ции соли Na — МАК на величину индукционного периода обнаружено полярографическим методом в работе [1].

Нами были исследованы процессы сополимеризации в присутствии различных солей МАК. Полученные кинетические кривые показаны на рис. 3; как видно, наличие солей заметно ускоряет процесс полимеризации, причем во всех случаях максимальная глубина превращения составляет не менее 95—96%. Ускоряющее действие солей зависит от металла, и по своей активности они располагаются в ряд: Bi>Ba>Na.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию 11 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *Е. В. Кузнецов, Л. А. Богоявленская,* Высокомолек. соед., *7*, 259, 1965.
2. *С. М. Кочергин, В. П. Барабанов,* Высокомолек. соед., *4*, 1210, 1962.
3. Методы анализа акрилатов и метакрилатов, «Химия», 1972, стр. 66.
4. *В. П. Прокопьев, П. Г. Тишков,* Труды Казанского хим.-техн. ин-та, *36*, 231, 1967.
5. *В. П. Прокопьев, А. В. Косточко, А. Д. Шестакова, П. Н. Тишков,* Труды Казанского хим.-техн. ин-та, *34*, 354, 1965.
6. *А. И. Шрейберт, А. П. Хардин, П. Г. Тишков, В. П. Прокопьев, А. Д. Шестакова,* Высокомолек. соед., *Б9*, 517, 1967.
7. *Б. И. Утэй, Б. М. Зуев, Л. Х. Ахметгалеева, Е. В. Кузнецов,* Труды Казанского хим.-техн. ин-та, *56*, 130, 1975.
8. *G. Bonera, P. De Stefano, A. Rigamonti,* J. Chem. Phys., *37*, 1226, 1962.
9. *Х. С. Багдасарьян,* Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
10. *А. Леше,* Ядерная индукция, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 307.
11. *П. Г. Тишков, В. П. Прокопьев, А. Д. Шестакова, А. В. Косточко,* Труды Казанского хим.-техн. ин-та, *36*, 574, 1967.

УДК 541.64(233+462.8)

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРОВ АЦЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АМИНОВ

А. Г. Смирнов, А. Г. Филимошкин, Ю. Г. Кряжев

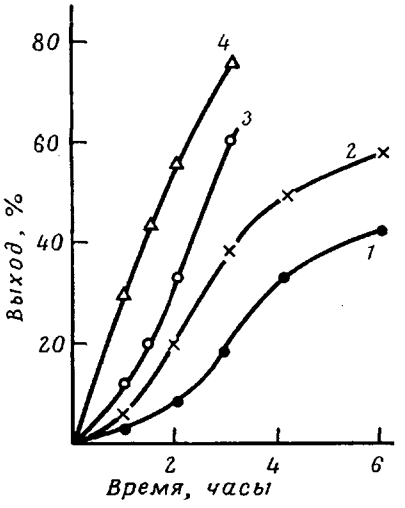
Полимеризация ацетиленовых производных представляет интерес в связи с получением полимеров с системой сопряженных связей (ПСС), обладающих комплексом характерных свойств. Однако проведение процессов термической и инициированной полимеризации сталкивается с рядом трудностей из-за высоких температур. Так, диметиловый (ДМЭ) и диэтиловый эфиры ацетилендикарбоновой кислоты (ДЭЭ) не полимеризуются под действием инициаторов радикальных реакций при 130—140°, но они могут быть заполимеризованы без инициатора при 180—300° за 10—15 час. с выходом 30%.

В работе [1] была показана возможность использования донорно-акцепторных комплексов для активации ацетиленовой связи. Используя этот принцип активации тройной связи, мы показали, что в присутствии аммиака и различных аминов происходит активация молекул ДМЭ и ДЭЭ, что влечет за собой понижение суммарной энергии активации образования ПСС и повышение выхода продуктов до 85—99% [2]. Ниже приведены некоторые результаты этих исследований.

Исходные ДМЭ и ДЭЭ получали по методу [3]; чистота мономеров по данным ГЖХ составляла 99,8%. В качестве аминов использовали пиридин, 2,6-диметилпиридин, триэтиламин, трибутиламин и N,N-диметиланилин, которые очищали по общепринятой методике [4].

Полимеризацию ДЭМ и ДЭЭ проводили в ампулах в растворе в бензоле при температурах 22—270° (концентрация мономеров 2—4 *моль/л*; соотношение мономер : амин=1 : 1). Заполненные ампулы тщательно продували аргоном и запаивали. Температуру полимеризации регулировали с точностью ±0,5°. Через определенные промежутки времени ампулы извлекали и охлаждали. Полимер высаживали в гексан, отфильтровывали, промывали несколько раз гексаном и сушили в вакууме. Конверсию мономера определяли весовым методом.

