

условий реакции молекулярный вес получаемых полимеров изменяется в довольно широком интервале, достигая максимального значения 14 500 и 9560 (соответственно для продуктов на основе ЭНПД и МНПД). При проведении реакции в расплаве, как правило, получаются нитрополиуретаны меньшего молекулярного веса, чем с применением растворителей (табл. 1).

Молекулярный вес полимеров зависит от количества и природы растворителя, возраста с увеличением полярности растворителя (табл. 2) и достигает максимальной величины в шестикратном его избытке. Влияние температуры на процесс полимеризации нитродиолов с ДМИ изучали, в интервале температур от 30 до 77°. Обнаружено, что наиболее значительное возрастание молекулярного веса отмечается при повышении температуры с 30 до 60° (например, для продукта на основе ЭНПД с 4200 до 13 550); при этом заметно возрастает и выход полимера (табл. 3).

При изучении влияния продолжительности на процесс (табл. 4) было установлено, что выход и молекулярный вес получаемых полиуретанов наиболее резко увеличиваются в течение первых 6 час., после чего отмечается незначительное изменение этих величин.

Полученные закономерности хорошо согласуются с результатами работ [3, 4] по исследованию реакции нитродиолов с 2,4-толуилен- и 1,6-гексаметилендиизоцианатами.

Выводы

Изучена реакция 4,4'-дифенилметандиизоцианата с 2-нитро-2-метилпропандиолом-1,3 и 2-нитро-2-этилпропандиолом-1,3 и показано, что на выход полимеров и их молекулярный вес влияют температура и продолжительность реакции, тип и количество растворителя.

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

Поступила в редакцию
26 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Козлов, Н. Л. Солодова, В. И. Бурмистров, Труды Казанского хим.-технологич. ин-та, 1964, вып. 33, стр. 198.
2. Л. М. Козлов, Н. Л. Солодова, В. И. Бурмистров, Труды Казанского хим.-технологич. ин-та, 1964, вып. 33, стр. 206.
3. Н. Л. Солодова, Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Высокомолек. соед., 6, 722, 1964.
4. Н. Л. Солодова, Л. М. Козлов, В. И. Бурмистров, Высокомолек. соед., 7, 1650, 1965.

УДК 541.64:53:678.746

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ *n*-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

B. L. Broude, S. P. Krylova

Ранее была изучена фотополимеризация *n*-диэтинилбензола (*n*-ДЭБ) под действием ближнего ультрафиолетового излучения [1]. В данной работе сделана попытка определения выхода реакции полимеризации *n*-ДЭБ* на основании спектральных данных в инфракрасной области спектра.

* Авторы выражают глубокую благодарность Ф. А. Левиной, осуществившей синтез *n*-ДЭБ.

Методика эксперимента и полученные результаты

Образцы выращивали в специальной тонкослойной кювете [2] из KCl. Они представляли собой монокристаллы площадью около $0,3 \text{ см}^2$, толщина их составляла несколько микрон. Для облучения использовали ртутную лампу ДРШ-250 (ток 4 а), свет которой фокусировался линзой $F = 10 \text{ см}$ на кювету с образцом. Длительность облучения изменялась в пределах 20 час. Во время облучения образец термостатировали. Спектральные исследования вели в интервале от 5000 до 400 см^{-1} . Полученный спектр монокристалла *n*-ДЭБ практически не отличался от известных спектров *n*-ДЭБ, запрессованных в таблетки KBr [3].

