

В заключение заметим, что наблюдаемое для упругих полимеров со-
впадение $T_{\alpha p}$ и температуры максимума β -релаксации [8] для исследо-
ванных нами систем не имеет места.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
1 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
2. R. F. Boyer, R. S. Spenger, J. Appl. Phys., 46, 594, 1945.
3. I. I. Russell, Industr. and Engng Chem., 32, 509, 1940.
4. M. Matsuo, A. Ueda, J. Kondo, Polymer Engng Sci., 10, 253, 1970.
5. Ю. И. Юркин, Р. А. Гоммен, Б. В. Васильев, М. В. Шоштаева, Высокомолек. соед., A17, 901, 1975.
6. А. Г. Зацепин, Н. И. Наймарк, Б. А. Фоменко, Сб. Химия и технология эфиров целлюлозы, Владимир, 1974, стр. 41.
7. А. Г. Зацепин, Н. И. Наймарк, А. И. Демина, Высокомолек. соед., A18, 561, 1976.
8. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Механика полимеров, 1971, 24.

УДК 541(64+14)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФОТОПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИФЕНИЛЕНА

А. В. Олейник, Л. Н. Каракина, В. А. Сергеев,
Ю. А. Черномордик

Обладая высокой термической и химической стойкостью, полифенилены способны терять растворимость под действием УФ-облучения и поэтому являются удобным объектом для выяснения физико-химических особенностей процесса спшивания, что важно для понимания вопросов старения и стабилизации полимеров.

В настоящей работе исследовали растворимые в органических растворителях полифенилены, полученные сополициклотримеризацией *n*-диэтинилбензола с фенилацетиленом [1] в присутствии катализатора Циглера при комнатной температуре в смеси гептан — толуол. Молекулярный вес полифениленов 1500. Соотношения *n*-диэтинилбензола к фенилацетилену 1 : 1,5 (ПФ-1); 1 : 1,75 (ПФ-2); 1 : 4 (ПФ-3) и 1 : 6 (ПФ-4).

Методика исследования состояла в следующем. На оптический кварц наносили из толуольного раствора пленку полифенилена методом центрифугирования. После сушики при 80° в течение 30 мин. ее толщина d равнялась 0,3 мкм. Облучение пленки проводили полным спектром ртутной лампы СВД-120А со стороны кварца. Изменение интенсивности I осуществляли изменением расстояния от источника до пленки. Интенсивность света от 1400 до 50 000 люкс определяли с помощью люксметра Ю-16. После облучения не структурированный полифенилен вымывали толуолом. Толщину оставшейся пленки характеризовала величину спшивки полифенилена. Толщину пленки определяли на микроинтерферометре МИИ-11. ИК-спектры пленок полифенилена снимали на спектрофотометре ИКС-14А, УФ-спектры — на спектрофотометре СФ-16.

Полифенилен теряет свою растворимость при облучении его УФ-светом с длинами волн 220—360 нм (область поглощения полифенилена и пропускания оптического кварца). Величина поглощения УФ-света определяется толщиной пленки полифенилена и не зависит от содержания в ней этинильных групп. Пленка толщиной 0,3 мкм поглощает 97—99% падающего света в указанной области спектра.

Значительный фон поглощения в ИК-области спектра пленки полифенилена, появляющийся при облучении ее УФ-светом, свидетельствует о

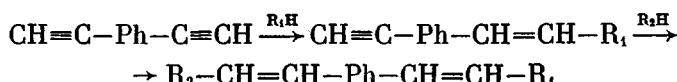
протекании процессов сшивания молекул полифенилена с образованием трехмерной структуры [2].

Увеличение времени облучения полифенилена приводит к возрастанию толщины сплошной пленки (рис. 1). При небольших временах облучения изменение толщины сплошной пленки полифенилена пропорционально времени облучения. Таким образом, о скорости реакции сшивания можно судить по тангенсу угла наклона начального участка кривых зависимости толщины сплошной пленки от времени облучения. С увеличением толщины сплошной пленки скорость сшивания уменьшается, так как в глубоких слоях интенсивность поглощенного света в соответствии с законом Бугера — ЛамBERTA — Бера уменьшается. Максимальная толщина слоя, на которую удается сплющить пленку полифенилена, составляет $\approx 0,3 \text{ мкм}$. Она не зависит от исходной толщины пленки.

