

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Гук, С. П. Ермилов, В. Ф. Цепалов, Кинетика и катализ, 13, 86, 1972.
2. А. Ф. Гук, В. Ф. Цепалов, Кинетика и катализ, 12, 910, 1971.
3. А. А. Вичутинский, Ж. физ. химии, 6, 1668, 1964.
4. И. С. Гапонова, Т. В. Федотова, В. Ф. Цепалов, В. Ф. Шувалов, Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 12, 1137, 1971.
5. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 8, 245, 1966.
6. J. A. Howard, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 43, 2729; 2737, 1965.
7. Е. Т. Денисов, Успехи химии, 39, 62, 1970.
8. J. C. W. Chien, C. R. Boss, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3091, 1967.
9. L. Dulog, E. Radmann, W. Kegn, Makromolek. Chem., 60, 1, 1963.
10. P. M. Norling, T. C. P. Lee, A. V. Tobolsky, Rubber. Chem. and Technol., 38, 1198, 1965.
11. H. Fischer, K. H. Hellwege, R. Neudorff, J. Polymer Sci., A1, 2109, 1963.
12. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. Н. Фомичев, Ф. Сеч, П. Смейтак, Физика твердого тела, 5, 675, 1963.

УДК 541.64:539.2

ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ В СТРУКТУРЕ И ЭЛЕКРОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ ПРИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ КРОСС-ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*И. Л. Котляревский, В. Г. Костровский,
М. Ф. Башкиров, И. Е. Соколов, С. И. Шергина,
А. С. Занина*

Для изучения структурных изменений, происходящих в полимерах с системой сопряженных связей при их кросс-полимеризации* в пределах температур 200–600°, были выбраны три олигомера: поли-(параизтинилбензол) (I), поли-(2,2-бис-(4'-этинилфенил)пропан) (II) и поли-(1,2-бис-(4'-метокси-3'-этинилфенил)этан) (III).

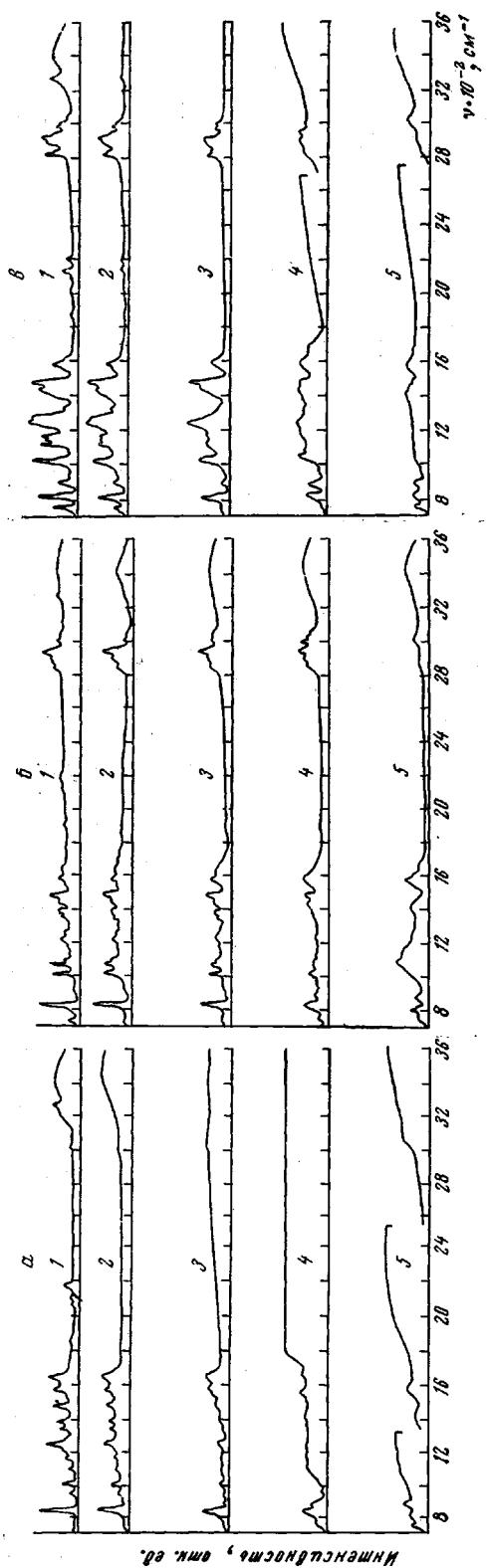
Строение этих соединений различно: образец I представляет собой олигомер, в котором сопряжение сохранено по всей цепи связей, в образце II сопряжение прервано введением разветвленного алифатического мостика между фенильными ядрами. В олигомере III между фенильными ядрами имеется этиленовый мостик и в *пара*-положении имеются метоксильные группы, которые обеспечивают его растворимость в органических растворителях. Кроме того, ранее было показано [1], что соединения типа дифенилэтана способны при 500–600° циклизоваться с образованием конденсированных структур.

