

лишний раз подтверждает зависимость концентрации ПМЦ от величины внутренних напряжений. Уменьшение концентрации ПМЦ сопровождается деформационными изменениями в пленках в виде усадок при низких температурах и удлинений при более высоких температурах (рис. 3). Величина деформационных изменений зависит от влажности пленок и способа их приготовления и сушки.

Рассмотрим причины, обусловливающие зависимость концентрации ПМЦ от величины внутренних напряжений и уменьшение ее при нагревании пленок в определенной области температур. Изученные полимеры принадлежат к классу жесткоцепных полимеров, для которых термодинамически равновесным является упорядоченное состояние с выпрямленными цепями [6]. Следовательно, можно предположить, что сигнал ЭПР в исходных пленках полимеров вызван образованием радикальных состояний при нарушении π-связей между атомами азота и углерода гетероцикла под действием напряжений, возникающих вследствие того, что макромолекулярные цепи при осаждении полимера из-за быстрого стеклования системы принимают изогнутые неравновесные конформации. Энергия этих напряжений достаточна, чтобы нарушить копланарность системы ароматическое кольцо — гетероцикл и вызвать радикальное состояние π-электронов. О возможности снятия напряжений в жестких макромолекулах нарушением цепи сопряжения с появлением радикальных состояний указано в работе [7]. Расчет показывает, что относительная концентрация участков с нарушениями копланарности составляет 10^{-6} — 10^{-5} .

Вполне возможно также, что энергии напряжений достаточно для осуществления разрыва части химических связей в макромолекулах.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
15 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Беляков, Г. И. Каган, В. А. Кособуцкий, Г. А. Кузнецова, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., Б14, 657, 1972.
2. В. К. Беляков, В. А. Кособуцкий, Высокомолек. соед., А18, 2452, 1976.
3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Г. В. Белова, Высокомолек. соед., А9, 1936, 1967.
4. А. А. Берлин, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Т. В. Хугарева, Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
5. А. Т. Калашник, А. В. Волохина, А. С. Семенова, Л. К. Кузнецова, С. П. Папков, Химич. волокна, 1977, № 4, 51.
6. С. П. Папков, Высокомолек. соед., А19, 3, 1977.
7. Г. В. Виноградов, И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Теорет. и эксперим. химия, 12, 723, 1976.

УДК 541.64:547.538.14

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО РАСТВОРИМОГО ПОЛИМЕРА *n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

Мисин В. М., Черкашин М. Н.

Известно, что полимеризация *n*-диэтинилбензола (ДЭБ) происходит обычно с раскрытием двух этинильных групп мономера. Так, термическая полимеризация в массе при температуре 100—185° [1] приводит к получению неплавкого, нерастворимого, окрашенного, парамагнитного полимера, имеющего трехмерную сетчатую структуру; при этом только часть этинильных групп остается нераскрытым.

Полимеризация ДЭБ в присутствии комплексных инициаторов [2] приводит в результате протекания реакции полициклотримеризации к образованию разветвленных олигофениленов или сильно спищих полифени-

ленов. Величина \bar{M}_n растворимых разветвленных полимеров не превышает 1500, а количество этинильных групп в макромолекуле в зависимости от условий синтеза составляет 2–4.

Нами проведена анионная полимеризация ДЭБ при температуре 45–55° в ТГФ в присутствии натрия, калия и бутиллития при соотношении мономер : инициатор, равном 4:10. Выделение полимера проводили экстракцией непрореагировавшего мономера гексаном. В результате реакции получен растворимый парамагнитный полимер с \bar{M}_n до 5500. При сравнении в ИК-спектрах мономера (эталон) и полимера интенсивностей полос колебаний фенильных (1510 см^{-1}) и этинильных (3300 см^{-1}) групп (метод внутреннего стандарта) было обнаружено, что в поли-ДЭБ отношение интенсивностей увеличивается вдвое по сравнению с ДЭБ. Таким образом, в поли-ДЭБ на одну фенильную группу приходится одна этинильная, а полимеризация ДЭБ протекает селективно с раскрытием лишь одной группы $\text{C}\equiv\text{CH}$ в мономере и образованием полимера структуры



В процессе хранения образцов, благодаря наличию в макромолекулах большого количества реакционноспособных групп $-\text{C}\equiv\text{CH}$, происходит постепенное структурирование полимеров с образованием нерастворимых продуктов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, Авт. свид. 191800, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 4.
2. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. А. Панкратов, Успехи химии, 48, 149, 1979.

УДК 541.64:539.58

О СОПОСТАВИМОСТИ ДАННЫХ ПО СЖИМАЕМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Авербах Н. Ю., Монич И. М., Штаркман Б. П.,
Аржаков С. А.

Имеющиеся в литературе данные о зависимости удельного объема от температуры и давления получены на установках с ячейками компрессионного негидростатического или гидростатического типа. Первые представляют собой систему поршень – цилиндр [1–3]. Напряженное состояние стеклообразных и кристаллических полимеров в такой ячейке не является гидростатическим. При сжатии образца в ячейке поршень – цилиндр возникают силы трения, приводящие к некоторой неравномерности распределения давления по высоте образца [4].

Ячейки второго типа обеспечивают всестороннее сжатие образцов [5–7].

Детальное изучение сжимаемости аморфных полимеров в ячейках негидростатического типа позволило установить сложный характер зависимости температуры стеклования T_c доли свободного объема при стекловании f_c полимеров от давления [8]. Оставалось выяснить, в какой мере негидростатический характер сжатия полимера в стеклообразном состоя-