

регистрации (один из компонентов «исчезает» в растворителе с тем же показателем преломления). Однако обработка результатов здесь сложнее, ибо седиментационное поведение сополимера в двух растворителях может различаться.

Экспериментальные иллюстрации и подробности расчетов являются предметом развернутого сообщения.

Поступило в редакцию  
9 III 1966

С. Я. Френкель

### Литература

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, Изд. «Наука», М.—Л., 1965; см. также 2.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскини и С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах. Изд. «Наука», М., 1964.
3. Т. Н. Конькова-Свиридова, И. А. Ходосова, В. И. Воробьев и С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 145, 1400, 1962.

## ABSOLUTE EXPERIMENTAL PRINCIPLE OF DETERMINATION OF COPOLYMERS COMPOSITIONAL HETEROGENEITY

S. Ya. Frenkel

### Summary

It is proposed the absolute method of determination of differential compositional heterogeneity of copolymers based on the application of the optical principle of «invisibility» at speed ultracentrifugation. The principle is realized in the same solvent at variation of the registration techniques (light absorption sensitive only to one of the components, repeated experiment with refractometric scheme) or with refractometric registration at variation of the solvent (in one case the solvent refractive index coincides with that of one of the components). The second version is bound with less limitations but the treatment of the experimental data is somewhat more complicated than in the first case.

УДК 66.095.26 + 678.746

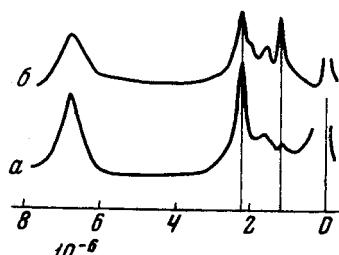
## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-МЕТИЛСТИРОЛА

Уважаемый редактор!

При изучении ИК-спектров образцов поли-*n*-метилстирола (ПМС), полученных при низкотемпературной полимеризации на  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  в толуоле и хлористом этиле, было отмечено увеличение количества  $\text{CH}_2$ -групп по сравнению с обычной структурой. Понижение температуры полимеризации способствовало возрастанию содержания  $\text{CH}_2$ -группы. По отношению оптических плотностей полос поглощения метиленовых и фенильных групп можно судить об изменении содержания  $\text{CH}_2$ -групп в полимере. Было найдено, что в образцах ПМС, полученных при  $0^\circ$  в толуоле, это отношение равно 0,805, при  $-78^\circ$   $D_{2860}/D_{3020} = 1,935$ .

Для полимеров, полученных в хлористом этиле при  $-50$  и  $-130^\circ$ ,  $D_{2860}/D_{3020}$  равно соответственно 0,935 и 3.

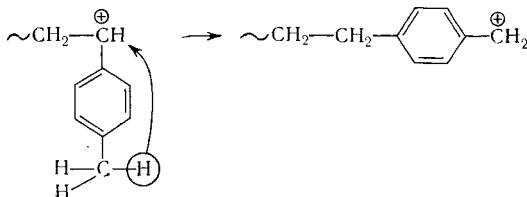
Увеличение содержания метиленовых групп в ПМС было подтверждено данными спектров ЯМР. На рисунке приведены спектры ЯМР образцов *a* и *б* ( $D_{2860}/D_{3020}$  для образца *a* равно 0,805, для образца *б* — 1,5). Измерения проводили на ЯМР-спектрометре 5535 с рабочей частотой 40  $MHz$ ; растворитель  $\text{CCl}_4$ , эталон  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . В спектре ЯМР образца *б* интенсивность пика с химическим сдвигом 1,2 м. д. ( $\text{CH}_2$ -группы в парафиновой цепи) увеличилась по сравнению с соответствующим пиком в спектре образца *a*. Интенсивность пика с химическим сдвигом 2,25 м. д. ( $\text{CH}_3$ -группы, связанные с бензольным кольцом) уменьшилась. Образцы ПМС, содержащие повышенное количество  $\text{CH}_2$ -групп, по данным рентгеноструктурного анализа, обладали слабокристаллической структурой.



ЯМР-спектры образцов *a* и *б*

1658

На основании приведенных выше данных мы предположили возможную схему образования полимера:



Это может рассматриваться как новый пример полимеризации с миграцией атома водорода.

Поступило в редакцию  
30 III 1966

*Н. Д. Прищепа, Ю. Я. Гольдфарб,  
Б. А. Кренцель*

### SOME PECULIARITIES OF LOW TEMPERATURE POLYMERIZATION OF *p*-METHYLSTYRENE

*N. D. Prischepa, Yu. Ya. Gol'dfarb, B. A. Krentsel*

#### Summary

It were studied polymers of *p*-methylstyrene prepared in presence of  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . IR- and NMR spectra pointed out that poly-*p*-methylstyrene posessed anomalous structure which could be related to hydride-ion migration during polymerization.

УДК 546.23 + 678.01 : 53

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОГО СЕЛЕНА

Многоуважаемый редактор!

Как отмечено в работах [1, 2], жидкий селен состоит из тех же спиральных молекул, из которых построена решетка кристаллического селена. Но в литературе нет данных о полимеризации и механизме электропроводности в жидким селене. Поэтому мы изучили температурную зависимость электропроводности ( $\sigma$ ), эффекта Холла и термо-э.д.с. ( $\alpha$ ) в жидким селене в интервале температур  $\sim 300 \div 500^\circ$ , так как совокупность этих измерений может явиться хорошим методом для изучения полимеризации в жидким Se как функции температуры [3] и механизма проводимости.

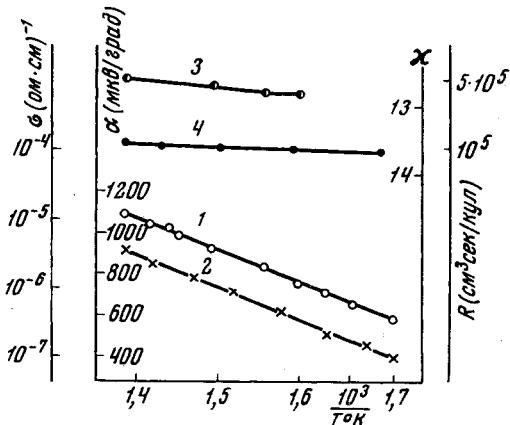
Результаты этого исследования, проведенного на селене, чистота которого равна 99,9999%, представлены на рисунке, где кривые 1, 2, 3 относятся к температурной зависимости  $\sigma$ ,  $\alpha$  и постоянной Холла ( $R$ ), соответственно.

Увеличение  $R$  и  $\alpha$  с температурой показывает, что с ростом температуры до  $500^\circ$  концентрация носителей тока в жидким селене уменьшается, и  $\sigma$  растет за счет увеличения подвижности носителей тока, это подтверждает также температурная зависимость магнитной восприимчивости жидкого селена (кривая 4), взятая из работы [4].

Эти факты объясняются тем, что гомополярные связи в селене (связи между атомами вдоль цепей) более сильные, и до  $\sim 500^\circ$  заметно не разрушаются. Некоторое же уменьшение концентрации носителей тока с температурой, по-видимому, обусловлено либо образованием замкнутых цепей, либо ослаблением действия примесей. Рост подвижности носителей тока с температурой объясняется существованием межмолекулярных барьеров при их движении [5].

Поступило в редакцию  
2 IV 1966

*Г. М. Алиев, С. И. Мехтиева,  
Д. Ш. Абдинов*



Температурная зависимость электропроводности  $\sigma$  (1), термо-э.д.с.  $\alpha$  (2), постоянной Холла  $R$  (3) и магнитной восприимчивости  $\chi$  (4)