ВБ вел себя при полимеризации как бифункциональное соединение с участием ароматической связи в реакции полимеризации, образование сшитого полимера было бы заметно и при небольшой степени превращения, как, например, в случае полимеризации винилциннамата, содержащего две двойные связи разной активности и дающего трехмерные полимеры при низкой конверсии. Так как для ВБ этого не наблюдается, то наиболее вероятной причиной появления сшитых структур надо признать передачу цепи через полимер с дальнейшей рекомбинацией радикалов.

Для выяснения роли передачи цепи через полимер, происходящей при полимеризации ВБ, мы использовали модельные системы. Ниже представ-

лены результаты сравнительных определений* количества бензойной кислоты, образующейся при распаде перекиси бензоила в этилацетате и этилбензоате в результате отрыва водородного атома от эфирных ацильных групп.

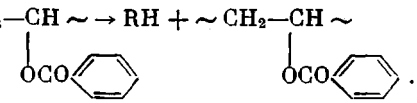
Среда	Этилацетат	Этилбензоат
Количество, %:		
распавшейся перекиси бензоила	76	75
образовавшейся бензойной кислоты	47	62

Видно, что отрыв водородного атома от этилбензоата происходил значительно легче, чем в случае этилацетата. Опубликованные данные [3] о равном метильном сродстве для ВБ и винилацетата не противоречат нашим результатам, так как они свидетельствуют об одинаковой активности винильной группы обоих виниловых эфиров.

Реакция, аналогичная происходящей при распаде перекиси бензоила в этилбензоате, должна иметь место при полимеризации ВБ между растущими макрорадикалами и ароматическими ацильными группами. С энергетической точки зрения атака свободными радикалами фенильных колец полимера будет проходить легче в *орто-* и *пара*-положениях (в этом случае в делокализации облака неспаренного электрона будет участвовать не только фенильная, но и карбонильная группа), защита которых, как мы полагали, должна ослабить роль реакции передачи цепи. Для выявления роли такой защиты нами был синтезирован винил-*п*-метоксибензоат. Коэффициенты полимеризации ПВБ и поливинил-*п*-метоксибензоата, полученных в одинаковых концентрационных условиях, оказались равными ~950 и ~2500 соответственно. Сопоставление скорости полимеризации бензойного и *п*-метоксибензойного виниловых эфиров, представленное на рис. 2, показало, что скорость полимеризации последнего значительно выше, чем ВБ. На рис. 2 представлена также полученная нами кривая, характеризующая скорость полимеризации винил-*м*-метоксибензоата; как видно из рис. 2, скорость полимеризации в этом случае мало отличается от скорости полимеризации ВБ.

В недавно опубликованной работе [8] определением констант сополимеризации ВБ и его *п*-производных было показано, что замещающие группы не влияют на активность винильной связи и стабильность полимерного радикала. Поэтому увеличение коэффициента полимеризации, «защищенного» ВБ, свидетельствует об уменьшении роли реакции передачи цепи.

Полученные результаты показывают, что при полимеризации ВБ большую роль играет реакция передачи цепи через мономер и полимер, протекающая по схеме:



По-видимому, активность фенилацильных радикалов значительно меньше, чем винильных. Получающиеся при передаче цепи неактивные радикалы уменьшают скорость полимеризации ВБ.

Экспериментальная часть

Винилбензоат. Промышленный мономер промывали разбавленным водным раствором бикарбоната натрия и ректифицировали. Применяли фракцию с т. кип. 82° / 10 *мм*, n_D^{20} 1,5260.

Винил-*п*-метоксибензоат и винил-*м*-метоксибензоат были синтезированы нами ацидолизом винилацетата соответствующими метоксибензойны-

* При участии А. Н. Бариновой.

ми кислотами. Очистку *п*-изомера проводили перекристаллизацией из смеси этанола с водой, т. пл. 57,5°. *м*-Изомер очищали ректификацией и использовали фракцию с т. кип. 93° / $3 \cdot 10^{-2}$ *мм* и n_D^{20} 1,5370.

Найдено, %: *п*-изомер: С 67,36; Н 5,58; О 27,06; *м*-изомер: С 67,40; Н 5,64; О 26,96. $C_{10}H_{10}O_3$. Вычислено, %: С 67,42; Н 5,62; О 26,96.

Полимеризацию вели в запаянных ампулах в среде аргона. Для выделения и очистки полимеров применяли осаждение и переосаждение полимеров из ацетоновых растворов метанолом, полимер сушили в вакууме при 50° и анализировали. Кинетику полимеризации устанавливали дилатометрически в бензольном растворе. Коэффициент полимеризации определяли вискозиметрически; для всех полимеров использовали значение K и α, известные для ВБ [9].

Определение количества бензойной кислоты, образующейся при распаде перекиси бензоила. Разложение перекиси бензоила в этилацетате и этилбензоате выполняли при 78° и мольном отношении перекиси и эфира 1 : 100. Предварительно была определена скорость распада перекиси в обоих эфирах иодометрическим титрованием неразложившейся перекиси; по скорости было определено время, необходимое для одинаковой глубины разложения. Количество образовавшейся бензойной кислоты определяли алкалиметрическим титрованием.

Выводы

Сопоставлены скорости полимеризации винилбензоата и его *пара*- и *мета*-метоксипроизводных и коэффициенты полимеризации их полимеров, а также сравнительная реакционноспособность модельных ацильных групп при их взаимодействии со свободными радикалами. Показана более высокая подвижность водородных атомов в ароматических соединениях; установлено, что в случае *пара*-производного скорость и коэффициенты полимеризации значительно выше.

На основании этих результатов можно заключить, что при полимеризации винилбензоата существенную роль играют реакции передачи цепи через мономер и полимер в *орто*- и *пара*-положения фенильной группы, приводящие к образованию фенилацильных радикалов меньшей активности.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. E. Ham, E. L. Ringwald, J. Polymer Sci., 8, 91, 1952.
2. A. Vrancken, G. Smets, Makromolek. Chem., 30, 197, 1959.
3. G. F. Santee, R. H. Marchessault, H. G. Clark, S. S. Kearny, V. Stannet, Makromolek. Chem., 73, 177, 1964.
4. E. D. Morrison, E. H. Gleason, V. Stannet, J. Polymer Sci., 36, 267, 1959.
5. G. M. Burnett, W. W. Wright, Trans. Faraday Soc., 49, 1108, 1953.
6. W. H. Stockmayer, L. H. Peebles, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2278, 1953.
7. J. W. Breitenbach, G. Billek, G. Faltehanse, E. Weber, Monatsh. Chem., 92, 1100, 1961.
8. M. Kinoshita, T. Irie, M. Imoto, Markomolek. Chem., 110, 47, 1967.
9. S. Banerjee, M. S. Muthana, J. Polymer Sci., 37, 469, 1959.

УДК 678.01:54:678.745

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

С. А. Комиссаров, Н. К. Барамбойм

Из литературных данных известно [1—3], что полиакрилонитрил (ПАН) при действии омыляющих агентов (кислот и щелочей) подвергается полимераналогичным превращениям. Наибольший практический интерес представляет исследование полимераналогичных превращений в щелочной среде, приводящих к образованию амидных, имидных и карбоксильных групп. Образование указанных групп объясняется