

Нитрополистиролы восстанавливали по ранее описанной методике [6]. ИК-спектры полимеров и модельных соединений снимали на спектрофотометре UR-10 по стандартной методике.

Вязкость растворов измеряли в вискозиметре Уббелоде с висющим уровнем [7]. В качестве растворителя для полистирола применяли бензол, для нитрополистиролов — диметилформамид.

Модельные соединения синтезировали по методике, описанной в [9].

Выводы

1. Изучены условия получения моно- и динитрополистиролов; последующим их восстановлением получены аминополестиролы и изучены их свойства.

2. Сравнительным исследованием ИК-спектров синтезированных полимеров и модельных соединений и химическими методами установлено положение нитро- и аминогрупп в фенильных ядрах.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
4 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Е. Ергожин, Ф. Т. Шостак, Успехи химии, 34, 2220, 1965.
2. Е. Е. Ергожин, Ф. Т. Шостак, Сб. Мономеры и полимеры, изд-во «Наука», Алма-Ата, 1967, ч. 1, стр. 108.
3. В. Н. Толмачев, Б. М. Колесникова, Е. Б. Бобок, Высокомолек. соед., 7, 1941, 1965.
4. А. Б. Пашков, М. И. Иткина, С. М. Симанчук, Сб. Хроматография, ее теория и применение, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 56.
5. H. Z e n f t m a n, J. Chem. Soc., 1950, 982.
6. Е. Е. Ергожин, С. Р. Рафиков, Ф. Т. Шостак, Изв. АН КазССР, серия химич., 1966, № 2, 58.
7. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
9. Препаративная органическая химия, под ред. Н. С. Вульфсона, изд-во «Химия», 1964.

УДК 678.745:678.01:(53+54)

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ — $C \equiv N$ СВЯЗИ В ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЕ ПО ИК-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Н. А. Кубасова, М. М. Кусаков, М. В. Шишкина

Известно, что термическая обработка полиакрилонитрила (ПАН) приводит к возникновению в полимере системы сопряженных связей, что, в частности, обуславливает появление полупроводниковых свойств. Результаты исследования химических превращений в ПАН в процессе нагревания полимера методом ИК-спектроскопии изложены в [1]*. В данной работе приводятся результаты изучения тем же методом кинетики термического превращения ПАН в интервале температур 205—270°.

* Результаты исследования строения полиакрилонитрила по инфракрасным спектрам поглощения были доложены также на XVI Всесоюзном совещании по спектроскопии в 1965 г. в г. Москве.

Кинетику превращений в ПАН изучали по изменению интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах. Образцы ПАН готовили в виде пленок на пластинках КВг. Для получения пленок использовался 1%-ный раствор ПАН в диметилформамиде (ДМФА). Характеристическая вязкость ПАН в ДМФА равнялась $[\eta]_{30^\circ} = 2,3$, молекулярный вес, рассчитанный из соотношения $[\eta] = 1,75 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,66}$ [2], оказался равным 23 000. Пленки высушивали сначала на воздухе при 40° , а затем в вакуумной стеклянно-кварцевой кювете при 90° . Термообработку высушенных пленок проводили в той же кювете при давлении $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст. ИК-спектры поглощения термообработанных образцов регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре UR-10 без контакта образца с воздухом. Продолжительность прогрева при выбранных температурах зависела от скорости термического превращения. При каждой данной температуре нагревание образца через определенные промежутки времени прекращали и регистрировали ИК-спектр.

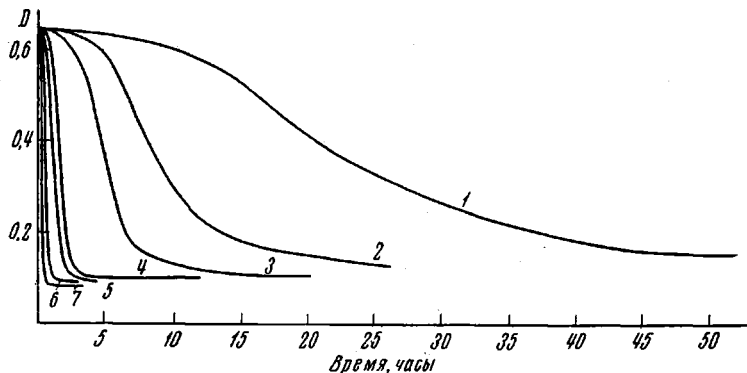


Рис. 1. Кинетические кривые для температур:

1 — 205; 2 — 215; 3 — 225; 4 — 235; 5 — 245; 6 — 255; 7 — 270°; кривая, соответствующая 265°, не изображена на рисунке, так как она близка к 270° (кривая 7)

Полученные кинетические кривые, выражающие зависимость оптической плотности полосы, соответствующей валентному колебанию нитрильной группы (частота 2240 см^{-1}), от времени нагревания при данной температуре представлены на рис. 1. Все кривые пересчитаны к одному значению оптической плотности в начальный момент времени. Такой пересчет оказался необходимым из-за различных толщин исходных пленок ПАН.

