

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Краткие сообщения

Том (Б) XIV

1970

№ 7

### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:678.76

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ $\pi$ -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Известно, что  $\pi$ -аллильные комплексы переходных металлов являются катализаторами полимеризации диеновых углеводородов [1], ацетилена [2], а также димеризации пропилена [3]. Интересно было изучить в этой связи реакционную способность углеводородов, содержащих сопряженные двойную и тройную связи. Мы обнаружили, что винил- и винилпропенилацетилены также полимеризуются в присутствии  $\pi$ -аллильных комплексов никеля и циркония (таблица).

#### Полимеризация винилацетиленовых углеводородов

под влиянием  $\pi$ -аллильных систем

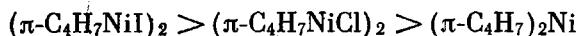
(25°, 2 часа, мольное отношение мономер:

: катализатор — 30:50)

$\pi$ -Аллильный комплекс	Мономер	Выход полимера, %
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiI})_2$	Винилацетилен	100
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$	»	100
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2$	Винилпропенил- ацетилен	100
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 + 2\text{AlBr}_3$	Винилацетилен	5
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7\text{NiCl})_2 + 2\text{TiCl}_4$	»	50
$(\pi\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Ni}$	»	63
$(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Zr}$	»	5

Полимеры после выделения их из реакционной среды этиловым спиртом представляют собой ограниченно растворимые в бензole порошки желтого цвета, которые не удалось расплавить при нагревании до 300°. Эти вещества по данным ИК-спектров являются поливинилацетиленами, образующимися в результате полимеризации исходного углеводорода исключительно по тройной связи.

ИК-спектры всех полимеров идентичны и независимо от строения применяемого  $\pi$ -аллильного комплекса имеют полосы поглощения в областях 1600—1660, 900 и 983  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для валентных и деформационных колебаний сопряженных двойных связей и винильной группы соответственно. Полосы поглощения тройной связи отсутствуют. По активности в реакциях с винилацетиленом  $\pi$ -аллильные комплексы никеля располагаются в ряд:



В отличие от бутадиена-1,3, который в присутствии бис-( $\pi$ -кротил)никеля претерпевает циклическую тримеризацию в циклододекатриен-1,5,9 [3], винилацетилен образует полимеры.

Введение в систему кислот Льюиса приводит к замедлению полимеризации, тогда как в случае диенов кислоты Льюиса повышают активность катализитической системы.

Поступило в редакцию  
9 VII 1969

B. A. Кормер, L. A. Чурлева,  
T. L. Юфа

#### ЛИТЕРАТУРА

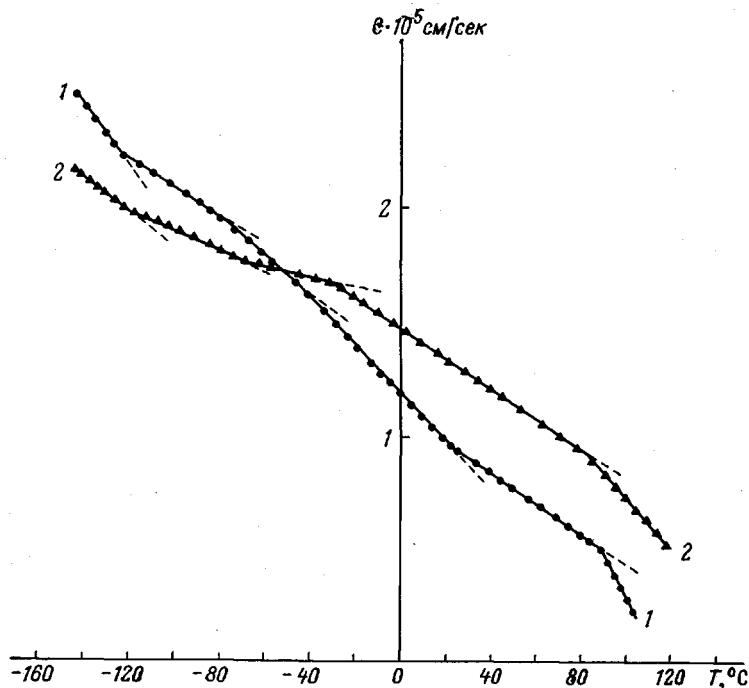
1. B. A. Кормер, B. D. Бабицкий, M. I. Лобач, Advances in Chem., 91, 306, 1969.
2. M. Dubini, Chimica e industria, 47, 772, 1965; M. Dubini, F. Montino, V. P. Chiusoli, Chimica e industria, 47, 839, 1965.
3. G. Wilke, Angew. Chem., 78, 157, 1966.

УДК 678.742:541.6:539.374

### АНОМАЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НА ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами были изучены динамические вязкоупругие свойства полиэтилена низкого давления (ПЭНД) и полиэтилена высокого давления (ПЭВД) в интервале температур  $-150\text{--}120^\circ$  акустическим методом [1] на частотах 20—2000 гц.



Зависимость скорости звука  $C$  в полиэтилене от температуры: 1 — ПЭВД; 2 — ПЭНД