Олигомеры I–III были получены окислительной поликонденсацией соответствующих бисацетиленовых соединений по ранее описанной методике [2]. Степень поликонденсации для исследуемых образцов следующая: I – 3,4 [3], II – 6,7, III – 6,7. Для изучения структуры олигомеров использовали данные ИК-спектроскопии. Образцы I–III прогревали от 200 до 600° в атмосфере гелия при 10 мм рт. ст. Образец выдерживали при каждой температуре в течение 30 мин. Через каждые 50° снимали ИК-спектр прогретого образца. Параллельно же в этих условиях прогревали образец для измерения электропроводности, измерение проводили при 20°.

Электропроводность всех образцов во всех случаях подчинялась закону Ома. Зависимость удельной электропроводности от температуры в диапазоне 20–200° достаточно строго подчинялась закону Аррениуса $\sigma = \sigma_0 e^{-E/kT}$. Значения энергий активации E , логарифмов предэкспоненциальных множителей $\lg \sigma_0$ и удельных проводимостей при комнатной температуре σ_{20} для олигомеров I–III представлены в таблице.

Для случаев $\sigma_{20} < 10^{-16} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ приведены значения σ_{20} , полученные экстраполяцией в предположении о сохранении закона Аррениуса.

* Под термином кросс-полимеризация подразумевается процесс поперечного спшивания макромолекул полимеров, происходящий за счет разрыва тройной связи при их нагревании от 200° и выше.



ИК-спектры олигомеров I (a), II (б) и III (в) до нагревания (1) и после прогревания (2), 300 (3), 400 (4) и 500° (5)

Из таблицы видно, что резкие изменения электропроводности наблюдаются для всех трех полимеров после прогрева их до 600°, и величины δ_{20} имеют различные значения. ИК-спектры термообработанных образцов представлены на рисунке.

В ИК-спектрах непрогретых образцов I–III имеются линии в области 3270 см^{-1} , характерные для валентных колебаний концевого ацетиленового водорода, и 2210, 2135 и 2100 см^{-1} для внутренних и концевых тройных связей. Для олигомеров I и II полоса в области 830 и слабая полоса 730 см^{-1} – неплоские деформационные колебания двух рядом стоящих атомов водорода бензольного кольца при *пара*-замещении. Для олигомера III линии 820 и 890 см^{-1} – неплоские деформационные колебания атомов водорода бензольного кольца, соответствующие 1,2,4-замещению, и поглощение в области 1270 см^{-1} – эфирная полоса.

После прогрева до 200° в ИК-спектрах образцов I и II исчезают все линии, соответствующие колебаниям тройных связей, для олигомера III аналогичная картина наблюдается только после 250°. В ИК-спектре образца I после прогрева до 200° появляются полосы 890 и 750 см^{-1} , соответствующие: первая – неплоским деформационным колебаниям изолированного атома водорода у бензольного кольца, а вторая – аналогичным колебаниям двух соседних атомов водорода у конденсированного (например фенантренового) цикла. В ИК-спектре олигомера I,

Энергии активации, предэкспоненциальные множители и удельные проводимости при 20° для олигомеров I—III

Температура прогрева	<i>E, эв</i>	$\lg \sigma_0$	$\sigma_{20}, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Вес образца в % к исходному
Олигомер I				
200	0,80	-0,8	$5,8 \cdot 10^{-15}$	99,93
300	0,80	-3,8	$1,0 \cdot 10^{-15}$	99,80
400	0,46	-4,5	$7,8 \cdot 10^{-13}$	97,80
500	0,44	-3,3	$1,4 \cdot 10^{-11}$	95,47
600	0,17	-1,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	90,18
Олигомер II				
200	1,60	6,9	$1,0 \cdot 10^{-21}$	98,73
300	1,26	2,7	$6,9 \cdot 10^{-18}$	98,35
400	1,40	1,9	$9,2 \cdot 10^{-21}$	88,82
500	0,72	-2,2	$6,4 \cdot 10^{-17}$	75,87
600	0,41	-2,0	$9,1 \cdot 10^{-8}$	66,75
Олигомер III				
200	1,56	2,6	$8,1 \cdot 10^{-24}$	99,88
300	1,19	1,7	$8,5 \cdot 10^{-18}$	99,65
400	1,01	-1,9	$9,0 \cdot 10^{-18}$	97,11
500	1,50	5,3	$1,1 \cdot 10^{-20}$	82,49
600	0,36	-1,2	$1,0 \cdot 10^{-6}$	76,83