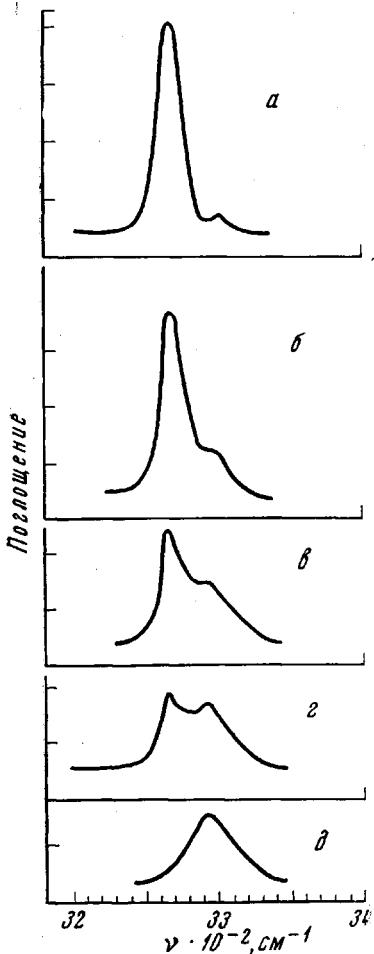


Рис. 1

В длинноволновой части спектра имеется полоса 3265 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям связи $\equiv \text{CH}$ * [3, 4]. Согласно общим представлениям о механизме полимеризации молекул с ацетиленовыми заместителями [5, 1], образование полимерных цепей идет за счет разрыва тройной связи $\text{C} \equiv \text{C}$. Поэтому мы провели подробное исследование спектра в области полосы 3265 см^{-1} в процессе полимеризации под действием ультрафиолетового облучения.

В спектре исходного образца в этой области наблюдались две полосы (рис. 1, a). Сильная полоса с максимумом при 3265 см^{-1} (полоса I) и очень слабая полоса с максимумом при 3300 см^{-1} (полоса II). По мере увеличения дозы облучения интенсивность полосы I уменьшается, а интенсивность полосы II возрастает (рис. 1, б — г). При этом наблюдается небольшое смещение полосы II, которая при малых дозах расположена вблизи 3300 см^{-1} , а с увеличением дозы облучения достигает 3295 см^{-1} . Одновременно увеличивается ее полуширина (18 см^{-1} после 15 мин. и 35 см^{-1} после 2 час. облучения).

* Следует отметить, что колебание связи CH лежит вблизи 3000 см^{-1} .

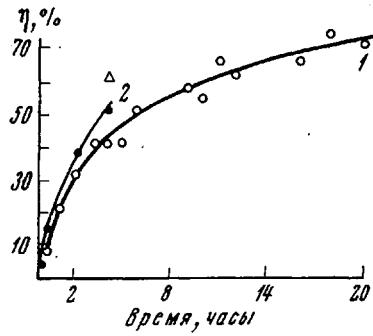


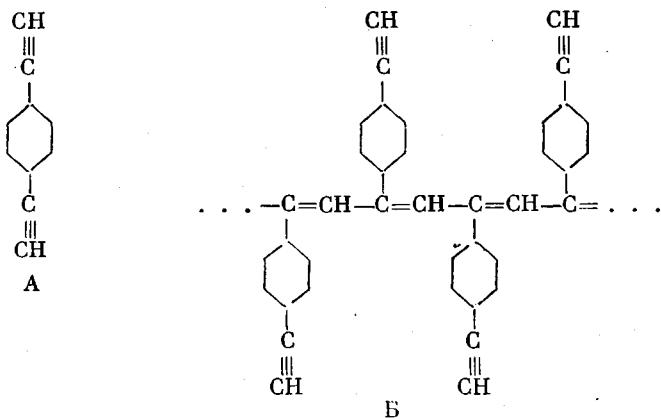
Рис. 2

Рис. 1. Спектры кристаллов *n*-ДЭБ: мономер (a), облучение в течение 15 мин. (б), 3 час. 30 мин. (в), 12 час. (г), образец, облученный в течение 20 час., из которого затем испарены остатки мономера (д)

Рис. 2. Выход полимеризации (в %) *n*-ДЭБ в зависимости от времени облучения (пояснения в тексте)

Обсуждение результатов

Резкое возрастание полосы II в процессе облучения, сопровождающееся полимеризацией, заставляет предположить, что в отличие от полосы I, связанной с колебаниями $\equiv\text{CH}$ -связи мономерной молекулы *n*-ДЭБ, полоса II соответствует колебанию той же связи в полимерной цепочке (A — мономерная молекула *n*-ДЭБ, Б — полимерная цепь). Поэтому каждый акт присоединения мономерной молекулы (A) с образованием полимера (Б) приводит к уменьшению на два числа $\equiv\text{CH}$ -связей в мономерных молекулах и создает одну дополнительную такую связь в полимерной цепи



В соответствии с этим рост интенсивности полосы II должен быть в 2 раза медленнее, чем падение интенсивности полосы I. Это было экспериментально подтверждено при сопоставлении изменений площадей под искусственно разделенными полосами I и II*.

