ские исследования эластомеров показали, что искусственные структурообразователи оказывают влияние на размер надмолекулярных образований, т. е. способствуют образованию более мелкой структуры (рис. 3).

Поскольку во всех опытах введение искусственных структурообразователей изменяло надмолекулярную структуру полиэфируретанов, то естественно было оценить прочность и деформируемость образцов полиэфируретанов, содержащих и не содержащих искусственные структурообразователи.

На рис. 4 представлены кривые растяжения образцов полиэфируретанов, содержащих и не содержащих искусственные структурообразователи.

Как видно из рис. 4, введение в полиэфируретан 1—1,5% канальной сажи приводит к возрастанию прочности образцов. Аналогичные результаты были получены и для других структурообразователей.

Выводы

1. Обнаружена возможность направленного регулирования надмолекулярной структуры и свойств отвержденных олигомеров при помощи структурообразователей.

2. В присутствии структурообразователей образуются сферолиты меньших размеров и механическая прочность полимера возрастает. Одновременно обнаруживается эффект ускорения структурообразования (отверждения), что имеет большое практическое значение.

Научно-исследовательский институт пластических масс

Поступила в редакцию 12 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Раппопорт-Молодцева, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964; В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. И. Шапошников, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964; В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшвили, Высокомолек. соед., 6, 165, 1964.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. И. Курбатова, Докл. АН СССР, 162, 1092, 1965.
3. А. В. Ермолина, Л. А. Игонин, Л. А. Носова, И. И. Фарберова, К. В. Власова, Докл. АН СССР, 138, 614, 1961.

УДК 678.76:678.01:53

ИЗМЕНЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ СИГНАЛА ЭПР ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА ПРИ ЕГО ОБРАБОТКЕ

А. А. Берлин, Р. Н. Белова

Как известно [1—3], характерной особенностью полимеров с системой сопряжения является наличие в них парамагнетизма, по-видимому, ион-радикальной природы. Показано, что по мере увеличения интенсивности сигнала ЭПР, которое можно вызвать термическим и радиационным воздействиями [2—6], усиливается активирующее влияние парамагнитных центров на полимер с системой сопряжения, проявляющееся в повышении реакционной способности последнего [7—10]. До настоящего вре-

мени не было путей подхода к решению проблемы полного или частичного снятия парамагнетизма, позволяющей установить связь электрофизических и физико-химических свойств полимеров с системой сопряжения с наличием в них парамагнетизма.

Нами было изучено влияние обработки полимера с системой сопряжения полифенилацетилена на интенсивность сигнала ЭПР.

Полимер, синтезированный по методике, описанной в работе [11], обнаруживал характерный сигнал интенсивностью $5{,}1 \cdot 10^{17}$ *пмч/г*. Было установлено, что после обработки полифенилацетилена диметилформамидом в течение 10 час. при 22° и интенсивном перемешивании высаженный метанолом полимер не обнаруживал сигнала ЭПР. Нагревание обработанного полимера в течение 6 час. в вакууме (остаточное давление $2 \cdot 10^{-4}$ *мм*) при различных температурах показало, что начиная с 40°, сигнал восстанавливается и возрастает (рис. 1). Наблюдаемое нами явление, по-видимому, связано с эффектом блокировки активных центров полимера при образовании π-комплексов с донорными молекулами растворителя и распада этого комплекса при нагревании. Подтверждением такого предположения может служить обнаруженное нами наличие связанного азота в количестве 0,2% в образце после удаления диметилформамида и тренировки при остаточном давлении порядка 10^{-5} *мм* и отсутствие его в образцах, подвергнутых длительной термообработке при 120°.

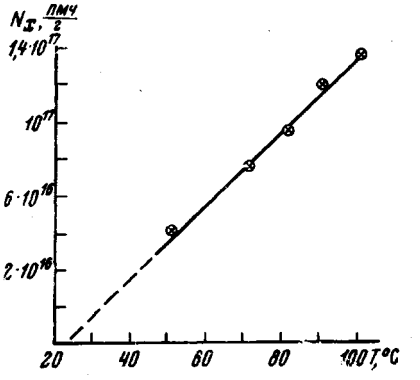

Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР полифенилацетилена от температуры при прогреве в вакууме. Время прогрева 6 час.