В настоящей работе сделана попытка определить кинетические параметры полимеризации ДМЭ и ДЭЭ в присутствии аминов для выяснения механизма этой реакции. Естественно предположить, что донорно-акцепторное взаимодействие между молекулами аминов и эфиров, изменяющее



Зависимость выхода полимера на основе ДМЭ в присутствии трибутиламина от продолжительности полимеризации: *1* — 70, *2* — 80, *3* — 90, *4* — 100°

их электронное состояние, создает более благоприятные кинетические условия для осуществления полимеризации, понижая энергию переходного состояния при перегибридизации углерода из sp в sp^2-состояние. Действительно суммарная энергия активации полимеризации мономеров E_a закономерно изменяется в изученных системах в зависимости от строения реагирующих веществ, причем наибольшую роль, видимо, играет стерический фактор. Так, полимеризация ДЭЭ в отсутствие аминов протекает с E_a в 1,5 раза большей, чем полимеризация ДМЭ, а в присутствии триэтиламина — в 2 раза (таблица).

Значения суммарной F полимеризации ДМЭ и ДЭЭ в присутствии аминов

Мономер	Значения E_a (*ккал/моль*)					
	пиридин	2,6-диметилпиридин	триэтиламин	трибутиламин	N,N-диметиланилин	термическая полимеризация без амина
ДМЭ	–	–	7,1	16,0	17,8	20,6
ДЭЭ	9,9	10,8	14,4	27,2	–	31,7

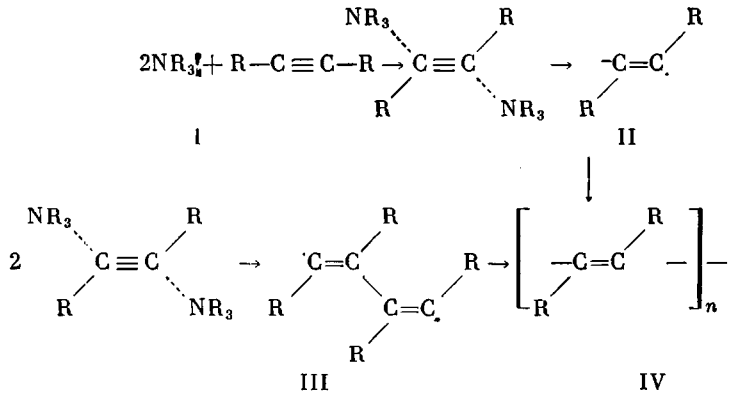
Изучение макрокинетики полимеризации ДМЭ и ДЭЭ показало, что этот процесс до степени превращения 30—40% подчиняется закономерностям реакции второго порядка (график в координатах $1/c$ — время хорошо спрямляется независимо от природы амина и температуры; это позволило рассчитать константы скорости при различных температурах и E_a, приведенные в таблице).

Ранее нами было показано, что триэтил- и трибутиламины образуют с ДМЭ и ДЭЭ донорно-акцепторные комплексы состава 2 : 1 [5]. Максимальный выход поли-ДМЭ и поли-ДЭЭ также наблюдается в системах, где

соотношение компонентов близко к составу комплексов, что указывает, на участие активированных молекул ДМЭ и ДЭЭ в реакции полимеризации. Кроме этого, S-образный характер кривых конверсий при низких температурах (рисунок) свидетельствует об участии активированных молекул мономеров в реакции полимеризации [6].

При донорно-акцепторном взаимодействии может происходить полный перенос электрона, и в реакции роста полимерной цепи могут участвовать как комплексы с полным переносом заряда, так и неполным [1, 7, 8].

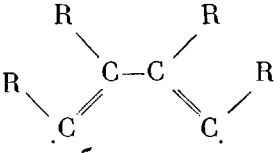
Принимая во внимание вышеизложенные экспериментальные и литературные данные, можно предложить следующую возможную схему получения полимеров на основе ДМЭ и ДЭЭ:



R=CR_3COO, NR_3 — третичные амины

Смесь триэтиламина с ДМЭ в бензоле обнаруживает сигнал ЭПР с g-фактором, близким к двум. Нам не удалось зарегистрировать сверхтонкую структуру спектра ЭПР исследованных систем, что не позволило остановить выбор на одной из возможных структур типа II или III, участвующих в росте цепи. Однако наличие пороговой концентрации, при которой происходит регистрация спектра ЭПР, а также бóльшая по сравнению с монозамещенными ацетиленами симметрия молекул ДМЭ и ДЭЭ, предрасполагающая к гомолизу тройной связи, позволяют предположить, что рост цепи преимущественно протекает по бимолекулярному механизму через *транс*-бирадикал III.

