

ническое соединение. Образцы для регистрации спектров готовили в боксе в инертной атмосфере.

Образцы для рентгеноструктурного анализа готовили переосаждением полимера из раствора в *o*-ксилоле.

Пленки полиаллена получали испарением 5–10%-ных растворов полимера в *o*-ксилоле при 105°. Приготовленные таким образом образцы снимали на рентгеновской установке типов УРС-60 и ДРОН-20 на излучении меди, фильтрованном никелем при ускоряющем напряжении 30 кВ. Размер кристаллитов рассчитывали по формуле $L=0,9 \lambda/\beta \cos \theta$ [11], где β – расширение линии в градусах, λ – длина волны, θ – угол отражения.

Образцы для электронно-микроскопического исследования получали испарением капли 0,01–0,05%-ного растворов полиаллена в *o*-ксилоле при температурах до 105° и из суспензий в метаноле, наносимых на углеродную подложку. Затем образцы просматривали в электронном микроскопе типа ЭВМ-100 в режимах высокого контраста и электронографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Табер А. М., Калечиц И. В. В кн.: Аллен М.: Химия, 1975, с. 128.
2. Коган В. Б. В кн.: Азеотропная и экстрактивная ректификация. М.: Химия, 1971, с. 213.
3. Тменов Д. Н., Курочкина О. В. Нефтехимия, 1980, т. 20, № 3, с. 393.
4. Тменов Д. Н., Курочкина О. В. Нефтехимия, 1972, т. 12, № 4, с. 618.
5. Krentsel B. A., Mushina E. A., Khar'kova E. M., Shiskina M. V. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 12, p. 865.
6. Мушкина Е. А., Махина Т. К., Харькова Е. М., Бондаренко Г. Н., Кренцель Б. А., Васильева И. А., Слободин Я. М. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1944.
7. Tirpak M. R., Wotiz J. H., Hollingsworth C. A. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, № 16, p. 4265.
8. Fisher E. O., Kuzel P., Fritz H. P. Z. Naturforsch. b, 1961, B. 16, № 2, S. 138.
9. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. В кн.: Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973, с. 79.
10. Tucci E. R. Industr. and Engng Chem. Prod. Res. and Developm., 1968, v. 7, № 1, p. 32.
11. Baker W. P. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 2, p. 655.
12. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. В кн.: Рентгенография полимеров. М.: Химия, 1972, с. 35.
13. Джэйл Ф. Х. В кн.: Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 150.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
4.V.1983

УДК 541.64:539.2:532.72

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛАСТОМЕРОВ, СПИТЫХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ, МЕТОДАМИ ДИФФУЗИИ И АНИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ

Юровская И. С., Туторский И. А., Зуев Ю. С.,
Бассерман С. Н.

Известно, что использование высоких давлений и температур позволяет осуществить сшивание ненасыщенных каучуков, не содержащих вулканизующих агентов [1–3]. Вулканизаты высокого давления отличаются от обычных вулканизатов повышенной эластичностью при большем модуле и твердости, густота сеток вулканизатов высокого давления в 2–3 раза выше, чем у серных вулканизатов [3, 4]. Имеются данные о том, что для вулканизатов высокого давления характерны меньшие значения свободного объема, замедление релаксации напряжений, рост плотности [3]. Специфичным для большинства вулканизатов высокого давления по сравнению с обычными вулканизатами является наличие стабильных связей С–С и большая доля физических связей в общем числе поперечных связей [4]. С другой стороны, данные, полученные методами ИК-спектроско-

ции, ЯМР, термографии, не выявляют существенных структурных изменений в вулканизатах высокого давления по сравнению с другими типами вулканизатов, например радиационными [2]. Таким образом, специфика структурных изменений, происходящих в эластомерах при воздействии высоких давлений, недостаточно ясна.

В работах [5–8] показано, что метод диффузии низкомолекулярных веществ в эластомерах чувствителен к структуре эластомерных систем, причем параметры диффузии зависят не только от свободного объема системы, но и от распределения его между различными структурными элементами системы (например, в статистических и блок-сополимерах, в кристаллических эластомерах, в вулканизатах различных типов).

В работах [9, 10] показано, что метод аннигиляции позитронов также является чувствительным не только к общему свободному объему системы, но и к его распределению между структурными элементами (в смесях эластомеров и в вулканизатах различных типов).

Эти методы были использованы в настоящей работе для исследования специфических особенностей вулканизатов высокого давления.

