

Найдено, %: C 73,56; H 4,55; S 10,80. $C_{18}H_{14}O_2S$. Вычислено, %:
C 73,44; H 4,79; S 10,89.

Аналогично из 1,0 г диацетилена VIII и 0,1 г Cu_2Cl_2 в 50 мл пиридина получали с количественным выходом поли-бис-(4-этокси-3-этилфенил)-сульфид.

Найдено, %: C 74,67; H 5,46; S 10,38. $C_{20}H_{18}O_2S$. Вычислено, %:
C 74,50; H 5,63; S 9,94.

Выводы

Разработан метод синтеза диацетиленовых производных серусодержащих ароматических соединений, окислительной поликонденсацией которых получены растворимые олигомеры ряда полиинополиаренсульфидов.

Институт химической кинетики и горения
СО АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, Н. М. Гусенкова, И. Е. Соколов, Е. И. Черепов, Высокомолек. соед., **Б9**, 468, 1967.
2. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, И. Е. Соколов, Е. И. Черепов, Труды II совещания по органическим полупроводникам, изд-во «Зинатне», 1968, стр. 247.
3. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, Н. М. Гусенкова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 900.
4. W. C. J. Ross, J. Chem. Soc., 1945, 536.

УДК 541.64:678.744

О МИГРАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АМИДА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Т. Н. Игнатьевич, П. А. Ямпольский, Л. М. Брагинцева

Как было показано ранее, образование линейного полимера не является единственным результатом действия ударной волны (УВ) с амплитудой ≥ 120 кб на акриламид (АА), очищенный двукратной перекристаллизацией из бензола (т. п. 84°) [1].

Исследование ИК-спектров показало (рисунок), что в образцах полиакриламида (ПАА) и растворимых в спирте примесей, образующихся наряду с ПАА, присутствует заметное количество вторичных амидных групп (плечо $\sim 1565 \text{ см}^{-1}$). Для растворимых образцов имидизация с образованием поперечных мостиков — CO — NH — CO — маловероятна, тем более что в этих образцах имеются и первичные амидные группы (полоса $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$, отсутствующая в спектре структурированного ПАА). Кроме того, в ИК-спектре растворимых образцов ослаблены, а в спектрах нерастворимых образцов отсутствуют полосы деформационных колебаний связей C — H при третичном углеродном атоме (две полосы $\sim 1360 \text{ см}^{-1}$), причем деформационные колебания групп CH_2 (две полосы $\sim 1460 \text{ см}^{-1}$) сохраняются. Эти факты можно объяснить тем, что полимеризация АА под действием УВ больших амплитуд может идти не только по C = C-связям, но и с участием азота амидной группы; в последнем случае образуется полипропилен. Это предположение проверяли на образцах ПАА, полученных в УВ с амплитудой 20—350 кб. Образцы были подвергнуты гидролизу (20%-ная HCl, 110° , 22 часа). В продуктах гидролиза нерастворимых образцов, полученных при амплитуде > 60 кб, и растворимых образцов, полученных при амплитуде > 80 кб, методом нисходящей бумажной хроматографии в системе пиридин — вода (65 : 35), был обнаружен β -аланин (R_f , 0,62; R_f , свидетеля 0,61).

Процесс миграционной полимеризации АА был впервые изучен Бресловым в 1957 г. [2], а затем другими исследователями [3]. Перенос протона от амидной группы к α -углеродному атому осуществляется при нагревании раствора АА с алкоголятами щелочных металлов.

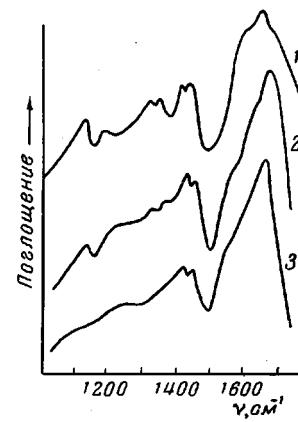
В [4] было показано, что, меняя условия полимеризации (концентрация мономера, полярность растворителя, температура), можно получить полимер, состоящий из звеньев поли- β -аланина и ПАА в разных соотношениях. Обнаружение в гидролизате образцов ПАА β -аланина дает основание предположить, что в условиях ударной волны осуществляется аналогичный процесс. Используя предложенную в [4] методику определения состава полимера по данным ИК-спектров, можно оценить содержание β -аланиновых звеньев в образцах ПАА, полученных при амплитудах, превышающих 120 кб, как близкое к 7–10 %.

Присутствие β -аланина было обнаружено также в продукте гидролиза фракции, растворимой в спирте (опыты при амплитудах 120 и 200 кб). Это согласуется с данными Бреслова [2] и Леони [5], показавших, что в реакционной смеси присутствуют олигомерные продукты.

В отличие от работ [2–5], где процесс с переносом протона идет в жидкой фазе, нами обнаружено образование звеньев поли- β -аланина при твердофазной полимеризации. Образование в твердой фазе различных полимеров в зависимости от условий процесса по аналогии с полимеризацией в растворе отмечали ранее для дикетена [6] и ацетальдегида [7].

