

## Выводы

1. Полимеризацией в присутствии инициаторов радикального типа синтезированы полимеры метилового, этилового и аллилового эфиров муконовой кислоты.

2. Методом ИК-спектроскопии показано, что все полимеры имеют 1,4-транс-структуру.

3. Данные химического анализа и ИК-спектроскопии дают основание считать, что полимеризация диаллилмукооната протекает с образованием циклов путем взаимодействия сопряженной и несопряженной двойных связей.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 VII 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, M. Donati, M. Farina, Франц. пат. 1384399, 1964; Chem. Abstrs., 63, 744, 1965.
2. M. Donati, G. Perego, M. Farina, Makromolek. Chem., 85, 301, 1965.
3. J. Pospíšil, V. Ettel, S. Doeckalova, Chem. průmysl., 8 (33), 234, 1958.
4. S. Siggia, Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, London, 1949, p. 68.
5. L. R. Moffett, J. Organ. Chem., 27, 1454, 1962.
6. С. К. Захаров, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., 30, 1399, 1964.

УДК 66.095.26:678.744

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Л. В. Бабарэ, А. Н. Дремин, А. Н. Михайлов,  
В. В. Яковлев

Вопреки установленвшемуся в литературе мнению, что малеиновый ангидрид не полимеризуется в силу стерических затруднений, в последние годы удалось получить его полимер [1—4]. Процесс полимеризации инициировался  $\gamma$  (иногда  $\beta$ )-облучением или свободнорадикальными катализаторами. В описанных случаях проводилась полимеризация расплавленного или растворенного мономера. Заполимеризовать малеиновый ангидрид в твердом состоянии не удалось [5].

Представлялось интересным выяснить возможности полимеризации кристаллического ангидрида в своеобразных условиях сильного ударного сжатия, создаваемого детонацией заряда взрывчатого вещества. Ранее сообщалось о полимеризации при ударном сжатии ряда мономеров, причем некоторые из них не дают полимерных продуктов при иных методах полимеризации [6, 7].

Совсем недавно было также показано, что полимеризация в ударной волне происходит именно за время ударного сжатия кристаллического мономера ( $\sim 10^{-6}$  сек.). Реакция начинается при таком ударном сжатии, когда плотность сжимаемого мономера достигает плотности полимера [8]. Учитывая особенности процесса полимеризации при ударном сжатии, можно было предположить, что стерические затруднения в данных условиях могут не сыграть своей отрицательной роли.

Для проведения опытов по ударному сжатию применяли малеиновый ангидрид марки х.ч., очищенный дополнительно двукратной перегонкой (т. пл. 53,7—54°). Перед ударным сжатием исходный малеиновый ангидрид был предварительно спрессован в таблетки ( $\varnothing 30 \times 5$  мм). Плотность прессованных образцов колебалась в пределах 1,49—1,50 г/см<sup>3</sup>. Опыты проводили в медных и стальных ампулах. Методика проведения

ударного сжатия и сохранения образцов в процессе эксперимента подобна описанной в [7]. Образцы подвергали ударному сжатию при давлении входящей ударной волны  $\approx 80\ 000$  и  $96\ 000$  ат. Давление измеряли методом отражения [9] \*.

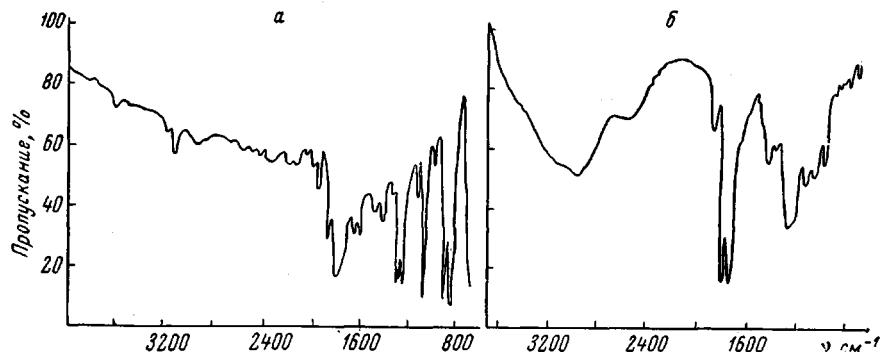
При вскрытии ампул в незначительных количествах выделялся газ, состав которого не исследовали.