Исследовали СКД, термовулканизаты и вулканизаты высокого давления на его основе. Термовулканизаты были получены при 200°. Вулканизаты высокого давления были получены по методике, описанной в работе [3], на установке ИОХ АН СССР (в лаборатории Жулина В. М.) при 200° и давлении 1 ГПа. Для сравнения использовали лит. данные [8, 11]. Густоту сетки вулканизатов определяли из данных по равновесному набуханию в бензоле по уравнению Флори – Ренера [12]. Диффузию низкомолекулярных веществ исследовали методом, описанным в работах [8, 13] и основанном на измерении скорости растворения сферической гранулы вещества, запрессованной в эластомер. Исследование проводили в интервале температур 20–100°. Значения коэффициента диффузии D определены с ошибкой $\pm 5\%$. Диффузантом служила сера. Это объясняется следующими обстоятельствами. Во-первых, сера является агентом вулканизации и параметры диффузии ее в вулканизатах высокого давления представляют определенный практический интерес [1]. Во-вторых, молекулы серы являются удачным молекулярным щупом, так как сера малорастворима и инертна в интервале исследованных температур, поэтому диффузия ее не сопровождается изменением структуры полимера. Запрессовку гранул серы в исходный и спищый эластомер проводили по методике, описанной в работе [8], при комнатной температуре. Длительность прессования не превышала 15 мин, что существенно меньше времени эксперимента при комнатной температуре (2–10 сут). СКД и СКИ характеризуются хорошей аутогезией вулканизатов. Полноту контакта гранула – эластомер оценивали оптически по четкости границы.

Исследование аннигиляции позитронов было выполнено по методике, описанной в работе [9]. Ошибка определения интенсивности узкого компонента спектра аннигиляции позитронов $\pm 3\%$.

Во всем интервале исследованных температур температурные зависимости D подчиняются уравнению Аррениуса, что позволило определить энергию активации диффузии E .

На рис. 1 приведены зависимости относительного коэффициента диффузии $D_{отн}$ и относительной энергии активации диффузии $E_{отн}$ от густоты сетки эластомеров. Величины $D_{отн}$ и $E_{отн}$ представляют собой отношения значений соответствующих параметров в спищом эластомере и в исходном эластомере. Там же приведены литературные данные по диффузии серы в радиационных и серных вулканизатах СКД [11]. Очевидно, что при одинаковой степени поперечного спищения коэффициент диффузии серы в вулканизатах высокого давления выше, чем в серных и радиационных. Энергия активации диффузии серы в серных и радиационных вулканизатах увеличивается с увеличением густоты сетки, а в вулканизатах высокого давления не изменяется.

В работе [8] диффузию серы в серных и радиационных вулканизатах СКИ исследовали тем же методом, что и в настоящей работе. Значения относительного коэффициента диффузии серы в серном, радиационном и вулканизате высокого давления при одной и той же густоте сетки $1/M_c = 10^4$ моль/см³ составляют соответственно 0,52, 0,56 и 0,76. Как видно, относительный коэффициент диффузии в вулканизате высокого давления также выше, чем в серном и радиационном вулканизатах.

Плотность исследованных вулканизатов высокого давления, по нашим данным, выше плотности термовулканизата на 2% (получено методом гидростатического взвешивания). Это — существенное различие, принимая во внимание, что даже плотность аморфного и кристаллического СКД отличается всего на 4% [14]. Аналогичные результаты были получены ранее для вулканизатов высокого давления других эластомеров [4].

Таким образом, свободный объем вулканизатов высокого давления меньше, чем вулканизатов других типов, а диффузия в них серы протекает быстрее и с меньшей энергией активации.

