

## Выводы

1. Найдена резкая зависимость скорости исчезновения радикала дифенилпикрилгидразила при его взаимодействии с полифенилацетиленом от полярности среды.

2. Указанный эффект количественно объяснен учетом диполь-дипольного взаимодействия.

3. Показано, что при реакции дифенилпикрилгидразила с полифенилацетиленом активированный комплекс значительно поляризован.

Московский институт тонкой химической  
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
14 VII 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
2. А. А. Берлин, С. И. Басс, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1854.
3. А. А. Берлин, С. И. Басс, В. В. Якина, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1352.
4. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1962, стр. 126.

УДК 66.095.26:678.(742+762)-13

## КОНСТАНТЫ КАТИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ - И $\beta$ - ОЛЕФИНОВ С БУТАДИЕНОМ

*В. Я. Богомольный, Б. А. Долгоплоск*

В процессе катионной полимеризации диенов, как известно, получаются полимеры, ненасыщенность которых значительно ниже теоретической, что преимущественно связано с реакциями внутримолекулярной циклизации в цепи полимера [1]. Вероятность протекания реакций подобного типа подтверждается тем обстоятельством, что бутен-2, моделирующий внутреннюю двойную связь полибутадиена, близок по реакционноспособности к бутадиену [2]. В связи с этим представляло интерес определить относительную реакционноспособность других олефинов с различной электронной плотностью на двойной связи.

Относительная реакционноспособность олефинов в процессе катионной сополимеризации с диенами изучена очень мало [2—4]. Использование радиохимического метода анализа позволило [2] получить достоверные данные о составе сополимеров бутена-1 и бутена-2 с бутадиеном при катионной полимеризации. В настоящем сообщении приводятся значения констант катионной сополимеризации некоторых  $\alpha$ - и  $\beta$ -олефинов с бутадиеном.

В работе использовали 1,3-бутадиен, меченный С<sup>14</sup>, полученный из смеси радиоактивного и неактивного тетрабромида бутадиена. Хроматографически чистые  $\alpha$ - и  $\beta$ -олефины получены дегидратацией соответствующих спиртов с последующей ректификацией и очисткой методом препаративной хроматографии. Методика сополимеризации и анализа состава сополимеров аналогична ранее описанной [2]. Полимеризацию проводили в растворе в хлористом этиле при —40°. Концентрация мономеров в растворе составляла 20 мол. %, концентрация катализатора (AlCl<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O) — 0,1 мол. % к мономеру.

Относительную активность мономеров вычисляли по дифференциальному уравнению Майо и Льюиса. Расчет констант сополимеризации производили без учета участия двойных связей полимерной цепи в процессе полимеризации. Экспериментальные данные приведены на рис. 1 и в таблице.

Относительная активность олефинов по отношению к бутадиену в процессе сополимеризации может быть выражена значением величины  $1/r_1$  (см. таблицу). Как следует из экспериментальных данных, в указанном в таблице ряду мономеров относительная активность возрастает с увеличением электронной плотности двойной связи олефина.

Описанная в литературе корреляция параметров ионной сополимеризации с константами Гамметта и Тафта [5, 6] наблюдается и при катионной

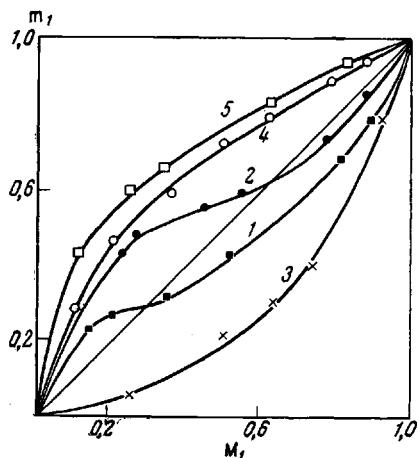


Рис. 1. Зависимость между составом мономерной смеси и составом сополимеров:  
1 — 2-метилбутен-2 — бутадиен-1,3; 2 — цис- и транс-бутен-2 — бутадиен-1,3; 3 — 2-метилбутен-1 — бутадиен-1,3; 4 — бутен-1 — бутадиен-1,3; 5 — 3-метилбутен-1 — бутадиен-1,3.  
 $M_1$  — Содержание бутадиена-1,3 в смеси мономеров (мол. доля);  $m_1$  — содержание бутадиена в сополимере (мол. доля)

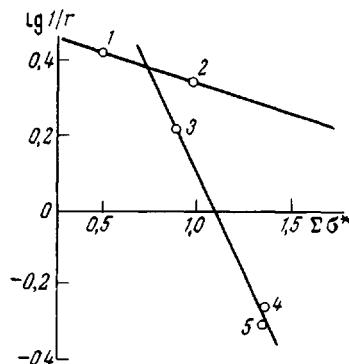


Рис. 2. Корреляция между значениями величин  $1/r_1$  и константами Тафта при катионной сополимеризации олефинов с бутадиеном:  
1 — 2-метилбутен-2; 2 — цис- и транс-бутен-2,  $\rho_1 = -0,13$ ; 3 — 2-метилбутен-1; 4 — бутен-1; 5 — 3-метилбутен-1,  $\rho_2 = -0,87$

сополимеризации олефинов с бутадиеном (рис. 2, таблица). Из этого следует, что по значениям  $\rho_1$  и  $\rho_2$  можно приближенно оценить относительную активность также и других олефинов для случая сополимеризации их с бутадиеном в сопоставимых условиях.

