

[16, 17]. Рассмотренным конформациям в ИК-спектрах соответствуют полосы деформационных колебаний CH_2 -групп различных типов, которые для конформации *tgt*-формы имеют максимумы при 946, 1341 и 1466 см^{-1} , а для конформации *tgg*-формы при 962, 1358 и 1450 см^{-1} [17]. Поскольку степень кристалличности ПОЭ в твердом состоянии не превышает 70%, в ИК-спектрах пленок ПОЭ конформационно-чувствительные полосы наблюдаются в виде дублетов с более интенсивной компонентой для конформации *tgt*-формы.

В ИК-спектрах пленок ПОЭ с AuO более интенсивными становятся полосы, отвечающие конформации *tgg*-формы (рис. 3), что свидетельствует о частичном разупорядочении макроцепей за счет образования комплекса AuO с ПОЭ.

Таким образом, совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что в водных растворах AuO с ПОЭ происходит образование устойчивого комплекса, по-видимому, за счет водородной связи при участии эфирного кислорода макроцепи и аминной группы красителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров Е. А., Бимендина Л. А. Интермолекулярные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977, с. 264.
2. Бектуров Е. А., Бимендина Л. А., Кудайбергенов С. А. Полимерные комплексы и катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1982, с. 192.
3. Ohno H., Takinishi H., Tsuchida E. Makromolek. Chem. Rapid. Commun., 1981, v. 2, № 8, p. 511.
4. Osada I., Takeuchi Y. J. Polymer Sci. Polymer Letters, 1981, v. 19, № 6, p. 303.
5. Fenyó J. C., Brand Ch. J. Polymer Sci. Polymer Letters, 1975, v. 13, № 11, p. 669.
6. Теренин А. Н. Фотохимия молекул красителей и родственных соединений. Л.: Наука, 1967, с. 616.
7. Oster G., Nishijima Y. Fortschr. Hochpolymer Forsch., 1964, B. 3, № 3, S. 313.
8. Oster G., Nishijima Y. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 8, p. 1581.
9. Nishijima Y. High Polymer Preprints, 1965, № P577, p. 1.
10. Баранова А. И., Нижник В. В., Пелишенко С. С., Усков И. А. В кн.: Тез. докл. республ. конф. «Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов». Киев: Наукова думка, 1980, с. 59.
11. Guner A., Guven O. Makromolek. Chem., 1978, B. 179, № 11, S. 2789.
12. Oster G. Compt. rend. Acad. Sci., 1951, v. 232, № 9, p. 1708.
13. Heitz J. R., Brand L. Biochemistry, 1970, v. 9, № 7, p. 1540.
14. Matsui J., Kubota T., Tadokoro H., Yoshihara T. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 6, p. 2275.
15. Langbein G. Kolloid Z. und Z. für Polymere, 1965, B. 203, № 1, S. 1.
16. Matsuura H., Miyazawa T. J. Polymer Sci., 1969, v. 7, № 9, p. 1735.
17. Matsuura H., Miyazawa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, № 10, p. 1798.

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
6.III.1983

УДК 541.64:678.74

ВВЕДЕНИЕ БЕНЗАЛЬДЕГИДНЫХ ГРУПП В ИЗОПРЕНОВЫЙ КАУЧУК

Зятков И. П., Могильный В. В., Павлов А. В., Сагайдак Д. И.

Полимеры, содержащие бензальдегидные группы в боковой цепи, химически активны и могут быть использованы для дальнейших химических превращений, в частности для получения полимерных перекисей и др. [1]. Однако метод получения таких полимеров связан с трудоемким синтезом мономера — *n*-формилстирола [2]. Цель настоящего сообщения — выяснение возможности получения бензальдегидсодержащих по-

лимеров путем модификации изопренового каучука присоединением терефталевого альдегида.

Известна реакция изопренового каучука с глиоксалем в присутствии катионных катализаторов, приводящая к получению модифицированных полимеров, содержащих в боковой цепи альдегидные группы [3].

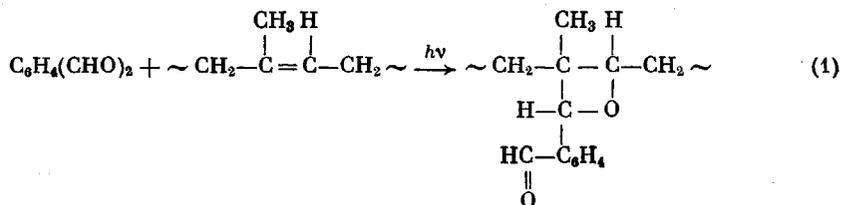
Для реакции с терефталевым альдегидом использовали НК марки «Рифленый смекел шит», очищенный по известной методике многократной экстракцией смесью ацетон:MeOH=1:1 с последующим переосаждением из хлороформа в метиловый спирт. Для понижения ММ очищенный НК подвергали ультразвуковой деструкции; использовали образцы с $M=50\,000-100\,000$.