Последующая рекомбинация бирадикалов приводит к получению *транс*-поли-ДМЭ и *транс*-поли-ДЭЭ (IV) невысокой молекулярной массы из-за нарастающей инактивации реакционных центров (коэффициент полимеризации n=6—8).

Наличие *цис*-бирадикала  можно исключить, так как его присутствие в системе неизбежно приводило бы к циклической тримеризации с образованием гексаалкиловых эфиров меллитовой кислоты, которые не были выделены. Интересно отметить, что ДМЭ в присутствии пиридина в среде ледяной CH_3COOH тримеризуется с образованием гексаметилового эфира меллитовой кислоты [9].

Идентификацию поли-ДМЭ и поли-ДЭЭ проводили на основании данных ИК-, ЭПР-, ПМР- и электронных спектров и элементного анализа, причем результаты этих исследований согласуются с результатами, полученными при исследовании термически заполимеризованных ДМЭ и ДЭЭ.

Институт химии нефти СО АН СССР
Томский государственный
университет

Поступила в редакцию
11 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. С. Серебренников, Л. Л. Стоцкая, Б. Э. Давыдов, Г. Б. Карпачева,* Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по комплексам с переносом заряда и ион-радикальным солям, Рига, 1973, стр. 54.
2. *А. Г. Смирнов, В. И. Климов, А. Г. Филимошкин, Ю. Г. Кряжев,* Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии ацетилена, Тбилиси, 1975, стр. 553.
3. *Э. Хэнтресс, Т. Лессли, Дж. Борштейн,* Синтезы органических препаратов, 1953, вып. 4, стр. 186.
4. *А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс,* Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
5. *А. Г. Смирнов, В. С. Райда, А. А. Великов, А. Г. Филимошкин, Ю. Г. Кряжев,* Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по комплексам с переносом заряда и ион-радикальным солям, Рига, 1976, стр. 63.
6. *Г. Б. Сергеев, И. А. Леенсон,* Успехи химии, *41*, 1566, 1972.
7. *Н. М. Соболева, Т. Ф. Карпенко, Г. Ф. Дворко,* Докл. АН УССР, *Б6*, 542, 1973.
8. *Г. Ф. Дворко, Е. А. Шилов,* Ж. теор. и эксперим. химии, *3*, 606, 1967.
9. *O. Diels, K. Alder,* Liebigs Ann. Chem., *498*, 16, 1932.

УДК 541.64:547.458.81:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМИРУЕМОСТИ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ

Ш. Туйчиев, Н. Султанов, Д. Рашидов, Е. Т. Магдалёв, В. И. Сармина, Б. М. Гинзбург

В работах [1—9] рентгенографически исследовано изменение больших периодов в ориентированных полимерах при их одноосном растяжении вдоль оси текстуры. При этом наблюдали различные соотношения между относительным удлинением образца ε_0 и относительным увеличением больших периодов ε_c. В случае $\varepsilon_c<\varepsilon_0$ считалось, что имеет место проскальзывание фибрилл относительно друг друга в продольном направлении; случай $\varepsilon_c=\varepsilon_0$ связывали с отсутствием такого проскальзывания при однородности фибрилл, а случай $\varepsilon_c>\varepsilon_0$ — с неоднородностью деформации фибрилл [3, 4, 6]. Однако во всех перечисленных работах при упругом растяжении образцов всегда наблюдали рост ε_c и увеличение интенсивности малоуглового рефлекса.

При растяжении ориентированных пленок из сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом мы обнаружили некоторые особенности изменений малоугловых рентгенограмм, не встречавшиеся нам в литературе.

Исходными объектами исследования служили пленки из сополимера, предварительно вытянутые в комнатных условиях на 200%. Эти ориентированные образцы ступенчато растягивали вдоль направления первичной вытяжки и в растянутом состоянии исследовали на установке КРМ-1 (Cu K_α-излучение, фильтрованное Ni).

На рисунке, *а* представлены кривые распределения интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей в меридиональном направлении при различной величине ε_0. По мере роста ε_0 наблюдается падение интенсивности и отсутствие (в пределах ошибок эксперимента) или очень незначительное смещение рефлекса при самых малых (до ~10%) и самых больших (>40—45%) значениях ε_0 (рисунок, *г* кривая *1*). Наблюдаемые изменения обратимы. На большеугловых рентгенограммах при растяжении наблюдается увеличение интенсивности рефлексов, особенно заметное при $\varepsilon_0>40\%$. Малоугловые фоторентгенограммы показывают, что рефлекс