Дополнительным подтверждением правильности приведенной интерпретации полос I и II явилось полное исчезновение из спектра полосы I в образце, из которого были удалены испарением остатки мономера (рис. 1, д). Наличие слабой полосы II в исходном образце может свидетельствовать о том, что в процессе кристаллизации из расплава имеет место частичная полимеризация. Согласно оценкам, количество полимера в этом случае не превышает 2–3%. Обращают на себя внимание упомянутые выше изменения положения полосы II и ее полуширины. Можно полагать, что эти особенности полосы II связаны с ее сложным строением и наложением друг на друга полос связи $\equiv\text{C}-\text{H}$ в полимерных цепях разных длин. Этот вопрос в настоящее время детально исследуется.

Полученные здесь данные позволяют определять выход полимеризации непосредственно по спектру кристалла в области 3000 cm^{-1} . Согласно приведенной интерпретации полос I и II, выход полимеризации η может быть оценен по суммарной площади обеих полос

$$\eta = \frac{S_0 - S(t)}{S_0/2},$$

где S_0 — площадь исходной мономерной полосы (полоса I— 3265 cm^{-1}), $S(t)$ — суммарная площадь полос I и II после облучения ультрафиолетовым светом в течение времени t .

На рис. 2 приведена зависимость выхода полимеризации от времени облучения для типичного из исследованных образцов (кривая 1). Кривая 2 этого же рисунка показывает ту же зависимость для другого образца, для которого проведено гравиметрическое определение выхода полимери-

* Разделение перекрытых между собой полос I и II осуществляли, предполагая, что они имеют симметричную форму.

зации после 4 час. облучения. Расхождение в значениях выхода, демонстрируемое этой кривой, показывает возможную ошибку эксперимента.

Характер полученных кривых свидетельствует о заметном запределивании выхода полимеризации при определенных дозах облучения. Причиной этого может служить накопление механических напряжений на концах растущих цепей, как это указывалось ранее [1].

Авторы выражают признательность Д. А. Гордон, принимавшей участие в обсуждении результатов этой работы.

Выводы

Обнаруженное изменение интенсивности полосы 3265 см^{-1} колебания $\equiv \text{C}-\text{H}$ в молекулах *n*-диэтилбензола при полимеризации, возникновение и рост новой полосы 3300 см^{-1} позволили осуществить спектральное измерение выхода реакции полимеризации.

Институт физики твердого тела
АН СССР

Поступила в редакцию
2 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Броуде, В. И. Гольданский, Д. А. Гордон, Химия высоких энергий, 2, 165, 1968.
2. Спектры поглощения молекулярных кристаллов, под ред. В. Л. Броуде и А. Ф. Прихотько, изд-во «Наукова думка», 1965.
3. Г. Н. Горшкова, М. А. Чубарова, А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, В. И. Касаточкин, Ж. физ. химии, 38, 2513, 1964.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957.
5. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7, 139.

УДК 541(64+49+67):53

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИМЕРАХ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ И ИХ КОМПЛЕКСАХ

A. И. Маклаков, В. В. Куренев, Б. Г. Тарасов

В связи с изучением физических свойств полимеров с сопряженными связями нами исследована ядерная спин-решеточная релаксация (СРР) в них.

Использовали исследовавшиеся уже в [1] образцы полифенилацетиленов (ПФА, ПФА-1) и их иодных комплексов (ПФА-К), (ПФА-К₁) с концентрациями парамагнитных центров (ПМЦ) $N_p \approx 10^{17}-10^{19} \text{ см}^{-3}$ (таблица). Измерения времени T_1 проводили «нуль-методом» на установке, описанной в работе [2], в интервале температур 110–350° К. Из полученных

Значения некоторых параметров, характеризующих релаксацию через ПМЦ в исследованных образцах

Образцы	$N_p, \text{ см}^{-3}$	$R, \text{ \AA}$	$\tau_s, \text{ сек.}$	$b, \text{ \AA}$ при 120° К	$T_{1p}^{-1}, \text{ сек}^{-1}$ при 120° К		T_{1p}^{-1}/T_{1d}^{-1} при 120° К
					эксперимен- тально	рассчитано по (3)	
ПФА	10^{17}	126	$7 \cdot 10^{-5}$	1,3	—	$3,5 \cdot 10^{-3}$	—
ПФА-К	$2 \cdot 10^{18}$	46	$4 \cdot 10^{-6}$	2,4	0,26	0,2	0,3
ПФА-1	$8 \cdot 10^{18}$	29	$7 \cdot 10^{-7}$	3,6	5,2	3,3	5
ПФА-К ₁	$1,4 \cdot 10^{20}$	27	$4 \cdot 10^{-7}$	4,1	9,0	13,6	10