прогретого до 200—350°, изменений не наблюдается. При этом энергия активации электропроводности также остается неизмененной (0,3 эв), а $\lg \sigma_0$ меняется в пределах одного порядка. После 350° начинает увеличиваться интенсивность линий 750 и 890 см^{-1} , а интенсивность полосы 830 см^{-1} падает, и появляется непрерывный фон поглощения в коротковолновой части спектра. Это свидетельствует о том, что процесс образования конденсированных структур идет монотонно с повышением температуры нагрева. В ИК-спектре образца I после прогрева до 500° основными линиями становятся 750, 830 и 890 см^{-1} и полосы 1400 и 1580 см^{-1} , характеризующие полуторные углерод-углеродные связи. В соответствии с этим процессом увеличения размеров конденсированных систем, хотя энергия активации электропроводности меняется с температурой прогрева нерегулярно, удельная электропроводность при комнатной температуре (примерно соответствующей тангенсу угла наклона компенсационного эффекта) σ_{20} монотонно увеличивается, достигая после прогрева до 600° величины $10^{-3} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В ИК-спектрах полимера II полосы 750 и 870 см^{-1} , характерные для конденсированных структур, появляются только после прогрева до 400°. После 450° интенсивность линий 2830, 2850, 2870 см^{-1} («алифатические атомы» водорода) уменьшается примерно вдвое и появляется широкая полоса в области 1000—1200 см^{-1} с тремя максимумами 1005, 1085 и 1165 см^{-1} . Обычно в этой области проявляются колебания связей С—С циклических соединений в виде сильных полос [4]. Здесь следует отметить также, что именно после прогрева до 450° полимер резко теряет в весе (при 400° вес образца в % к исходному 97,11, при 450° 86,34). В связи с этим можно предположить, что в полимере II происходят процессы деструкции и перегруппировки алифатических мостиков с образованием насыщенных циклов из пяти—шести углеродных атомов, в результате чего удельная проводимость остается низкой ($\sigma_{20} = 10^{-17} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) до 500°, в то время как у полимера I $\sigma_{20} = 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При 550° образование конденсированных структур становится основным процессом: увеличивается фон, исчезают почти полностью атомы водорода, связанные с насыщенными группами, и электропроводность образца II растет до $10^{-13} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ после 550° и до $9,1 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ — после 600°.

Электропроводность полимера III остается низкой даже после прогрева до 400°, но при этой температуре и далее после 450° наблюдается резкое увеличение потерь в весе полимера (таблица).

После прогрева до 450° уменьшается интенсивность линий 2820, 2840, 2890, 2920 см⁻¹, а также 1020 и 1250 см⁻¹. Это может свидетельствовать о том, что начинается отрыв метоксильных групп и, возможно, реакция циклизации дифенилэтанового звена. В результате увеличивается интенсивность линии 750 см⁻¹ и непрерывный фон в коротковолновой части спектра, при этом электропроводность начинает расти. Развитие этого процесса при 550° приводит к полному исчезновению полос алифатических атомов водорода. В спектре олигомера III, прогретого до 600°, остаются полосы 750, 830 и 890 см⁻¹ и полосы 1420 и 1580 см⁻¹ валентных колебаний полуторных связей С – С, и электропроводность равна 1,0 · 10⁻⁶ ом⁻¹ · см⁻¹.

Из сравнения хода структурных изменений и электропроводности полимеров I–III видно, что строение исходного олигомера оказывает весьма существенное влияние на электропроводность прогретых полимеров. Варьируя те или иные фрагменты структуры олигомера, можно получать после термической обработки полимеры с заранее заданными электрическими свойствами. Наиболее регулярно с изменением структуры изменяется σ₂₀, которую и следует считать электрической характеристикой для получающихся полимеров.

Выводы

Исследована электропроводность и с помощью ИК-спектров прослежены структурные изменения, происходящие в поли-(*n*-диэтилбензоле), поли-(2,2-бис-(4'-этинилфенил)пропане) и поли-(1,2-бис-(4'-метокси-3'-этинилфенил)этане) при их термической кросс-полимеризации.

Институт химической кинетики и
горения СО АН СССР

Поступила в редакцию
19 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский, В. Г. Костровский, С. И. Шергина, А. С. Занина, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2236.
2. И. Л. Котляревский, А. С. Занина, Н. М. Гусенкова, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 900.
3. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 950.
4. М. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 541.64:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСТ-РАДИАЦИОННОГО ХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ЭПР

**М. Б. Левицкий, В. А. Рогинский, Р. В. Джагацпанян,
С. Я. Пшежецкий**

Хлорирование полиэтилена (ПЭ) улучшает ряд его эксплуатационных свойств [1]. Несомненный интерес представляет твердофазное хлорирование ПЭ под действием γ-радиации [2, 3]. Большой радиационно-химический выход хлорирования (в благоприятных условиях он достигает 10⁴–10⁵ атомов Cl / 100 эв [3, 4]) указывает на наличие цепного процесса, причем предполагается радикальный механизм этой реакции.