

ную цепь. Полимеры, синтезированные под влиянием продуктов взаимодействия бис-(π -кротил-С¹⁴-никельгалогенидов) с кислотами Льюиса, содержали около одного кротильного остатка на цепь (см. таблицу).

Полимеризация бугадиена в присутствии π -аллильных систем

Каталитическая система	Молярная активность $[C_4H_7NiX]_2$, имп/сек. [*] ·моль	Мол. вес полимера	Микроструктура полибугадиена, содержание звеньев, %			Радиоактивность полимера, имп/сек	Количество кротильных остатков на полимерную цепь
			чис-1,4	транс-1,4	1,2		
$(C_4H_7NiCl)_2$	$1 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	92	6	2	1,9	2,1
$(C_4H_7NiBr)_2$	$6,5 \cdot 10^5$	$4,8 \cdot 10^4$	45	53	2	30,0	2,2
$(C_4H_7NiJ)_2$	$2,95 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^4$	9	88	3	59,3	2,0
$(C_4H_7NiCl)_2 + TiCl_4$	$1 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^4$	94	4	2	1,9	0,95
$(C_4H_7NiJ)_2 + TiCl_4$	$2,95 \cdot 10^5$	$1,33 \cdot 10^5$	91	6	3	1,8	0,8

Полученные данные говорят о том, что π -аллильная структура активных центров сохраняется в течение всего процесса полимеризации.

Бис-(π -кротил-С¹⁴-никельгалогениды) синтезировали по методу Фишера [1] из соответствующих кротил-С¹⁴-галогенидов. Измерения радиоактивности полимеров производили по методике, опубликованной в работе [2].

Поступило в редакцию
9 VII 1966

Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, М. И. Лобач,
И. Я. Поддубный, В. Н. Соколов

ЛИТЕРАТУРА

1. E. O. Fischer, G. Bürgel, Naturforsch., 16b, 77, 1961.
2. В. Н. Соколов, Б. Д. Бабицкий, И. П. Бежан, В. А. Кормер, И. Я. Поддубный, Н. Н. Чеснокова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт № 411.

УДК 66.095.26+678.744

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В БЕЗВОДНОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Глубокоуважаемый редактор!

В ряде работ было обнаружено ускорение радикальной полимеризации винильных и аллильных мономеров в присутствии кислот Льюиса — координационно-ненасыщенных галогенидов Li, Zn, Mg, Al, образующих комплексы с функциональными группами мономера [1—6]. Нами обнаружено ускорение фотоинициированной ($\lambda = 313 \text{ м}\mu$) полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии сильной протонной кислоты — 4%-ного олеума. Скорость полимеризации и молекулярный вес полимера возрастают с увеличением концентрации серной кислоты, достигают максимума при $[H_2SO_4] / [MMA] \approx 1$ и при $[H_2SO_4] / [MMA] > 1$ несколько убывают; скорость полимеризации возрастает в 5 раз, молекулярный вес — в 3,5 раза. Обнаруженное ускорение полимеризации не может быть объяснено увеличением скорости инициирования в системе, хотя бы потому, что возрастание скорости сопровождается ростом молекулярного веса получаемого полимера. Трудно также представить, что наблюдаемый эффект обусловлен уменьшением скорости отрыва в системе, поскольку вязкость

в смеси MMA с серной кислотой возрастает всего в 5 раз, что не может быть причиной гель-эффекта в системе. Возрастание вязкости свидетельствует об образовании ассоциированного комплекса MMA с H_2SO_4 . Комплекс состава 1 : 1 был также обнаружен методом ИК-спектроскопии. В его спектре полосы валентных колебаний C=O- и C=C-связей соответственно сдвинуты на 55 и 10 см^{-1} в длинноволновую область. Можно полагать, что ускорение полимеризации MMA связано с ускорением реакции роста цепи в присутствии комплексообразователя H_2SO_4 . Роль комплексообразователя может сводиться к увеличению реакционной способности мономера или растущего радикала, а также к образованию упорядоченных роев молекул мономера, подобных «лабильным заготовкам» [7]. Вопрос о роли каждого из этих факторов является предметом наших дальнейших исследований.

Поступило в редакцию
11 VII 1966

П. П. Нечаев, В. П. Зубов,
В. А. Кабанов

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston. Proc. Roy. Soc., A241, 364, 1226, 1957.
2. С. Н. Bamford, S. Brumby, R. P. Wayne, Nature, 209, 292, 1966.
3. J. Parrot, H. Monteiro, Compt. rend., 2026, 251, 1960.
4. M. Imoto, T. Otsu, S. Shemizu, Makromolek. Chem., 65, 174, 180, 194, 1963.
5. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 2, 765, 1960.
6. В. Ф. Куликова, И. В. Волкова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, А. С. Поляк, В. А. Каргин, Материалы II Международного симпозиума по радиационной химии, Тихане, Венгрия, май, 1966.
7. В. А. Кабанов, И. М. Паписов, А. Н. Гвоздецкий, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1787, 1965.

УДК 66.095.265

ФОТОСОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩИХ МЕЖДУ СОБОЙ КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Глубокоуважаемый редактор!

Вопрос о роли комплексов с переносом заряда (КПЗ) при образовании сополимеров с чередующимися мономерными звеньями обсуждался в работах [1, 2]. Мы обнаружили, что смеси мономеров, образующих между собой КПЗ, чувствительны к излучению с энергией, соответствующей энергии переноса электрона от донорной компоненты комплекса к акцепторной. При облучении фильтрованным светом ртутно-кварцевой лампы 10%-ных растворов малеинового ангидрида (МА) (акцептор) в стироле (С) или винилбутиловом эфире (ВБЭ) (доноры) образуются сополимеры с отношением мономерных звеньев, равным единице. Сополимеры с таким же отношением мономерных звеньев образуются и при облучении растворов эквимолярных количеств мономеров в некоторых растворителях. Следует отметить, что сополимеризация не протекает при облучении раствора МА и стирола в диметилацетамиде.

МА образует КПЗ с 2-метил-4,5-дигидрофураном (МДГФ) и 2,3-дигидроцирпанием (ДГП). Облучение растворов МА в МДГФ и ДГП также приводит к сополимеризации, однако в этих случаях элементарный состав продуктов фотолиза не соответствует составу полимера с чередующимися мо-