Кривые кинетики изученного процесса характеризуются наличием периода индукции, достигающего при 205° 12 час., при 215° 3 час. и при 225° ~ 2 час. (рис. 1). При 235° период индукции практически отсутствует. По окончании периода индукции скорость процесса превращения растет и кривые кинетики приобретают S-образную форму, характерную, в частности, для автокаталитических процессов. В ИК-спектрах ПАН, термообработанного при 205° , 215° и 225° в течение времени, меньшего, чем период индукции, наблюдаются полосы 1620 и 1580 см^{-1} , обусловленные возникновением в полимере сопряженных $>C=N$ -связей [1], причем интенсивность этих полос растет со временем прогрева. Поэтому можно предполагать, что нарастание скорости превращения нитрильных групп вызвано каталитическим влиянием образовавшихся в течение периода индукции участков сопряжения. По форме кинетических кривых (рис. 1) видно, что с повышением температуры скорость процесса превращения возрастает, количество же незациклизованных $-C\equiv N$ -групп уменьшается. Однако в макромолекулах ПАН, термообработанного в интервале температур 205 — 270° , наряду с образовавшимися участками полисопряжения, имеются также участки с неизменными нитрильными группами, о чем свидетельствует постоянно присутствующая в ИК-спектрах ПАН, хотя и значительно ослабленная, полоса нитрильной группы 2240 см^{-1} . Для каждой температуры значение оптической плотности полосы 2240 см^{-1} достигает своего предельного значения, практически неизменяю-

щегося со временем, что свидетельствует о термической стабилизации полимера.

По кривым кинетики были определены максимальные скорости превращения ($v_{\text{макс}}$) $-\text{C}\equiv\text{N}$ нитрильной связи в изучаемом интервале температур и построен график зависимости $\lg v_{\text{макс}} = f(1/T)$, где T — абсолютная температура (рис. 2). Из рис. 2 следует, что вблизи 240° происходит изменение характера термического превращения. Как было показано в [3], при температурах выше 240° , наряду с химическим превращением $-\text{C}\equiv\text{N}$ -групп, приводящим к возникновению в полимере системы сопряженных связей, протекает деструкция, в результате которой часть нитрильных групп, входящих в состав летучих компонентов, удаляется.

Зависимость максимальной скорости термического превращения от обратной температуры, представленная на рис. 2, позволяет определить энергию активации E процесса превращения нитрильной связи в ПАН из соотношения $v = v_0 \cdot e^{-E/RT}$, где v_0 — начальная скорость превращения и R — универсальная газовая постоянная.

Для процесса превращения связи $-\text{C}\equiv\text{N}$ в ПАН энергию активации определяли в интервале температур $205-235^\circ$, в котором исключается разложение полимера с выделением летучих продуктов и возможно выделение собственно процесса превращения $\text{C}\equiv\text{N}$ -групп с образованием сопряженной системы $>\text{C}=\text{N}$ -связей. Значение энергии активации получилось равным 41 ± 4 ккал/моль. Для интервала температур $245-270^\circ$ значение энергии активации получилось равным 21 ± 2 ккал/моль. Однако, как уже было указано выше, это значение энергии активации характеризует не только процесс возникновения сопряженных связей в полимере, но и процесс деструкции с выделением летучих продуктов.

Значения энергии активации для ПАН, приведенные в [3-6], определяли по потерям в весе для интервалов температур, при которых интенсивно протекает деструкция полимера и образование летучих продуктов. Следовательно, эти значения энергии активации (61 ккал/моль [4, 5], 31 ккал/моль [6, 7]) характеризуют суммарный процесс разложения ПАН.

Применение метода ИК-спектроскопии позволило выделить из суммарного процесса разложения ПАН процесс превращения нитрильных групп с образованием системы сопряженных связей и определить энергию активации этого процесса.

