

ми кислотами. Очистку *n*-изомера проводили перекристаллизацией из смеси этанола с водой, т. пл. 57,5°. *m*-Изомер очищали ректификацией и использовали фракцию с т. кип. 93°/3·10⁻² мм и *n*_D²⁰ 1,5370.

Найдено, %: *n*-изомер: С 67,36; Н 5,58; О 27,06; *m*-изомер: С 67,40; Н 5,64; О 26,96. C₁₀H₁₀O₃. 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 пересаждение 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 *a*, известные для ВВ [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 *ортого*- 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. Vranken, G. Smets, Makromolek. Chem., 30, 197, 1959.
3. G. F. Santee, R. H. Marchessault, H. G. Clark, S. S. Kearny, V. Stannett, Makromolek. Chem., 73, 177, 1964.
4. E. D. Morrison, E. H. Gleason, V. Stannett, 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, Makromolek. Chem., 110, 47, 1967.
9. S. Banerjee, M. S. Muthana, J. Polymer Sci., 37, 469, 1959.

УДК 678.01:54:678.745

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОЛИМЕРАНОАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

C. A. Комиссаров, Н. К. Барамбайм

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

различием скоростей химических реакций и стерическими факторами, связанными с надмолекулярной организацией полимера, затрудняющей равномерное протекание реакции омыления по всей длине цепи. Очевидно, что разрыхленные продукты механического диспергирования должны омыться полнее, по сравнению с исходным полимером, что следует из ряда работ, посвященных гидролизу целлюлозы [4].

В качестве объекта настоящего исследования взято промышленное волокно ПАН, отмытое от замасливателей; $M_w = 89\,000$. Диспергирование ПАН проводили на вибромельнице из нержавеющей стали.

Для определения скорости омыления навеску ПАН (0,3 г) помещали в перегонную колбу, заливали 100 мл воды и добавляли 0,35 г твердого NaOH. Содержимое колбы нагревали пламенем горелки, образующийся аммиак периодически отгоняли в 2%-ный раствор борной кислоты.

При совместном проведении процесса диспергирования и омыления воду, ПАН и NaOH в том же соотношении помещали в вибромельницу. Выделяющийся аммиак оттитровывали 0,1 н. соляной кислотой с использованием смешанного индикатора, состоящего из метилового красного и метилового синего.

Кинетические кривые омыления ПАН представлены на рисунке, из которого видно, что гидролиз продуктов сухого диспергирования ПАН идет в два этапа. Первый этап омыления — медленный, характеризуется, очевидно, преимущественным превращением нитрильных групп в амидные. По мере увеличения продолжительности омыления

Кинетика омыления ПАН:
1 — исходное волокно; 2 — диспергированное в течение 60 и 3 — 300 сек.; 4 — при совместном диспергирования и омылении. A — степень омыления CN-групп

расход кислоты значительно возрастал и на кривой титрования появлялся перегиб, обусловленный выделением аммиака, что указывало на образование значительного количества звеньев натриевой соли поликарболовой кислоты. Как видно из рисунка, гидролиз идет до определенного предела, причем увеличение продолжительности диспергирования, как и следовало ожидать, привело к увеличению степени омыления благодаря повышению доступности структуры вследствие ее разупорядочения под действием механических сил.

Совместное проведение гидролиза и механодиспергирования приводит к значительному сокращению продолжительности омыления при прочих равных условиях, что видно из рисунка. Очевидно, это связано с активированием полимераналогичных превращений в ПАН под действием механических сил. Этому, в первую очередь, способствует рост удельной поверхности продуктов диспергирования, а также разрушение плотных надмолекулярных образований полимера.

Из рисунка видно, что увеличение продолжительности сухого диспергирования ПАН до 300 сек. благоприятствует росту полностью омыленных нитрильных групп примерно на 40%. Совместное проведение процесса диспергирования и омыления сокращает общий цикл в 6 раз и способствует увеличению количества омыленных нитрильных групп до 50%.

Столь разительное возрастание скорости омыления при одновременном действии омыляющего агента и механических сил обязано активации цепочек под действием механических сил и, вероятно, своеобразному расклинивающему действию омыляемых на вновь вскрытых поверхностях нитрильных групп, которое способствует дальнейшему диспергированию волокон ПАН.

Полученные данные свидетельствуют о значительных изменениях в молекулярной упаковке синтетических волокон при механодиспергировании. Важно отметить, что в данном случае активируются не главновалентные связи, а боковые группы макромолекул, что ранее было отмечено для случая механодиспергирования в газовых средах [5].

Выводы

Показано, что омыление полиакрилонитрила резко ускоряется при механической активации системы реагентов вибродиспергированием.

Всесоюзный заочный институт
текстильной и легкой промышленности

Поступила в редакцию
18 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Садов, П. В. Михайлов, Т. К. Грибина, Текстильная пром-сть, 1965, № 8, 42.
2. Ф. И. Садов, П. В. Михайлов, Ю. В. Глазковский, Изв. ВУЗов, Технология текстильной пром-сти, 1965, № 4, 91.
3. Ю. В. Глазковский, П. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 8, 1673, 1966.
4. В. И. Шарков, В. П. Ливанова, Высокомолек. соед., 1, 46, 1959.
5. С. А. Комиссаров, Диссертация, 1966.

УДК 678.746:678.01:53

НАБУХАНИЕ СУЛЬФОПОЛИСТИРОЛЬНОЙ КАТИОНИТОВОЙ СМОЛЫ В СПИРТАХ

*Л. П. Залукаев, В. П. Мелешко, В. И. Пивнев,
Н. С. Вережникова*

В настоящей работе приводятся результаты, полученные при изучении набухания сульфополистирольной смолы КУ-2 с различным процентным содержанием спивки — дивинилбензола (ДВБ) в спиртах: этиловом, бутиловом и октиловом — методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и методом измерения высокочастотных (ВЧ) потерь.

Исследования проводили на спектрографе ЯМР, описанном ранее [1], а измерения ВЧ-потерь производили при помощи стандартного прибора «Измеритель полной проводимости резонансный» тип Е-10-6 на частоте 30 Мгц.

Эксперименты со смолами, взятыми в Н⁺-форме, показали, что наряду с ожидаемой широкой линией поглощения ЯМР присутствует и узкая, которая не исчезает даже при очень длительной сушке смолы.

Присутствие этой линии можно объяснить наличием воды или низкомолекулярной фракции в смоле, которые прочно связаны с ее решеткой. При изучении набухания смолы КУ-2 в различных растворителях и после удаления излишков растворителя методом центрифугирования наблюдался довольно большой разброс результатов. Поэтому нами предложен метод, позволяющий изучать набухание смолы методом ЯМР в присутствии излишков растворителя. Сущность эксперимента заключалась в следующем.

Величина сигнала поглощения ЯМР зависит от так называемого фактора насыщения:

$$Z = [1 + \gamma^2 H_1 T_1 T_2]^{-1},$$

где γ — гиromагнитное отношение для протонов; H_1 — амплитуда высокочастотного электромагнитного поля; T_1 — спин-решеточное время релаксации; T_2 — спин-спиновое время релаксации.