Полученный после ударного сжатия образец растворяли в бутаноне. Отфильтрованная нерастворимая часть представляла собой мелкодисперсный черный порошок, выход которого возрастал с увеличением давления входящей ударной волны (0,7—1,1% на взятый в реакцию малеиновый ангидрид). Этот осадок является, вероятно, частью обуглившегося малеинового ангидрида.

Из фильтрата толуолом [4] был высажен коричнево-красный порошок, который отфильтровывали и сушили в вакууме при  $55^\circ$ . Выход выделенного соединения в проведенных опытах колебался в пределах 2,4—3,2% (на взятый в реакцию малеиновый ангидрид).

ИК-спектры исходного малеинового ангидрида и полученного производного приведены на рисунке, а и б. В отличие от ИК-спектра исходного малеинового ангидрида, в спектре полученного соединения отсутствуют полосы поглощения, соответствующие двойным связям  $C=C$  ( $1650$  и  $695\ cm^{-1}$ ).

ИК-спектр, приведенный на рисунке, б, идентичен ИК-спектрам полимеров малеинового ангидрида, полученных в жидкой фазе другими исследователями [3, 4]. Температура плавления полученного в наших опытах соединения равна  $128$ — $132^\circ$ . Характеристическую вязкость  $[\eta]$  определяли в бутаноне и уксусном ангидриде, которые предварительно



ИК-спектры малеинового ангидрида (а) и продукта ударного сжатия малеинового ангидрида (б)

щательно очищали разгонкой.  $[\eta]$  в бутаноне равна 0,056, в уксусном ангидриде — 0,059.

Молекулярный вес, определенный методом криоскопии в ледяной уксусной кислоте, равен  $16,2 \cdot 10^3$ .

Таким образом, при ударном сжатии кристаллического малеинового ангидрида был получен продукт полимеризации по связи  $C=C$ , аналогичный полимерам, образующимся из малеинового ангидрида в жидкой фазе (растворе или расплаве) при  $\gamma$ -облучении и под действием свободнорадикальных катализаторов [3, 4].

\* В работе [10] нами совместно с другими авторами при ударном сжатии малеинового ангидрида были получены смелообразные продукты, которые не исследовались. Давление ударного сжатия также не определяли.

## Выводы

1. Проведена полимеризация кристаллического малеинового ангидрида в условиях сильного ударного сжатия (80 000—96 000 *at*), созданного детонацией заряда взрывчатого вещества.

2. Полученный продукт полимеризации аналогичен полимерам, образующимся из малеинового ангидрида (в растворе или расплаве) под действием свободнорадикальных катализаторов или  $\gamma$ -облучения.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10 VI 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. D. Bartlett, N. Nozaku, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1495, 1946.
2. C. S. Marvel, E. I. Prill, D. F. De Tarr, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 52, 1947.
3. R. M. Ioshi, Makromolek. Chem., **53**, 33, 1962.
4. I. L. Lang, W. A. Ravelich, H. D. Clagrey, J. Polymer Sci., **A1**, 1123, 1963.
5. A. I. Restaino, R. B. Nlesgrobion, H. Mogawetz, D. S. Ballantine, G. I. Dienes, D. I. Metz, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2942, 1956.
6. Г. А. Агадуров, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, А. Н. Дремин, Т. Н. Игнатович, А. Н. Михайлов, В. Л. Тальрозе, П. А. Ямпольский, Высокомолек. соед., **7**, 180, 1965.
7. Те же, Докл. АН СССР, **165**, 851, 1965.
8. В. А. Веретеников, А. Н. Дремин, А. Н. Михайлов, Физика горения и взрыва, 1966, № 3, 95.
9. Г. А. Агадуров, А. Н. Демин, Докл. АН СССР, **128**, 261, 1959.
10. И. М. Баркалов, Г. А. Агадуров, А. Н. Дремин, В. И. Гольданский, Т. Н. Игнатович, А. Н. Михайлов, В. Л. Тальрозе, П. А. Ямпольский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 305.