#### Параметры сополимеризации $\alpha$ - и $\beta$ -олефинов с бутадиеном

Олефин ( $M_2$ )	$r_2$	$r_1$	$\frac{1}{r_1}$	$\lg \frac{1}{r_1}$	$\Sigma\sigma^*$
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3$	0,90	0,38	2,63	0,4200	+0,49
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	0,15	0,45	2,22	0,3464	+0,98
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	6,7	0,6	1,67	0,2227	+0,88
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0,15	1,81	0,553	-0,2541	+1,37
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	0,05	2,0	0,5	-0,301	+1,355

#### Выводы

1. С помощью метода меченых атомов определены константы катионной сополимеризации бутадиена-1,3 с 2-метилбутеном-2, цис- и транс-бутеном-2, 2-метилбутеном-1, бутеном-1 и 3-метилбутеном-1.

2. Отмечена корреляция величин относительной активности олефинов и констант Тафта при катионной сополимеризации с бутадиеном.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Кропачева, Б. А. Долгоплоск, В. Ф. Оттен, К. Г. Голодова, Ж. общ. химии, 29, 1853, 1959.
2. В. Я. Богоомольный, Б. А. Долгоплоск, З. П. Чиркова, Докл. АН СССР, 159, 1069, 1964.
3. Е. Н. Immergut, G. Kollmann, A. Malatesta, Makromolek. Chem., 41, 9, 1960.
4. Пат. США 2356128, 1944; Chem. Abstrs, 39, 2263, 1945.
5. G. Natta, F. Danusso, D. Sianessi, Makromolek. Chem., 30, 238, 1959.
6. Y. Minoura, M. Miton, Makromolek. Chem., 99, 186, 1966.

УДК 678.01:53:678.742

## ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ И ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРА ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА В ВАЗЕЛИНОВОМ МАСЛЕ

*A. A. Трапезников, В. А. Ивановская*

В [1] было показано, что раствор полиизобутилена (ПИБ) со средневискозиметрическим молекулярным весом  $M = 2,3 \cdot 10^6$  в неполярном вазелиновом масле обладает ярко выраженной сдвиговой прочностью и гигантскими эластическими деформациями в предстационарной стадии деформации. Представляют интерес более высокие скорости деформации, чем применявшиеся ранее [1]  $\dot{\gamma} \leq 220-250 \text{ сек}^{-1}$ . Они могут затруднять развертывание клубкообразно свернутых молекул.

Исследование проводили на эласторелаксометре (модель 3) [1], обеспечивающем автоматическую запись сдвигового напряжения на шлейфовом осциллографе в зависимости от деформации. Применяли набор динамометров с различными константами упругости, которые подбирали так, чтобы максимальные углы поворота внутреннего цилиндра не превышали  $2,5^\circ$ . Это обеспечивало достаточную равномерность скорости деформации в начальный момент. Для исследований применяли сборный цилиндр [2] с разными вкладышами, что обеспечивало зазоры между коаксиальными цилиндрами от 0,1 до 0,03 см. Измерения проводили при  $20^\circ$ . Исследовали 5%-ный раствор в вазелиновом масле, приготовленный с использованием гексана, как описано в [1].

Согласно [1], переход через предстационарную стадию при высоких  $\dot{\gamma}$  приводит к деструкции полимера и к необратимому изменению деформационно-прочностных свойств, что обнаруживается при повторных измерениях того же образца. Во избежание этого для получения надежных результатов применяли для каждого измерения новую порцию раствора. Иногда проводили повторные опыты с одной и той же порцией, но эти результаты принимали во внимание (в особенности при  $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_r$ ) только для сравнения с данными, полученными со свежими порциями. В некоторых случаях значения при повторных измерениях совпадали со значениями при первых измерениях, но во многих случаях были заниженными.

Согласно [1], при возрастании  $\dot{\gamma}$  до  $\dot{\gamma} = 220 \text{ сек}^{-1}$  кривая  $P(\dot{\gamma})$  в интервале  $\dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_r$  приобретает отчетливую *S*-образность, подобную встречающимся на кривых напряжение — деформация для многих каучукообразных эластомеров в блоке (при малых скоростях деформации). При  $\dot{\gamma} = 220-250 \text{ сек}^{-1}$  обратимая деформация  $\dot{\gamma}_{\text{e max}}$  составляла 60—80 отн. ед. [1, 3]. Такая большая величина объясняется рыхлым клубкообразным состоянием молекул ПИБ в данном растворителе и возможностью сильного развертывания клубка. Измерения при более высоких  $\dot{\gamma}$  от 250 до  $900 \text{ сек}^{-1}$  показывают, что форма кривой  $P(\dot{\gamma})$  при повышении  $\dot{\gamma}$  существенно меняется (рис. 1). Средняя часть кривой, имеющая характер «площадки», по-