

Таблица 1

Химические сдвиги сигналов в спектрах растворов изопрен-нитрильных каучуков в CDCl_3 (относительно ТМС)

| Сигнал | δ , м.д. | | Сигнал | δ , м.д. | |
|--------------------|-----------------|---------|-------------------|-----------------|---------|
| | СКИН-18 | СКИН-34 | | СКИН-18 | СКИН-34 |
| C_8 I, II цис- | 16,0 | 15,9 | C_7 II | 36,9 | 36,9 |
| C_8 I, II транс- | 15,8 | 16,0 | C_7 III | 39,7 | 39,3 |
| C_8 III цис- | 23,4 | 23,1 | C_7 I | 42,3 | 42,2 |
| C_8 III транс- | 23,2 | 23,1 | $CN\ IAI$ | 122,0 | 121,8 |
| C_4 I, II | 25,5 | 25,5 | $CN\ IAA$ | 122,4 | 122,4 |
| C_4 III | 26,7 | 26,5 | $CN\ AAA$ | 123,0 | 122,9 |
| C_2 I | 29,8 | 29,9 | C_5 III | 124,3 | 124,3 |
| C_2 II | 30,5 | 30,5 | C_6 II | 126,6 | 126,5 |
| C_3 II | 31,4 | 31,3 | C_5 I | 126,7 | 126,7 |
| C_3 I | 32,0 | 31,9 | C_6 I, C_5 II | 132,5 | 132,6 |
| | | | C_6 III | 134,8 | 136,8 |

Таблица 2

Относительный структурный состав изопрен-нитрильных каучуков

| Структура | Сополимер | |
|------------|-----------|---------|
| | СКИН-18 | СКИН-34 |
| I | 0,458 | 0,638 |
| II | 0,125 | 0,190 |
| III (III) | 0,417 | 0,172 |
| <i>IAI</i> | 0,854 | 0,761 |
| <i>IAA</i> | 0,101 | 0,177 |
| <i>AAA</i> | 0,045 | 0,062 |

На основании проведенного анализа микроструктуры сополимеров можно сделать вывод о значительном содержании в них триадных блоков изопрена и акрилонитрила.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию
17 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Patnaik, A. Fakahashi, H. J. Gaylord, J. Macromolec. Sci., A4, 143, 1970.
2. M. W. Dutch, D. M. Grant, Macromolecules, 3, 165, 1970.
3. G. Gatti, A. Carbonato, Makromolek. Chem., 175, 1627, 1974.
4. Yu. E. Shapiro, L. J. Barsukov, A. B. Victorov, V. J. Volkova, V. F. Bystrov, L. D. Bergelson, Chem. Phys. Lipids, 14, 117, 1975.

УДК 541.64:542.952:517.39

О МЕХАНИЗМЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА В МАССЕ

**B. A. Попов, Н. Б. Островая, Г. П. Гладышев,
Т. М. Туреханов**

Несмотря на значительное число работ, детальный механизм гетерофазной полимеризации акрилонитрила (АН) в массе не выяснен, в частности дискуссионными являются вопросы, касающиеся топохимии элементарных реакций и механизма гибели растущих радикалов [1–5]. В на-

стоящей работе изучены кинетика полимеризации АН в массе в присутствии очень малоактивного ингибитора — трифенилметана (ТФМ) и некоторые физико-химические параметры системы ПАН—АН, на основании которых сделаны заключения о механизме процесса.

АН, ДАК, ДМФ очищали по общепринятым методикам. ТФМ марки ч. перекристаллизовывали из бензола. Кинетику полимеризации изучали дилатометрически [3]; степень полимеризации определяли вискозиметрически [6]. Содержание непрореагированного мономера в блоке ПАН определяли хроматографически на приборе «Цвет-100», для чего навеску полимера предварительно растворяли в ДМФ, Температуру стеклования T_c ПАН определяли термомеханическим методом.

Полимеризация АН в массе характеризуется аномально высоким кинетическим порядком по инициатору ($0,80\text{--}0,88$ при 60°) и значительным пост-эффектом, для которого характерна обратная зависимость скорости от времени [3], что свидетельствует о медленной гибели части растущих цепей по бирадикальному механизму. Резкое замедление бирадикального обрыва является причиной усиления ингибирующей активности ТФМ. Последний в количестве до 10^{-1} моль/л совершенно не оказывает влияния на гомофазную полимеризацию АН в растворе ДМФ (рис. 1) и молекулярную массу полимера. Однако при гетерофазной полимеризации в массе ТФМ существенно замедляет процесс и подавляет ускорение после 2–4%-ной конверсии (рис. 2). Вычисленный из зависимости скорости процесса от концентрации ДАК (рис. 3) порядок по инициатору оказался равным 1,0, а по ингибитору — —0,56 при 60° . Молекулярная масса полимера уменьшается с увеличением количества ТФМ, но не зависит от концентрации ДАК (рис. 3). Следовательно, в присутствии ТФМ бирадикальным обрывом при 60° можно пренебречь, а дезактивация растущих цепей происходит при взаимодействии с ингибитором и по линейному закону вследствие их «захоронения». Последнее вытекает из данных по физико-химии системы ПАН — АН.