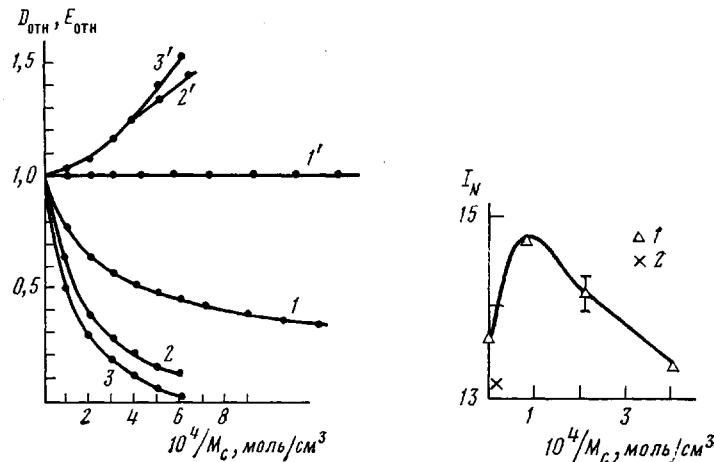


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительного коэффициента диффузии ($1-3$) и относительной энергии активации диффузии ($1'-3'$) серы от густоты сетки в вулканизатах высокого давления ($1, 1'$), радиационных ($2, 2'$) [8] и серных ($3, 3'$) вулканизатах СКД

Рис. 2. Зависимости интенсивности узкого компонента спектра аннигиляции позитронов от густоты сетки для вулканизатов высокого давления (1) и термовулканизата (2)

Этот факт можно объяснить, если предположить, что вулканизаты высокого давления являются более структурно-неоднородными системами, чем вулканизаты других типов: области с более плотной упаковкой, менее проницаемые для молекул серы, распределены в матрице с более рыхлой упаковкой. Диффузия происходит в основном по матрице, чем и объясняется отсутствие зависимости E от густоты сетки вулканизата высокого давления. С увеличением густоты сетки увеличиваются пути переноса молекул серы из-за огибания областей с плотной упаковкой, что приводит к уменьшению D . В серных и радиационных вулканизатах нет областей, малопроницаемых для молекул серы, свободный объем распределен в них более равномерно, диффузия серы протекает по всему объему вулканизата, с увеличением густоты сетки E серы в них возрастает, а D уменьшается интенсивнее, чем в вулканизатах высокого давления.

Подобным образом происходит диффузия серы в статистических блок-сополимерах стирола и бутадиена [7, 15], где коэффициент диффузии серы в статистических сополимерах ниже, чем в блок-сополимерах того же состава, E в статистическом сополимере увеличивается с увеличением содержания стирола, а в блок-сополимере не зависит от их состава.

Принимая во внимание, что E серы в вулканизатах высокого давления практически не зависит от густоты сетки и остается равной E , для исходного СКД можно рассчитать формально объемное содержание этих областей, эквивалентное некоторому содержанию областей, непроницаемых

для серы φ , по уравнению: $D_{\text{вд}} = (1-\varphi)D_{\text{скд}}$, где $D_{\text{скд}}$ — коэффициент диффузии серы в СКД, $D_{\text{вд}}$ — коэффициент диффузии серы в вулканизате высокого давления.

При $1/M = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $\varphi = 0,36$; при $1/M = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $\varphi = 0,5$, т. е. в вулканизате высокого давления с густотой сетки $5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ 50% объема занято областями с плотной упаковкой, остальные 50% являются матрицей, по диффузионным свойствам идентичной исходному СКД.

Данные по диффузии серы в вулканизатах высокого давления согласуются с данными, полученными методом аннигиляции позитронов. На рис. 2 приведена зависимость интенсивности узкого компонента спектра аннигиляции позитронов I_N от густоты сетки вулканизата высокого давления. Очевидно, что у вулканизата высокого давления с густотой сетки 10^{-4} моль/см³ I_N больше, чем у исходного эластомера. В дальнейшем с уве-

Характеристики серных вулканизатов и вулканизатов высокого давления

Эластомер	Модуль сжатия, кГ/см ²	Плотность, г/см ³	K
СКН-26	37/82	1,30/1,50	0,3
СКС-30	31/258	1,18/1,18	1,0
СКД	64/128	1,06/1,09	1,0

Примечание. Данные в числителе относятся к серному вулканизату, а в знаменателе к вулканизату высокого давления.

личением густоты сетки вулканизата высокого давления происходит уплотнение структуры за счет увеличения числа поперечных связей и значение I_N уменьшается. Тем не менее значение I_N в вулканизате высокого давления с наименее густой сеткой близко к значению I_N в исходном эластомере. В то же время значение I_N в термовулканизате с редкой сеткой меньше, чем в исходном эластомере.

Известно, что I_N пропорциональна количеству образовавшихся атомов позитрония и возрастает в полимерах с более рыхлой структурой [10]. По-видимому, воздействие высоких давлений приводит к уплотнению не всей структуры полимера, а только отдельных областей и разрывлению других областей. При этом суммарный свободный объем системы уменьшается, но объем и количество рыхлых областей увеличивается.

