

впервые установили различие зависимостей σ от F в эластомерах со стабильной (вулканизация перекисью дикумила) и лабильной (вулканизация гидроокисью кальция) сетками (рисунок). Заштрихованные области на рисунке соответствуют значениям $\sigma = \sigma(F)$ для вулканизатов с различной плотностью сетки. Разрывные значения σ обозначены цифрами. Видно, что при достаточно плотной солевой сетке перед разрывом достигается высокая степень ориентации, тогда как для ковалентной сетки величина F ограничена, что согласуется с теорией ориентации эластомеров со стабильными поперечными связями [1]. Рост σ в случае солевой сетки при фиксированной величине F означает увеличение производимой при ориентации работы и связан с расходованием упругой энергии наиболее растянутых участков молекул при перестройке взаимодействующих полимерных цепей и солевых узлов вследствие перегруппировки ионных связей.

A. B. Коренная, K. B. Нельсон

Поступило в редакцию
2 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Roe, W. R. Krigbaum, *J. Appl. Phys.*, 35, 2215, 1964.

УДК 541.64:547.315.2

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИ- И ТРИХЛОРАЛКАДИЕНОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Нами изучена активность в реакциях радикальной полимеризации некоторых новых хлоралкадиенов, которые являются хлор- и хлоралкилпроизводными хлоропрена (таблица, мономеры I—VI).

Реакционная способность хлоралкадиенов определяется положением атомов хлора в молекуле: хлоралкадиены со свободной метиленовой группой полимеризуются примерно с такой же скоростью как хлоропрен; хлоралкадиены с метиленовой группой, содержащей хлор, в обычных условиях мало активны, для синтеза их полимеров требуется применение высокого давления [1, 2].

В то время как при полимеризации хлоропрена образуются в больших количествах нерастворимые полимеры при достижении $\sim 30\%$ превраще-

Реакционная способность хлоралкадиенов в радикальной полимеризации и свойства их полимеров (80° , в бензоле)

Мономер №	Хлоралкадиен	$k_p/k_o^{0,5} \cdot 10^3$	$M \cdot 10^{-3}$	$T_c, {}^\circ\text{C}^{**}$	$T, {}^\circ\text{C}$ (начало потери веса)	Относительное удлинение, %	Содержание 1,4-звеньев в полимере, %
I	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$ (хлоропрен)	1,44	~ 500	-50	150	900	95
II	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	2,08	800	30	110	1050	85
III	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{(CH}_2)_3\text{Cl}$	0,94	500	15	150	600	70
IV	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CHCl}_2$	1,02	100	50	200	Хрупкий	50
V	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	0,04	400 ***	80	200	50	100
VI	$\text{CHCl}=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{(CH}_2)_3\text{Cl}$	0,02	150 ***	100	180	10	70

* k_p, k_o — константы роста и обрыва соответственно.

** T_c — температура стеклования.

*** Полимер получен под давлением 6000 атм.

ния мономера в полимер, нами впервые показано, что при полимеризации всех хлоралкадиенов (за исключением мономера II) вплоть до 100% превращения образуются высокомолекулярные, полностью растворимые полимеры. При этом полимеризацией хлоралкадиенов могут быть получены как типичные каучуки, не уступающие по высокоэластичности полихлоропрену, так и пластики, легко прессующиеся под давлением.

Благодаря увеличению содержания хлора в полимерах от 40% в полихлоропрене до 50—60% в полихлоралкадиенах повышается их термическая устойчивость (таблица).

Макромолекулы полихлоралкадиенов, по данным ИК- и ПМР-спектроскопии, содержат в своем составе звенья 1,4- и 3,4-структур, причем содержание линейной структуры зависит от положения атомов хлора в молекуле. В настоящее время исследуются различные факторы, влияющие на реакционную способность хлоралкадиенов, структуру и свойства их полимеров.

*И. И. Воинцева, Т. А. Соболева, А. П. Супрун,
А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский*

Поступило в редакцию
5 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

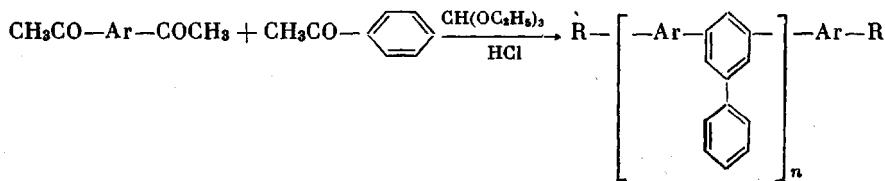
1. А. П. Супрун, В. М. Жулиин, Т. А. Соболева, И. И. Воинцева, Т. Т. Васильева, Авт. свид. 325235, 1971; Бюлл. изобретений, 1972, № 3.
2. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, И. И. Воинцева, Т. Т. Васильева, Авт. свид. 335255, 1971; Бюлл. изобретений, 1972, № 13.

УДК 541.64:542.954:547.537

ПОЛИЦИКЛОКОНДЕНСАЦИЯ АЦЕТИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ ПОЛИФЕНИЛЕНОВОГО ТИПА

Глубокоуважаемый редактор!

С целью нахождения новых способов получения полифениленов нами исследована возможность использования известной из органической химии реакции конденсации кетонов с образованием бензольного кольца [1—3] для синтеза полифениленов путем осуществления процесса поликлоконденсации. Нами найдено [4], что использование диацетильных соединений, таких как *n*-диацетилбензол, 4,4'-дикаетилдифенил, 4,4'-диацетилдифенилоксид, 4,4'-диацетилдифенилметан, как правило, совместно с моноацетильными соединениями, например с ацетофеноном, в определенных условиях позволяет синтезировать растворимые полифенилены сравнительно невысокого молекулярного веса с концевыми реакционноспособными группами. При эквимольном соотношении ди- и моноацетильных соединений при условии их близкой реакционной способности можно предположить образование линейных полимеров (ИК-спектроскопия, элементный анализ) по схеме



где R = — COCH₃ или — C(OC₂O₄)₂CH₃.