Замечено, что при определенных условиях полимеризация АН в массе характеризуется монолитизацией реакционной массы при высоких конверсиях (~90%) с образованием стекловидного полимерного блока. Концентрация непрореагированного мономера в таком блоке, полученному при 60° , составляет 7–8%, а $T_c \approx 70^\circ$. При нагревании блока до $90\text{--}100^\circ$, т. е. выше T_c , концентрация непрореагированного АН уменьшается и блок превращается в прозрачное, слегка желтоватое стекло с $T_c = 80\text{--}85^\circ$. Монолитизация массы и возрастание T_c с уменьшением концентрации АН указывают в отличие от общепринятой точки зрения на частичную совместимость ПАН с собственным мономером.

Данные по кинетике и физикохимии реакционной системы позволяют достаточно обоснованно предложить следующий механизм полимеризации АН в массе при $T < T_c$. Радикалы, генерированные из инициатора, начинают реакцию роста в жидкой фазе. Вследствие плохого взаимодействия с мономером растущие цепи по достижении определенной длины выделяются из раствора по крайней мере после 2–4%-ной конверсии в виде новой фазы. Переходу радикалов в твердую фазу способствует также адсорбция их полимерными частицами, очень развитая поверхность которых [4] служит эффективной «ловушкой» радикалов. Обрыв растущих цепей в жидкой фазе не происходит, что доказывается кинетическими данными в присутствии ТФМ.

Адсорбированные радикалы продолжают свой рост на поверхности частиц, где возможен также бимолекулярный обрыв цепей, скорость которого из-за диффузионных затруднений мала. Вследствие этого при введении ТФМ радикалы на поверхности гибнут при взаимодействии с молекулами ингибитора, легко диффундирующими из жидкой фазы на поверхность частиц. Попадание активного конца макрорадикала внутрь полимерного клубка или в объем частиц эквивалентно мономолекулярному обрыву,

так как диффузионная подвижность макрочепей и молекул мономера внутри полимерной фазы при $T < T_c$ очень мала, вследствие чего радикалы в объеме неспособны к продолжению цепи и бимолекулярному обрыву.

Таким образом, процесс полимеризации АН в массе в изученных условиях складывается из следующих элементарных реакций: инициирования в жидкой фазе со скоростью $v_{ин}$, роста цепи в жидкой фазе k_p , перехода радикалов на поверхность твердой фазы, роста цепи на поверхности частиц k_p' , бирадикального обрыва на поверхности частиц в отсутствие слабого

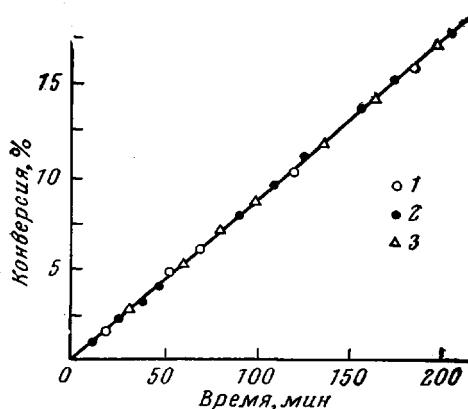


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика гомофазной полимеризации АН в растворе ДМФ при 60° в отсутствие (1) и в присутствии $4 \cdot 10^{-2}$ (2) и $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л ТФМ (3); [ДАК] = $2,6 \cdot 10^{-3}$, [АН] = 3,5 моль/л

Рис. 2. Кинетика полимеризации АН в массе при 60° в присутствии ТФМ. [ДАК] = $2,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [ТФМ] · 10^2 моль/л: 0 (1), 1,55 (2), 3,10 (3), 6,20 (4), 9,30 (5)

Рис. 3. Зависимость стационарной скорости полимеризации АН при 60° в массе (1) и молекулярной массы ПАН (2) от концентрации инициатора при постоянной концентрации ТФМ ($6,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

