

Из формулы (8а) при $\alpha=\gamma=1$ получаем $m_1=m_2$, а из формулы (8б) с учетом этого условия и тождества $dn(-z|m)=dn(z|m)$ находим $B_2=B_1-\pi\xi(r-\rho)$, что после подстановки в формулы (3), (4), (6) приводит к результатам работы [2] при $\rho < y \leq r$.

Таким образом, в указанных предельных случаях данная модель исследована численно, а анализ ее в других физических ситуациях не представляет принципиальных трудностей.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
2 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кособукин, А. Д. Чевычелов, Механика полимеров, 1973, 771.
2. Н. А. Гущина, В. А. Кособукин, А. Д. Чевычелов, Физика твердого тела, 16, 3000, 1974.
3. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.
4. А. Д. Чевычелов, Высокомолек. соед., 8, 49, 1966.
5. Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш, Специальные функции, «Наука», 1968.

УДК 541.64:547 (538.141+39)

РАСПАД ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНТРИОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ МОНОМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И СТИРОЛА

Егорова И. С., Ложкин В. Е., Якуш Г. А., Миронов Д. П.

Ранее [1] нами было показано, что полиоксипропилентриол (ППТ) является хорошим донором водородных атомов и распад перекиси бензоила (ПБ) в ППТ в основном идет с образованием бензойной кислоты (БК) и сложного эфира БК и ППТ.

Известно также [2–4], что в присутствии активных акцепторов свободных радикалов, каковыми является целый ряд мономеров, распад ПБ заканчивается образованием бензоатных радикалов. Исследование состава продуктов распада ПБ в ППТ в присутствии различных мономеров и продуктов полимеризации этих мономеров может дать интересные сведения о механизме образования полимер-полиолов, которые в последние годы находят все более широкое применение.

В качестве мономеров были выбраны стирол, как активный мономер, дающий не активный макрорадикал, и акрилонитрил (АН), который является неактивным мономером, но дает активный макрорадикал.

ППТ нестабилизированный с $M=3000$, АН и стирол свежеперегнанные, содержание основного вещества 99,8%, ПБ дважды перекристаллизованная, содержание основного вещества 99,5%. Для прививки АН и стирола использовали следующую методику: в трехгорлую колбу, снаженную обратным холодильником и мешалкой, вносили ППТ и ПБ, растворенную в мономере. Приготовленную реакционную смесь продували аргоном, затем колбу помещали в предварительно нагретый термостат. В течение 10 мин. реакционную смесь нагревали до 80° и с этого момента вели отсчет продолжительности полимеризации. Сополимеризацию вели в течение 4 час. при непрерывном перемешивании в атмосфере аргона. Во время сополимеризации улавливали углекислый газ и определяли количественно весовым методом.

Для определения состава из продукта привитой сополимеризации выделяли: твердую полимерную фракцию путем растворения в селективных растворителях с последующим высадением и жидкую фракцию, выделенную из осадителя. Состав сополимеров и их фракций определяли с помощью спектрального метода. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре ИКС-22 с призмой NaCl. Градуировку ИК-метода проводили по искусственным смесям полизэфира, ПАН, ПС и пропиленбензоата. В качестве аналитических использовали полосы поглощения

2230 см⁻¹ (ПАН), 1100 см⁻¹ (полиэфир), 755 см⁻¹ (ПС) и 1720 см⁻¹ (бензоатные радикалы). Образцы для получения спектров готовили в виде таблеток с KBr или растворов сополимера в бензole.

В табл. 1 и 2 приведены данные по составу продуктов распада ПБ в ППТ в присутствии АН и стирола соответственно. Как видно из этих данных, состав продуктов распада ПБ в присутствии АН в значительной степени зависит от концентрации ПБ и не зависит от нее в присутствии стирола. По-видимому, такой состав продуктов распада ПБ связан с различным механизмом взаимодействия свободных радикалов с мономерами.

Как было указано выше, АН является неактивным мономером, но дает активный радикал. Исходя из этого, по-видимому, образующиеся бензо-

Таблица 1
Характеристика продуктов распада ПБ и продуктов сополимеризации ППТ
в присутствии АН

ПБ, % от ППТ	Продукты распада ПБ, моль/моль ПБ			Состав продукта сополимеризации, %					
				жидкая фаза			твердая фаза		
	БК	CO ₂	—C—O— O	ПАН	ПЭ	—C—O— O	ПАН	ПЭ	—C—O— O
0,8	1,00	0,30	1,08	0,98	99,02	0	74	26	1,1
2,0	0,80	0,55	0,84	6,78	93,22	0,28	69	31	1,35
5,0	0,65	0,64	0,69	17,0	83,0	0,57	63	37	1,65

Таблица 2
Характеристика продуктов распада ПБ и продуктов сополимеризации ППТ
в присутствии стирола