Выводы

1. По ИК-спектрам поглощения изучена кинетика термического превращения полиакрилонитрила в интервале температур от 205 до 270° .
2. Энергия активации процесса превращения связи $-\text{C}\equiv\text{N}$ в полиакрилонитриле в интервале температур $205-235^\circ$, в котором не происходит разложения с выделением летучих продуктов, равна 41 ± 4 ккал/моль.
3. Для интервала температур $245-270^\circ$ энергия активации равна 21 ± 2 ккал/моль и характеризует процесс деструкции с выделением летучих продуктов, наряду с процессом возникновения сопряженных связей в полимере.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Тошчьева АН СССР

Поступила в редакцию
4 III 1968

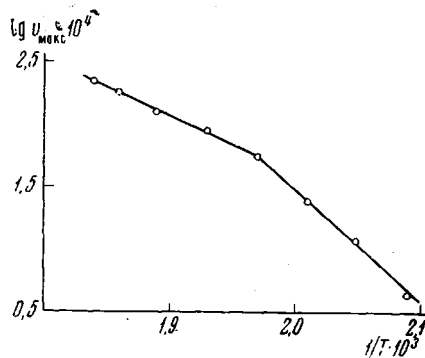


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости превращения связи $-\text{C}\equiv\text{N}$ в ПАН от $1/T$

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Кубасова, М. В. Шишкина, Н. Ф. Зализная, М. А. Гейдерих, *Высокомолек. соед.*, А10, 1324, 1968.
2. R. C. Houtz, *Text. Res. J.*, 20, 786, 1950.
3. М. А. Гейдерих, *Диссертация*, 1966.
4. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1965, 636.
5. S. L. Madorsky, S. Straus, *J. Research, NBS*, 63A, 261, 1959.
6. S. Straus, S. L. Madorsky, *J. Research, NBS*, 61, 77, 1958.

УДК 66.095.26:678.744-13

РАДИАЦИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*Н. Б. Зайцева, О. М. Климова, И. К. Карпов,
А. Д. Журбенко*

Ранее нами было установлено, что сополимеризация полиметилметакрилата (ПММА) с виниленакарбонатом (ВК) под действием облучения дает продукты, обогащенные ВК-компонентом по сравнению с сополимерами, получаемыми при обычной радикальной сополимеризации [1].

Целью настоящей работы является изучение сополимеризации в системе ПММА — ВК.

В работе использовали ВК, полученный дегидрохлорированием монохлорэтиленкарбоната в присутствии триэтиламина и трижды перегнанный в вакууме.

ПММА получали полимеризацией при 70° в присутствии 0,2 вес. % перекиси бензоила и очищали двукратным переосаждением из ацетона в воду, с последующей промывкой этанолом и высушиванием в вакууме при 50°.

Полимер и мономер, взятые в весовом соотношении 1 : 4, помещали в стеклянную ампулу, вакуумировали до остаточного давления $5 \cdot 10^{-3}$ мм и запаивали. Полностью набухший в мономере ПММА подвергали облучению при 25° на установке ГУ-5000 с источником γ -излучения Co^{60} . Реакция протекала гомогенно*. Переосажденные и очищенные от непрореагировавшего мономера продукты сушили до постоянного веса и взвешивали. Степень прививки определяли как отношение привеса к весу исходного полимера.

Изучали влияние на ход процесса привитой сополимеризации дозы, мощности дозы (интенсивности облучения), температуры и соотношения полимер : мономер.

Зависимость степени превращения от дозы при интенсивности облучения 60 рад/сек представлена кривой 1 на рис. 1. По данным Шапиро [2] в случае прививки к полимеру мономера, способного вызывать набухание как исходного, так и полученного продукта, реакция прививки осуществляется во всей массе полимера и образуется привитый сополимер, структура которого однородна во всей массе.

Можно было предположить, что подобное явление будет наблюдаться и в изучаемом случае. Для доказательства этого положения нами было проведено турбидиметрическое титрование 0,005 %-ных растворов в ацетоне сополимера, содержащего 34 мол. % ВК-групп, гомополимеров и их смеси дистиллированной водой при автоматической подаче осадителя со скоростью 0,26 мл/мин. Для определения мутности использовали оптическую схему фотокалориметра ФЭКН-57.

Результаты турбидиметрического титрования, представленные на рис. 2, показывают, что в образующемся под действием облучения продук-

* ПММА полностью растворим в ВК.