Анализ ИК-спектров полимеров, полученных кипячением раствора НК и терефталевого альдегида в ксилоле в присутствии таких катализаторов, как $AlCl_3$, H_2SO_4 , $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$, не выявил присоединенных остатков терефталевого альдегида. Следует отметить наблюдавшееся при этом образование низкомолекулярных окрашенных продуктов. Отрицательный результат, по-видимому, связан с недостаточной электрофильностью альдегидной группы за счет ее сопряжения с бензольным кольцом. Этой же причиной могут быть вызваны эффективные побочные реакции конденсации молекул терефталевого альдегида между собой.

Учитывая способность терефталевого альдегида к фотовосстановлению и отличие спектра его поглощения от спектра макромолекулярных хромофоров бензальдегидного типа (рис. 1, кривые 1, 2), можно было ожидать более избирательной реакции при фотовоздействии. Предварительно обескислороженный раствор изопренового каучука и терефталевого альдегида в дихлорэтаноле или хлороформе облучали в кварцевой колбе светом лампы ДРШ-250 в течение 1–5 ч. Использовали 2–5%-ные растворы натурального каучука при пятикратном его избытке по отношению к терефталевому альдегиду. Реакцию проводили при 20–40° и непрерывном перемешивании. На рис. 2 представлены ИК-спектры исходного каучука, а также модифицированного каучука после двукратного переосаждения полимера. В спектре слоя модифицированного полимера присутствуют характерная для альдегидных групп полоса около 1700 см^{-1} , а также полоса валентных колебаний ОН-групп в области $3400-3600\text{ см}^{-1}$. В спектре электронного поглощения слоев модифицированного каучука наблюдается интенсивная полоса, характерная для хромофоров бензальдегидного типа, с максимумом около $38\,500\text{ см}^{-1}$, имеющим на низкочастотном крыле перегиб около $34\,000-36\,000\text{ см}^{-1}$. Величина коэффициента поглощения в максимуме этой полосы (3 мкм^{-1}) свидетельствует о содержании остатков терефталевого альдегида в макромолекулах, достигающем 5 мол. % по отношению к мономерным звеньям изопрена.

Идентификация введенных в макромолекулы хромофоров подтверждается формой спектра низкотемпературной фосфоресценции полимера (рис. 1, кривая 4), близкой спектру фосфоресценции бензальдегидных звеньев сополимеров *n*-винилбензальдегида (кривая 5). Увеличение интенсивности побочных максимумов свидетельствует о высокой электронодонорной способности заместителя, находящегося в *para*-положении по отношению к альдегидной группе [4].

Возможны два различных механизма присоединения терефталевого альдегида к каучуку. Один из них определяется реакцией фотоприсоединения альдегидной группы к ненасыщенной связи



Имеющиеся данные не позволяют отдать предпочтение определенному механизму. Установлен существенный вклад в процесс присоединения реакции, описываемой схемой (2), о чем свидетельствует образование гидроксильных групп. Известно также [5], что под действием УФ-излучения протекает деструкция натурального каучука, однако в нашем случае не наблюдается заметного понижения ММ. Это, по-видимому, обусловлено тем, что коэффициент поглощения терефталевого альдегида (концентрация в реакционной смеси $\sim 0,05$ моль/л) в спектральной области активирующего излучения (240–330 нм) превосходит соответствующую величину для полиизопрена на два порядка и обеспечивает соответствующее превышение скорости образования возбужденных молекул терефталевого альдегида.

Фотореакции с участием карбонильной группы терефталевого альдегида протекают и при возбуждении в области 300–320 нм, где поглощение бензальдегидных групп полимера отличается низкой интенсивностью (рис. 1). Использование активирующего излучения с узким спектральным распределением, лежащим в указанной области спектра, позволит увеличить содержание бензальдегидных групп в модифицированных полимерах. В условиях наших экспериментов роль внутреннего фильтра играло поглощение терефталевого альдегида, содержание которого в смеси в ходе реакции существенно превосходило содержание присоединенных остатков бензальдегидного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев В. В., Бурькина Л. К., Зягьков И. П., Сагайдак Д. И. *Высокомолек. соед.* Б, 1979, т. 21, № 4, с. 303.
2. Павлов А. В., Бурькина Л. К., Зягьков И. П. *Вестник БГУ*. Сер. 2, 1981, № 2, с. 13.
3. Догадкин Б. А. *Химия эластомеров*. М.: Химия, 1972, с. 148.
4. The Chemistry of carbonyl group / Ed. Zabucky J. L. — N. Y. — Sydney — Toronto: Intersci. Publ., 1970, v. 2, p. 525.
5. Ренби Б., Рабек Я. *Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров*. М.: Мир, 1978.

Научно-исследовательский институт
прикладных физических проблем
им. А. Н. Севченко

Поступила в редакцию
26.III.1983

УДК 541.64:534

ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ АКУСТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Перепечко И. И., Голубь П. Д., Насонов А. Д.

Эксплуатация изделий из полимерных материалов в режимах пониженных и повышенных температур требует знания их теплофизических характеристик в широком температурном интервале. Современные методы измерения таких теплофизических параметров, как теплопроводность λ и теплоемкость C , разработаны обстоятельно [1–4], хотя точность их относительно невысокая (4–8%).

Указанные величины связаны между собой известным соотношением Дебая [5]

$$\lambda = \frac{1}{3} C \bar{v} l, \quad (1)$$