

реакции [6]. Нами было выдвинуто предположение, что структурирование последних обусловлено дальнейшим уплотнением макромолекул в поли-ацетовую систему за счет группировок $-\text{CH}_2\text{C}=\text{CC}=\text{CCH}_2-$. Учитывая, что окислительная поликонденсация также катализируется солями меди, полученные результаты можно рассматривать как доказательство ранее выдвинутого предположения.

Электропроводность полимеров измеряли при 20° на таблетированных образцах диаметром 20 мм и толщиной 1–2 мм, приготовленных методом прессования (манометрическое давление 100 кГ/см²); для улучшения контактов на поверхности таблеток вакуум-напылением наносили тонкий слой меди. Измерения проводили на приборе МОМ-ЗМ.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре ИХФ-2; эталоном служил дифенилцирклизидразил.

Гексадиинол-1,6 [7], его дифениловый эфир и дibenзоат [8] синтезировали по известным методикам.

Полимеризация. В 50 мм сухого циридина последовательно растворяли однохлористую или уксуснокислую медь, затем днацетиленовое соединение и кипятили при 130° . Количество компонентов и продолжительность полимеризации приведены в таблице. Реакционную смесь разбавляли эфиrom, отфильтровывали полимер, тщательно обрабатывали его разбавленной (1 : 10) соляной кислотой, промывали водой и сушили в вакууме 12 тор/54°.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
4 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Акопян, И. С. Цатуриян, С. Г. Мацоян, Арм. химич. ж., 26, 1006, 1973.
2. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, А. Ф. Лунин, С. А. Низова, Органические полимерные полупроводники, «Химия», 1971, стр. 25.
3. F. Bohlmann, E. Inhoffen, Chem. Ber., 89, 1276, 1956; F. Bohlmann, Angew. Chem., 69, 82, 1957.
4. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, М. Г. Чайсер, Р. Р. Шифрина, Высокомолек. соед., 49, 2219, 1967.
5. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. химич. ж., 22, 858, 1969; 23, 716, 1004, 1970; Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мацоян, Высокомолек. соед., Б12, 611, 1970.
6. Ю. П. Кудрявцева, Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 87.
7. W. Reppe, Liebigs Ann. Chem., 596, 51, 1955.
8. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Магсумов, Высокомолек. соед., 6, 1642, 1964.

УДК 541.64:547.315.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ СИСТЕМ ХЛОРОПРЕН — ПИПЕРИЛЕН И ХЛОРОПРЕН — α -МЕТИЛСТИРОЛ

A. З. Меркулова, A. Л. Клебанский, B. A. Барташев

Сополимеризацию хлоропрена с пипериленом (1-метилбутадиен-1,3) и α -метилстиролом (МС) проводили в ампулах, в гомогенной массе, в атмосфере азота при 40° . В качестве катализатора использовали перекись бензоила (0,8% к мономерам) в виде бензольного раствора. В разных сериях опытов мольное соотношение хлоропрен : пиперилен составляло 4 : 1, 3 : 2 и 2 : 3, хлоропрен : МС — 4 : 1 и 3 : 2.

Свежеперегнанный хлоропрен имел d_4^{20} 0,9570 и n_D^{20} 1,4585; пиперилен — d_4^{20} 0,6800 и n_D^{20} 1,4280. МС после отмычки от гидрохинона и отгонки в вакууме в токе азота имел т. кип. 60—62°/20 тор, d_4^{20} 0,9143, n_D^{20} 1,5378. Полимеризацию прерывали введением неозона-Д (т. пл. $\sim 104^\circ$).

в виде бензольного раствора. Бензол имел n_D^{20} 1,5011. Полимер высаживали метиловым спиртом (n_D^{20} 1,3295) и очищали переосаждением из бензольных растворов. Состав сополимеров рассчитывали по содержанию хлора, определяемого методом Кариуса.

Отклонения в определениях хлора в сополимерах хлоропрена с пипериленом и МС составляли $\pm 0,072$ и $\pm 0,075$, что соответствует $\pm 0,22$ мол. % хлоропрена для сополимеров хлоропрена с пипериленом и $\pm 0,15$ мол. % для сополимеров с МС.

Таблица 1
Результаты расчета r_1 и r_2 для разных систем

M_1 в исходной смеси, мол. %	Глубина полимеризации, %	Незаполимеризовавшийся хлоропрен, мол. %	r_1	r_2
Хлоропрен (M_1) — пиперилен (M_2)				
80,00	3,0	77,070	$11,0 \pm 1,0$	$0,105 \pm 0,06$
79,55	6,9	72,815		
59,20	2,2	57,137		
59,50	4,0	55,743		
60,90	2,3	37,094		
Хлоропрен (M_1) — МС				
78,68	3,0	75,76	$10,05 \pm 0,55$	$0,097 \pm 0,033$
79,97	2,9	77,15		
59,85	5,7	54,533		
40,00	3,5	36,947		

Расчет констант сополимеризации произведен по упрощенному дифференциальному уравнению состава сополимера в интегральной форме по методу Медведева [1]. Результаты расчета приведены в таблице, из которых видно, что пиперилен и МС проявляют при сополимеризации с хлоропреном малую реакционную способность.

Поступила в редакцию
4 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.

УДК 541.64:547.391.3

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА, МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АКРИЛОНИТРИЛА

Я. М. Билалов, Ф. В. Мамедов, В. И. Анашкин,
Ф. М. Тагиева

В данной работе рассматривается синтез привитого сополимера на основе этиленпропиленового каучука (ЭПК), МАН и акрилонитрила (АН). Введение одновременно карбоксильных групп, дающих возможность осуществлять металлоксидную вулканизацию ЭПК, и нитрильных групп, способных при термообработке сшиваться и увеличивать скорость вулканизации, должно придать резинам такого сополимера ряд ценных свойств,