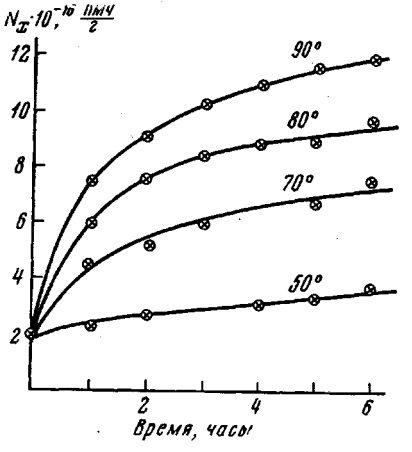

Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР полифенилацетилена от времени прогрева при различных температурах

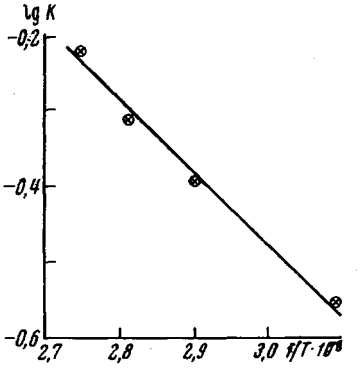

Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости реакции распада комплекса от обратной температуры

Была исследована динамика процесса нарастания парамагнетизма полифенилацетилена при прогреве в интервале 50—100°, когда полимер не претерпевает никаких изменений (рис. 2), и найдена энергия активации реакции распада комплекса, равная 4,5 *ккал/моль* (рис. 3).

Для объяснения обнаруженного эффекта в первом приближении можно принять, что при образовании π-комплексов парамагнитных молекул

полифенилацетилена, имеющих ион-радикальную природу и ответственных за наличие сигнала ЭПР, с электронно-донорными молекулами растворителя происходит вовлечение электронов донора в общую систему электронов ион-радикалов, что приводит к частичной компенсации спинов.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность В. М. Казаковой и Б. И. Шапиро за помощь, оказанную при снятии спектров ЭПР.

Выводы

1. При взаимодействии полимера с сопряженными связями полифенилацетилена с донорными молекулами растворителя возможно образование π-комплексов, приводящее к уменьшению интенсивности сигнала ЭПР.

2. Исследована динамика процесса нарастания парамагнетизма полифенилацетилена при его термообработке и найдена энергия активации реакции распада комплекса, равная 4,5 *ккал/моль*.

Институт химической физики
АН СССР
Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Хим. пром-сть, 1962, № 12, 23.
2. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 139.
3. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек соед., 1, 1817, 1959.
4. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Х. Гафуров, Докл. АН СССР, 156, 1371, 1964.
5. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Б. И. Лиогонький, Докл. АН СССР, 144, 1316, 1962.
6. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Высокомолек. соед., 2, 1103, 1960.
7. А. А. Берлин, С. И. Басс, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1962, 1494.
8. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1312.
9. А. А. Берлин, С. И. Басс, Докл. АН СССР, 150, 795, 1963.
10. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., 8, 736, 1966.
11. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Ю. Г. Асеев, И. М. Щербакова, Высокомолек. соед., 6, 1773, 1964.

УДК 678.762:678.01:54

О СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ КАРБАЛКОКСИКАРБЕНОВ К *цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНУ

И. С. Лишанский, В. А. Цитохцев, Р. Р. Костиков

Ранее было найдено, что карбалкоксикарбены присоединяются к *цис*-1,4-полибутадиену с образованием циклопропановых группировок в цепи полимера [1, 2]. Как известно, карбены присоединяются к олефинам с внутренней двойной связью стереоспецифически в *цис*-положение, т. е. с сохранением относительного пространственного расположения заместителей [3, 4] (например, из *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2 присоединением дибромкарбена получаются *цис*-1,2-диметил-3,3-дибромциклопропан и *транс*-1,2-диметил-3,3-дибромциклопропан соответственно). Поэтому продукт присоединения карбенов к *цис*-1,4-полибутадиену также является стереорегулярным. Однако присоединение несимметричнозамещенных карбенов, например карбалкоксикарбенов (КАОК), может приводить к появлению *син-анти*-стереоизомерии, связанной с расположением кар-