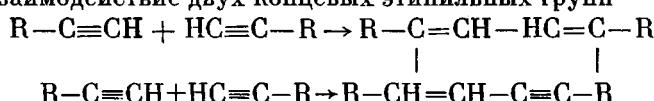
Скорость сшивания полифениленов, полученных при различных соотношениях *n*-диэтилбензола и фенилацетилена, различна. С увеличением содержания этинильных групп *n* в пленке полифенилена скорость сшивания ее возрастает (рис. 2, а). Количество этинильных групп в полифениленах определяли с помощью ИК-спектров по методу внутреннего стандарта и характеризовали отношением высоты полосы 3300 см^{-1} этинильной группы к полосе 3030 см^{-1} , характеризующей валентные колебания связей ароматического кольца. Добавление *n*-диэтилбензола в пленку полифенилена приводит к увеличению скорости ее сшивания. Удаление кислорода из пленок полифенилена ведет к снижению скорости сшивания. Полифенилен с малым содержанием этинильных групп (ПФ-4) в вакууме $2 \cdot 10^{-2} \text{ тор}$ не сшивается при интенсивности облучения 1100 люкс и 120 мин. Скорость сшивания полифенилена ПФ-1 при интенсивности света 1100 люкс была исследована в различных условиях облучения.

Условия облучения $v_{\text{сп}} \cdot 10^3, \text{ мкм}/\text{мин}$	воздух, 2,2	ДЭБ *, воздух 3,2	вакуум 0,7
Условия облучения $v_{\text{сп}} \cdot 10^3, \text{ мкм}/\text{мин}$	ДЭБ *, вакуум 1,3	МГ *, воздух 3,0	триэтиламин **, воздух 1,0

Приведенные экспериментальные данные дают возможность предположить, что в отсутствие кислорода фотосшивание полифенилена происходит за счет этинильных групп, аналогично термосшиванию в инертной атмосфере [3]: $R_1-C\equiv CH+R_2H \rightarrow R_1-CH=CH-R_2$. *n*-Диэтилбензол сшивает полифенилен по следующей реакции:



Возможно взаимодействие двух концевых этинильных групп



Увеличение скорости сшивания полифенилена в присутствии кислорода, очевидно, связано с тем, что сшивание, происходящее через стадии фотоокисления этинильных групп, более эффективно. Процесс сшивания полифенилена в присутствии кислорода можно представить следующим образом. Поглотив квант света, ароматическая часть полимерной молекулы переходит в возбужденное синглетное состояние, быстро конвертирующее в более низкое триплетное состояние. Кислород, растворен-

* ДЭБ — *n*-диэтилбензол; МГ — метиленовый голубой. Количество добавок в пленку полифенилена 5% от веса полимера.

** Облучение в присутствии триэтиламина проводили, опустив пленку в триэтиламин.

ный в пленке полифенилена, тушит триплетное состояние и переходит в возбужденное синглетное состояние [4]. Являясь высокореакционной частицей, синглетный кислород окисляет этинильные группы до перекисных, которые, распадаясь, осуществляют сшивание полимерных цепей. В пользу предложенного механизма свидетельствует тот факт, что добавление фотосенсибилизатора синглетного кислорода — метиленового голубого

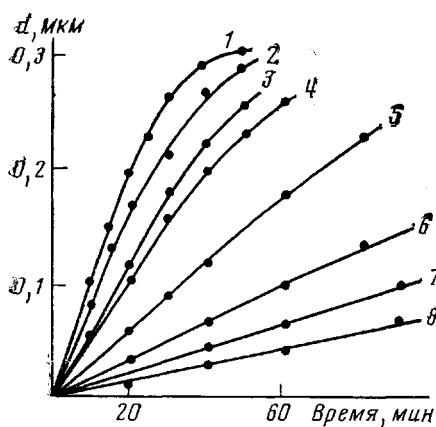


Рис. 1

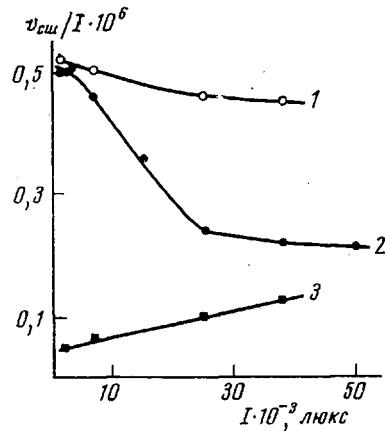


Рис. 3

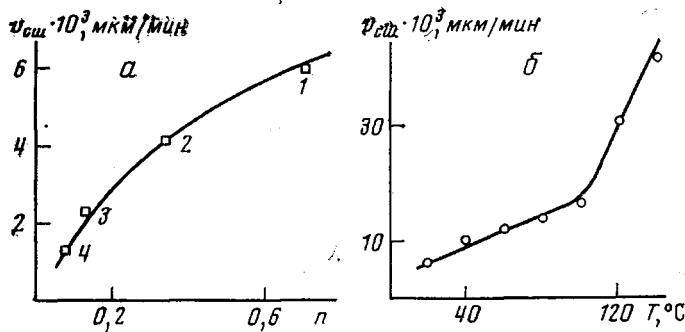


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость толщины спицой пленки ПФ-1 от времени облучения при интенсивности облучения, люкс: 1 — 50 000, 2 — 38 000, 3 — 25 000, 4 — 15 000, 5 — 6500, 6 — 3300, 7 — 2200, 8 — 1400