ПБ, % от ППТ	Продукты распада ПБ, моль/моль ПБ			Состав продуктов сополимеризации					
				жидкая фаза			твердая фаза		
	БК	CO ₂	—C—O— O	ПС	ПЭ	—C—O— O	ПС	ПЭ	—C—O— O
0,5	0,90	0	—	0	100,0	0	71,9	39	0
0,8	0,89	0,21	0,95	0	100,0	0,54	68	32	0,80
2,0	0,83	0,26	1,33	4	96,0	1,37	75	25	2,50
5,0	0,87	0,31	1,00	5	95,0	2,20	70	30	3,00

атные радикалы в первую очередь взаимодействуют с ППТ, отрывая от него атом водорода с образованием БК и свободного радикала на ППТ, а свободный радикал на ППТ начинает полимеризацию АН с образованием привитого сополимера. Растущая цепь ПАН может оборваться или путем присоединения бензоатного радикала, или же отрывом водорода от ППТ. Поскольку радикал ПАН, по-видимому, более активен, чем бензоатный, то конкурирующая реакция за отрыв водорода по мере увеличения концентрации ПБ склоняется в пользу АН, о чем свидетельствует снижение выхода БК, повышение выхода CO₂, почти постоянное содержание

групп —C—O— , увеличение содержания ПАН в жидкой фазе продукта сополимеризации и увеличение содержания ППТ в твердой фазе продукта сополимеризации.

Исходя из известных данных [5], в случае стирола следовало ожидать отсутствия образования БК и CO₂. Из данных табл. 2 видно, что в присутствии ППТ этого не наблюдается, состав продуктов разложения практически остается постоянным независимо от концентрации ПБ и почти полностью соответствует составу продуктов разложения в чистом ППТ. Кроме

того, нужно отметить, что в присутствии стирола ПБ независимо от концентрации за принятное время разлагается только на $\frac{1}{2}$, чего не наблюдается в чистом ППТ и в присутствии АН. Учитывая вышеизложенное, можно предположить следующий механизм распада ПБ в ППТ в присутствии стирола: поскольку ППТ и стирол по своей активности, как акцепторы свободных радикалов, по-видимому, равнозначны, то образующиеся бензоатные радикалы взаимодействуют как с ППТ, образуя БК и свободный радикал на ППТ, так и со стиролом с образованием ПС. Обрыв же растущей цепи ПС проходит на свободный радикал ППТ с образованием привитого сополимера, об этом свидетельствует постоянное количество БК, независимо от концентрации ПБ, практически постоянный состав твердой фазы продукта привитой сополимеризации и повышение концентрации $\text{---C---O---} \parallel \text{O}$ в продукте привитой сополимеризации по мере увеличения концентрации ПБ.

Таким образом, разложение ПБ и механизм образования полимер-полиола определяется активностью мономера по отношению к бензоатному радикалу. Эту особенность процесса привитой сополимеризации необходимо учитывать при выборе мономеров и параметров процесса привитой сополимеризации.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
20 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Егорова, Б. Е. Ложкин, Г. А. Якуш, Д. П. Миронов, Высокомолек. соед., **B17**, 418, 1968.
2. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН ССР, 1959.
3. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Мелютинская, Ж. физ. химии, **27**, 420, 1953.
4. М. М. Когон, Г. М. Киселева, М. М. Бессонов, Ж. физ. химии, **28**, 2137, 1954.
5. Х. С. Багдасарьян, В. А. Боровкова, Ж. физ. химии, **35**, 2306, 1961.

УДК 541.(64+127):547.781

КИНЕТИКА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА С НЕКОТОРЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ МОНОМЕРАМИ

Скушиникова А. И., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г.

Сополимеры на основе 1-ванилимида (ВИМ) и продукты их превращений представляют интерес в качестве фармакологически активных препаратов направленного действия. В работе [1] описан синтез сополимеров ВИМ с N-ванилпирролидоном (ВПД) и показана катализическая активность их в реакциях гидролиза. Ранее нами была исследована сополимеризация ВИМ с 4-ванилпиридином (ВП) и показано влияние состава мономерной смеси, глубины превращения на состав и строение образующихся сополимеров [2]. Однако количественные характеристики процесса сополимеризации ВИМ с данными мономерами в литературе отсутствуют.

В настоящей работе представлены основные кинетические параметры реакции радикальной сополимеризации ВИМ с ВПД и ВП.

Кинетику сополимеризации ВИМ с ВПД и ВП в этиловом спирте в присутствии ДАК изучали дилатометрически в условиях вакуума 10^{-4} torr при степенях превращения до 10%. Отклонения по степеням превращения для двух идентичных опытов $\pm 1\%$. ВИМ (т. кип. 73/7 torr, n_D^{20} 1,5310) синтезирован взаимодействием имидазола