Возможность получения под действием ударных волн больших амплитуд β -полипептида нуждается в дальнейшем исследовании.

Авторы выражают благодарность В. И. Гольданскому за цennую дискуссию и В. Н. Зубареву за содействие в работе.



ИК-спектры:

1 — растворимый ПАА, полученный при твердофазной радиационной полимеризации; 2, 3 — растворимый и нерастворимый ПАА соответственно, полученный в ударной волне (120 кб)

Выводы

1. Показано, что при действии на амид акриловой кислоты ударных волн с амплитудой 80–350 кб наряду с винильной полимеризацией идет миграционная полимеризация с образованием поли- β -аланина. Это явление сопровождается изменениями в ИК-спектрах, связанными с образованием вторичных амидных групп и исчезновением третичного углеродного атома.

2. Доказательством миграционной полимеризации служит обнаружение β -аланина в гидролизатах образцов с помощью бумажной хроматографии.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Игнатович, И. М. Баркалов, И. Н. Дулин, В. Н. Зубарев, П. А. Ямпольский, Химия высоких энергий, 4, № 6, 1970.
2. D. S. Breslow, G. E. Hulse, A. S. Madlack, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3760, 1957.
3. N. Ogata, Makromolek. Chem., 40, 55, 1960; Н. Тапи, Makromolek. Chem., 76, 82, 1964; Л. Троссарелли, М. Джайта, Г. Камено, Сб. Материалы международного симпозиума по полимерам, изд-во «Мир», 1968, стр. 230.

4. Н. Накаяма, Т. Нигасимура, С. Окамура, Kobunshi Kagaku, 23, 433, 439, 537, 1966; 24, 261, 1967.
5. А. Леони, С. Франса, Г. Полья, J. Polymer Sci., 6, A-1, 3187, 1968.
6. Э. С. Шрейнер, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 156, 396, 1964.
7. И. М. Паписов, Т. А. Писаренко, А. А. Панасенко, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 156, 669, 1964.

УДК 678.742:539

К ВОПРОСУ О ФОТОПРОВОДИМОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА

В. П. Сичкарь, С. Э. Вайсберг, В. Л. Карпов

Известно, что проводимость полимерных диэлектриков носит в основном ионный характер [1], что подтверждается отсутствием заметной фотопроводимости в этих материалах, ибо потенциал ионизации полимерных молекул весьма высок. Однако, как показали исследования, проведенные в работе [2], некоторые полимерные материалы могут содержать примеси

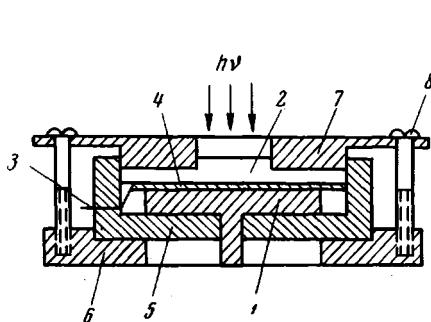


Рис. 1

Рис. 1. Конструкция зажимов для образца:

1 — измерительный электрод из латуни с посеребренной поверхностью (электролитическим методом); 2 — высоковольтный электрод из отшлифованного прозрачного кварцевого стекла, на нижнюю поверхность которого нанесен тончайший проводящий слой SnO_2 , полученный высокотемпературной возгонкой из $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 3 — посеребренная проволока, через которую осуществляется контакт с высоковольтным электродом; 4 — образец (пленка 50—100 μm); 5 — вкладыш из фторопластика; 6, 7 — прижимные фланцы; 8 — крепежная шпилька

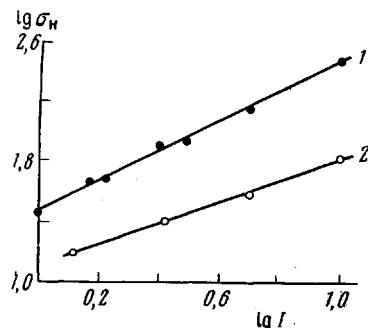


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость наведенной электропроводности (σ_h) от интенсивности облучения (I):
1 — ПЭ низкой плотности, 2 — радиационно синтезированный полиэтилен

1 — ПЭ низкой плотности, 2 — радиационно синтезированный полиэтилен

с низким потенциалом ионизации (<5 эв). Наличие таких примесей должно привести к возникновению заметной фотопроводимости, начиная с некоторой пороговой длины волны [3].

Нами была исследована фотопроводимость технического полиэтилена (ПЭ) низкой плотности (пленка 50 μm) и радиационно синтезированного ПЭ (пленка 100 μm). В качестве источника светового облучения использовали ксеноновую лампу ДКсШ-1000. Измерения проводили в вакууме 10^{-4} — 10^{-2} мм при комнатной температуре. Погрешность измерений тока не превышала 10 %. Конструкция зажимов для образца представлена на рис. 1.

С помощью цветных оптических светофильтров был установлен порог возникновения фотопроводимости, соответствующий $\lambda = 2800$ Å для ПЭ низкой плотности и $\lambda < 2800$ Å для радиационно синтезированного ПЭ.