Рис. 2. Зависимость скорости сшивания пленок полифениленов от содержания в них этинильных групп (а) и от температуры (б): а — 1 — ПФ-1, 2 — ПФ-2, 3 — ПФ-3, 4 — ПФ-4; б — ПФ-1

Рис. 3. Зависимость эффективности сшивания пленки ПФ-1 от интенсивности облучения: 1 — в кислороде, 2 — на воздухе, 3 — в вакууме

то [5] увеличивает скорость сшивания полифенилена, в то время как тушитель синглета — триэтиламин уменьшает скорость.

На рис. 2, б представлена зависимость скорости сшивания ПФ-1 при интенсивности 38 000 люкс от температуры пленки (температуру пленки поддерживали обдуванием ее нагретым воздухом). Возрастание скорости сшивания с увеличением температуры пленки ПФ-1 во время облучения до 100° является проявлением диффузионных ограничений процесса сшивания. При повышении температуры возрастает подвижность полимерных фрагментов, содержащих реакционные центры, а в области 60—100° происходит расстекловывание полифенилена [6]. Это приводит к увели-

чению вероятности сближения двух реакционных центров и возрастанию скорости сшивания. Скачкообразное повышение скорости сшивания при температуре выше 100° связано с тем, что на процесс фотосшивания полифенилена накладывается термосшивание [3].

Уменьшение эффективности сшивания полифенилена (эффективность сшивания характеризовали отношением скорости сшивания к интенсивности) на воздухе при увеличении интенсивности падающего света, не значительное уменьшение ее в атмосфере кислорода и некоторое увеличение в вакууме (рис. 3) также можно объяснить исходя из того, что основным процессом, приводящим к сшиванию полифенилена в присутствии кислорода, является фотоокисление. В процессе фотохимической реакции кислород, растворенный в пленке, вырабатывается. Его поступление из атмосферы лимитируется диффузией. На воздухе при малых интенсивностях света скорость фотопрекращения определяется скоростью поступления квантов, при большой интенсивности — скоростью диффузии кислорода. С увеличением содержания кислорода в атмосфере увеличивается скорость диффузии его в пленке и на кривой 1 рис. 3 не наблюдается резкого уменьшения эффективности сшивания полифенилена. Некоторое возрастание эффективности сшивания полифенилена в вакууме (кривая 3, рис. 3) при увеличении интенсивности света можно объяснить тем, что с увеличением интенсивности светового потока увеличивается и интенсивность теплового потока от источника облучения; пленка в процессе облучения нагревается. В потоке воздуха и кислорода температура пленки поддерживается более постоянной.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
2 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, Высокомолек. соед., **B14**, 886, 1972.
2. Ю. Ш. Майковский, Н. Д. Кострова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **3**, 1669, 1961.
3. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, В. Г. Данилов, В. К. Шитиков, Высокомолек. соед., **A15**, 2180, 1973.
4. D. R. Kearns, Chem. Rev., **71**, 395, 1971.
5. R. A. Abramovitch, S. R. Challand, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1972, N 16, 964.
6. Н. В. Калякин, В. Н. Сапожников, И. Б. Рабинович, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1972, вып. 2, стр. 147.

УДК 541.64:547.316.4

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ (МЕЗИТИЛЕН) Mo(CO), ПРИ УФ-ОБЛУЧЕНИИ

Л. М. Сванидзе, Е. А. Мушина, А. М. Сладков,
Н. И. Сироткин, А. К. Артемов, И. Р. Гольдинг,
Т. Г. Самедова, Г. Н. Бондаренко, Б. Э. Давыдов

Создание высокоактивных однокомпонентных каталитических систем на основе переходных металлов является одной из важных задач гомогенного катализа.

В работах [1, 2] показано, что аренкарбонильные комплексы $\text{ArM}(\text{CO})_3$, где Ar — арен, M — Cr, Mo, W, катализируют полимеризацию алкинов в линейные полисопряженные полимеры. Предполагается, что реакция протекает через промежуточные «лестничные соединения», построенные из «сплавленных» циклобутановых колец.