

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Якубович, Г. Г. Розанцев, Г. И. Браз, В. П. Базов, Высокомолек. соед., 6, 838, 1964.
2. Н. Brown, J. Polymer Sci., 44, 9, 1960.
3. L. Pluimster, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A2, 2559, 1964.
4. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, В. Е. Курашев, Г. П. Лопатина, Высокомолек. соед., 6, 1251, 1964.
5. D. Burmeister, M. Sander, K. H. Bergert, Makromolek. Chem., 89, 199, 1965.
6. H. Vogel, C. S. Marvel, J. Polymer Sci., A1, 1531, 1963.
7. Г. Г. Розанцев, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, Ж. общ. химии, 34, 2974, 1964.
8. K. Morgan, J. Chem. Soc., 1961, 2343.
9. А. Я. Якубович, Р. М. Гитина, Высокомолек. соед., 8, 1137, 1966.
10. Р. С. Муромова, Г. В. Демидова, Г. Е. Овакимян, Высокомолек. соед., 6, 1145, 1964.

УДК 678.743:678.01:53/54

### О ПОВЫШЕНИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ БРОМИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В РЕЗУЛЬТАТЕ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ

*Ю. И. Василенок*

Известно, что полиэтилен можно легко хлорировать, бромировать и фторировать [1, 2], причем для возбуждения реакции удобнее всего пользоваться фотохимическим методом. Хлорирование полиэтилена осуществляется как в среде некоторых растворителей, так и в виде водной суспензии.

После введения галоида в макромолекулу полиэтилена свойства получаемого продукта существенно отличаются от свойств исходного. Термическая деструкция хлорсодержащих высокомолекулярных соединений наиболее подробно изучена на примере поливинилхлорида [3, 4]. В [3, 5] была исследована термическая деструкция хлорированного полипропилена при 100—250°. Было показано, что до 238° протекает практически только реакция дегидрохлорирования хлорированного полипропилена.

Деструкция бромированных полиолефинов менее изучена.

Мы обрабатывали образец полиэтилена высокого давления (число  $\text{CH}_3$ -групп / 100 С равно 3,3;  $[\eta] = 1,1$ ) бромом, выдерживая его пленку толщиной 30  $\mu$  в атмосфере, насыщенной парами брома, на свету в течение 17 час. при комнатной температуре. После

Рис. 1. Инфракрасный спектр полиэтилена в области 1600—1800  $\text{cm}^{-1}$ :

1 — до обработки,  $d \approx 30 \mu$ ; 2 — после дегидробромирования,  $d \approx 60 \mu$

удаления избытка брома при вакуумировании до постоянного веса при комнатной температуре ( $10^{-2} \text{ mm}$ ) содержание брома в образце достигало 19 вес. %. Пленка увеличилась по толщине до 67  $\mu$  и потеряла прозрачность. Затем образец выдерживали в течение 5 час. при 75°, давлении  $10^{-2} \text{ mm}$ .

После этого было измерено удельное объемное сопротивление пленки на воздухе ( $\rho_V$ ), которое при  $24^\circ$  равнялось  $1,3 \cdot 10^7 \text{ ом} \cdot \text{см}$ .

В ИК-спектре такой пленки наблюдали появление интенсивной полосы поглощения  $1640 \text{ см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к связи  $>\text{C}=\text{C}<$  (рисунок). При этом в спектре присутствует также широкая полоса поглощения в области валентных колебаний групп ОН. Полоса поглощения группы  $>\text{C}=\text{O}$  ( $1710 \text{ см}^{-1}$ ) слаба.

Таким образом, наиболее вероятно, что при нагревании с одновременным вакуумированием произошла термическая деструкция бромированного полиэтилена, при которой осуществлялось отщепление молекул НBr с образованием двойных связей. Процесс сопровождался частичным окислением, что видно из ИК-спектра.

Приведенные данные дают основание предположить, что уменьшение  $\rho_V$  (повышение электропроводности) полиэтилена следует отнести за счет образования двойных связей в макромолекуле и появления полисопряжения.

Выражаю благодарность А. Л. Гольденбергу за снятие ИК-спектров.

Научно-исследовательский  
институт полимеризационных  
пластмасс

Поступила в редакцию  
3 V 1966

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Полиэтилен и другие полиолефины (пер. с английского и немецкого), изд. «Мир», 1964.
2. Б. А. Кренцель, Хлорирование парафиновых углеводородов, изд. «Наука», 1964.
3. Б. А. Кренцель, Г. Е. Семенидо, Д. Е. Ильина, Высокомолек. соед., 5, 558, 1963.
4. Н. Н. г. Jellinek, Degradation of Vinyl Polymers, Acad. Press, N. J., 1955, p. 114.
5. Б. А. Кренцель, Г. Е. Семенидо, Д. Е. Ильина, М. В. Шишкова, Высокомолек. соед., 5, 564, 1963.

УДК 66.095.26:678(744+746):678=13

#### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*Р. Г. Каржаубаева, Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков*

В последние годы сильно возрос интерес к исследованию полимеризации и сополимеризации ацетиленовых мономеров, так как полимеры ацетиленового ряда часто обладают полупроводниковыми свойствами, а также высокой термостойкостью и рядом других ценных свойств.

В литературе описаны радиационная и термическая полимеризация фенилацетилена [1, 2], радикальная полимеризация фенилацетилена в присутствии перекиси бензоила [2] и динитрила азоизомасляной кислоты [3]. Менее изучена радикальная сополимеризация производных ацетиленена с винильными мономерами. Так, например, относительно фенилацетилена имеются только сведения о сополимеризации его с метилакрилатом [4], акрилонитрилом [5] и 2-винилпиридином [6].

Нами исследовалась кинетика и механизм сополимеризации фенилацетилена (ФА) с метилметакрилатом (ММА) при фотохимическом инициировании в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК).

Изучено также влияние небольших количеств ФА на полимеризацию MMA при глубоких степенях превращения.