

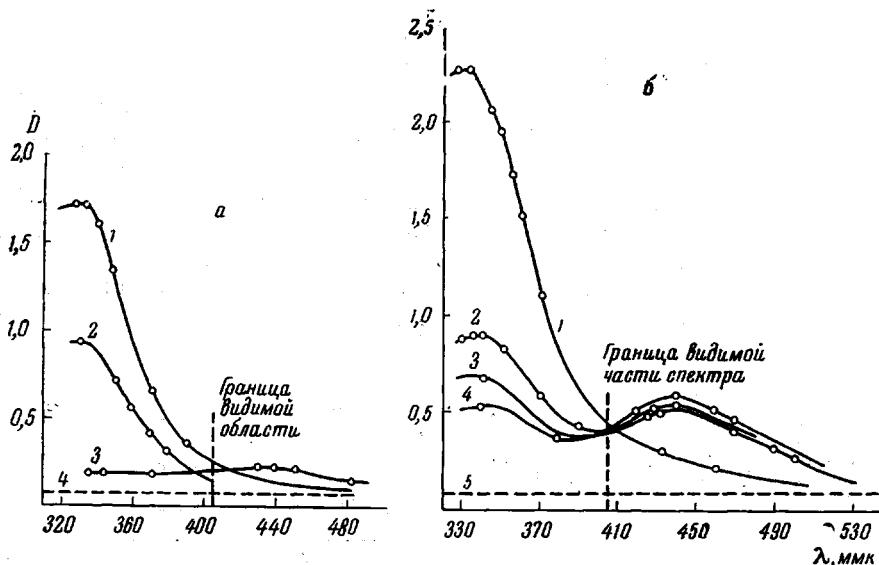
**О СТАБИЛЬНОСТИ «ЖИВУЩИХ» ПОЛИМЕРОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ЛИТИЯ  
В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ**

*Глубокоуважаемый редактор!*

Ранее было показано, что не только в электронодонорных [1, 2], но и в углеводородных [3] средах наблюдаются процессы изомеризации «живущих» полимеров, полученных в присутствии натрия и калия.

Нами было обнаружено, что процессы изомеризации и дезактивации активных центров в углеводородных средах наблюдаются и в случае живущих полимеров, полученных в присутствии литийорганических соединений.

На примере литийполистирола с помощью спектрофотометрии с применением методики исследований, описанной ранее [3], было установлено, что скорость необратимой дезактивации живущих концов и их изомериза-



Изменение спектра полистириллития:

**a** — в бензоле,  $[LiR]=8 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 1 — свежеприготовленный образец; 2 — после 4 час. прогрева при  $60^\circ$ ; 3 — спектр того же образца после длительного прогрева, когда изменений в спектре уже практически не наблюдается; 4 — уровень фона; **b** — в циклогексане,  $[LiR]=10^{-3}$  моль/л; 1 — свежеприготовленный образец; 2 — после прогрева  $\sim 20$  час. при  $70^\circ$ ; 3 — после дополнительного прогрева 1 час при  $95^\circ$ ; 4 — после дополнительного прогрева 6 час. при  $80^\circ$ ; 5 — уровень фона

ции в более стабильные центры возрастает при переходе от алифатических растворителей к ароматическим и с ростом температуры. Данные, характеризующие протекание этих реакций в углеводородных средах, приведены на рисунке.

По аналогии с процессами изомеризации, протекающими в электронодонорных средах, а также с реакциями разложения литийалкилов при высоких температурах [4], можно предположить, что гибель живущих концов связана с отщеплением гидрида лития и является первой стадией изомеризации активных центров; относительная скорость второй стадии в углеводородных средах низка (см. рисунок).

Из полученных результатов следует, что при работе с живущими полимерами, синтезированными в присутствии лития не только в электроно-

донорных, но и в углеводородных средах (особенно в ароматических растворителях и при повышенных температурах), необходимо выбирать условия, обеспечивающие низкие скорости реакций дезактивации и изомеризации живущих концов.

Поступило в редакцию **Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев**  
14 III 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Spach, M. Levy, M. Szwarc, J. Chem. Soc., 1962, 361.
2. А. И. Непомнящий, Х. С. Багдасарьян, Кинетика и катализ, 4, 198, 1963.
3. Д. К. Поляков, Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 150, 1051, 1963.
4. W. H. Glase, J. Lin, E. J. Felton, J. Organ. Chem., 31, 2643, 1966.

УДК 66.095.26:678.(742 + 745)-13

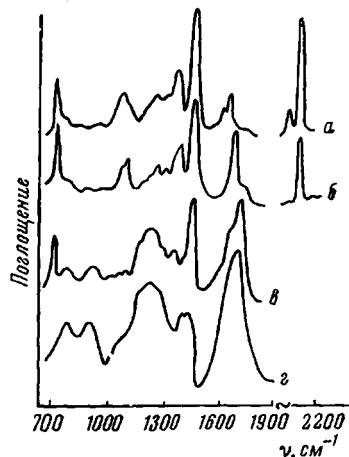
### О СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОМ ХАРАКТЕРЕ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА ПОЛИЭТИЛЕНЕ

*Глубокоуважаемый редактор!*

Недавно было показано, что радиационная полимеризация акриловой кислоты из газовой фазы на полиэтиленовых подложках приводит к образованию привитой полиакриловой кислоты изотактического строения [1]. Это явление было объяснено тем, что полярные молекулы акриловой кислоты, адсорбированные на подложке, определенным образом ориентированы по отношению к поверхности последней. В настоящем сообщении приводятся данные, показывающие возможность использования метода радиационной полимеризации из газовой фазы на твердых подложках для получения стереорегулярного полиакрилонитрила (ПАН), молекулы мономера которого также обладают высокой полярностью.

#### ИК-спектры:

а — полиэтиленовой пленки, содержащей 116 вес.% привитого ПАН; б — полиэтиленовой пленки, на которую из раствора нанесен слой обычного атактического ПАН; в — полиэтиленовой пленки, содержащей привитый ПАН после гидролиза; г — спектр полиакриловой кислоты изотактической структуры, взятый из работы [2]



Стереорегулярность структуры привитого ПАН была исследована методом ИК-спектроскопии. На рисунке приведены спектры (а и б) вытянутой полиэтиленовой пленки, содержащей 116 вес.% привитого ПАН, и полиэтиленовой пленки, на которую из раствора был нанесен слой обычного атактического ПАН. Сопоставление приведенных спектров показывает определенное различие в их характере, однако однозначно приписать особенности спектра привитого ПАН его стереорегулярности нельзя, так как в литературе спектры стереорегулярного ПАН не описаны. Поэтому для