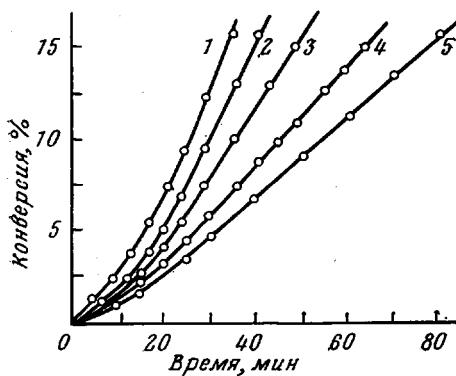


Рис. 2

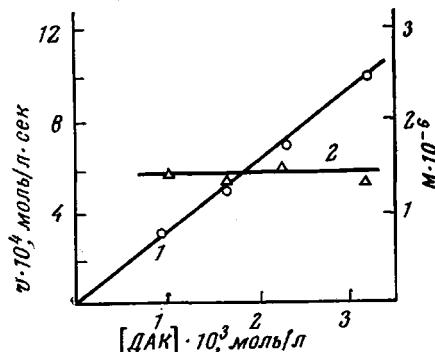


Рис. 3

ингибитора или обрыва на ингибиторе Z в его присутствии k_z , перехода радикалов в объем частиц (мономолекулярный обрыв) k_o' .

По данным Пиблса [2], растущие цепи ПАН выделяются из жидкой фазы по достижении степени полимеризации 10, т. е. при высоких степенях полимеризации реакцией роста цепи в жидкой фазе можно пренебречь. Тогда для скорости v и степени полимеризации \bar{P} легко получить уравнения, согласующиеся с вышеупомянутыми кинетическими данными в присутствии ТФМ

$$v = \frac{k_p' [M]}{k_z [Z] + k_o'} v_{ин}; \quad \bar{P} = \frac{k_p' [M]}{k_z [Z] + k_o'}$$

С увеличением активности ингибитора относительная доля радикалов, тибнущих при взаимодействии с ним, возрастает, и при некоторых условиях практически все радикалы обрываются на ингибиторе [3].

Полученные данные по механизму гибели макрорадикалов и топохимии элементарных реакций позволяют надеяться на разработку правильной физической модели и количественной теории полимеризации АН в массе.

Поступила в редакцию
15 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

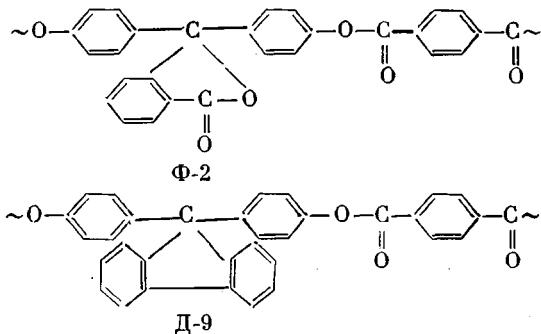
1. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
2. Л. Г. Пильс, В кн. Сополимеризация, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1971, стр. 351.
3. Г. П. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
4. O. G. Lewis, R. M. King, Addition and Condensation of Polymer Processes, Washington, 1969, p. 25.
5. K. Marguardt, P. Mehnert, Makromolek. Chem., 175, 3243, 1974.
6. H. Kobayashi, J. Polymer Sci., 34, 369, 1959.

УДК 541(64+15):543.422.27

ИЗУЧЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАДИОЛИЗА НЕКОТОРЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ МЕТОДОМ ЭПР

В. В. Ляшевич, В. В. Коршак, В. В. Родз

Ранее было показано [1], что при радиолизе ароматических полиэфиров



развиваются гомолитические процессы деструкции и сшивания.

Представляло интерес более подробно определить характер парамагнитных центров (ПМЦ), которые возникают в данных полимерах под действием излучения.

Исследованные полиарилаты были синтезированы методом высокотемпературной поликонденсации в растворе солова [2, 3]. Метастабильные продукты радиолиза изучали на радиоспектрометре РЭ-1301 при температуре жидкого азота после низкотемпературного радиолиза (77° К) с использованием образцов в виде пленок толщиной 50–70 мкм. Кварцевые ампулы с образцами откачивали в высоком вакууме, отпаивали и облучали на установке с радиоактивным изотопом Co^{60} при мощности дозы 800 р/сек. Отбеливание облученных образцов осуществляли в интервале длии волн с $\lambda \geq 650-380$ нм при 77° К, используя ртутную лампу ДРШ-250. Для выделения из светового потока лампы необходимого интервала длии волн применяли стеклянные светофильтры. Изучение характера гибели ПМЦ при разогревании облученных образцов осуществляли в специальном криостате с помощью струи холодного азота, которой задавали необходимую температуру. При заданной температуре выдерживали 5 мин., затем вновь помещали в жидкий азот и снимали спектр ЭПР. Концентрацию ПМЦ рассчитывали по известной методике [4, 5]. В качестве эталона применяли монокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Запись спектров осуществляли при уровне СВЧ мощностью 0,1 мвт.