Косвенным подтверждением структурной неоднородности вулканизатов высокого давления являются данные по их сопротивлению разрушению в условиях ограниченных деформаций, в частности при одностороннем разрезании при постоянной нагрузке [16]. В таблице приведены значения модуля сжатия, плотности и относительного сопротивления разрезанию K (K равно отношению времен до разрезания вулканизата высокого давления и серного вулканизата). Очевидно, что сопротивление разрезанию вулканизатов высокого давления либо не имеет тенденции к увеличению, либо уменьшается по сравнению с серными вулканизатами, несмотря на рост плотности и модуля, что должно было бы привести к увеличению K [17]. Отсутствие роста сопротивления разрушению у вулканизатов высокого давления можно объяснить резко отрицательным влиянием на этот показатель неоднородности структуры материала, увеличивающейся под действием высокого давления в результате уплотнения более плотных образований при одновременном разрывлении менее плотных.

Авторы благодарят М. Ф. Бухину и С. П. Новицкую за участие в обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Охрименко И. С. Каучук и резина, 1958, № 3, с. 5.
2. Артемов В. М., Новиков Н. А., Халтурина Н. М., Сережникова Е. В., Галил-Оглы Ф. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2427.
3. Зуев Ю. С., Жаров А. А., Жулин В. М., Шаховской Г. П. Производство шин, РТИ, АТИ, 1982, № 11, с. 6.

4. Зуев Ю. С., Юровская И. С., Жаров А. А., Жулин В. М. Каучук и резина, 1984, № 1, с. 5.
5. Чалых А. Е. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975. 350 с.
6. Чалых А. Е., Авгонов А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1291.
7. Гришин Б. С., Тугорский И. А., Юровская И. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1967.
8. Юровская И. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1979, с. 190.
9. Арифов П. У., Арутюнов Н. Ю., Вассерман С. Н. Квантовые свойства атомов и ионов и позитронная диагностика. Ташкент: Фан, 1975, с. 226.
10. Кулезнев В. Н., Пестов С. С., Арифов П. У., Вассерман С. Н., Ильясов А. З. Химия и технология органических производств. М.: МИТХТ-МИХМ, 1979, т. 9, № 2, с. 165.
11. Горяев В. М., Чалых А. Е., Шуманов Л. А. В кн.: Тез. докл. III Всес. конф. «Диффузионные явления в полимерах». Рига: Зинатне, 1977, с. 137.
12. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978, с. 24.
13. Гришин Б. С., Тугорский И. А., Потапов Е. Э. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 130.
14. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 150.
15. Гришин Б. С., Тугорский И. А., Байкачева Э. Г., Кочеткова Г. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2481.
16. Зуев Ю. С., Бобылев Г. Г. Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 6, с. 1215.
17. Зуев Ю. С. Каучук и резина, 1980, № 6, с. 17.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
18.V.1983

УДК 541(64+14):547.567

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ФОТОРАЗЛОЖЕНИИ *n*-БЕНЗОХИНОНДИАЗИДА

Воротников А. П., Давыдов Е. Н., Топтыгин Д. Я.

Для получения полимерных материалов, содержащих добавки стабилизаторов, пластификаторов, красителей и др., химически связанных с макромолекулами, существует принципиальная возможность использования высокореакционноспособных частиц — карбенов, способных эффективно присоединяться к кратным связям и внедряться по ординарным связям органических молекул. Настоящая работа посвящена исследованию механизма превращения циклогексадиенонового карбена :C₆H₄O (ЦГК), получаемого фоторазложением *n*-бензохинондиазида (ХДА) в ПММА. Реакция 2,6-дизамещенных ЦГК используют в органическом синтезе для получения пространственно-затрудненных фенолов, являющихся эффективными антиоксидантами [1]. Можно предположить, что внедрение ЦГК в связи C—H макромолекул должно приводить к образованию фенола, химически связанного с полимером.

ХДА получали диазотированием сульфата *n*-аминофенола [2]. В опытах использовали ПММА с $M_w=120\,000$. Пленки ПММА с добавкой толщиной ~50 мкм готовили из совместного раствора в хлористом метилене испарением растворителя. Концентрация ХДА в пленках составляла 10^{-3} — 10^{-1} моль/л. Пленки облучали в атмосфере Не фильтрованным светом лампы ДРШ-1000 при 77 и 295 К. УФ- и ИК-спектры записывали на спектрофотометрах «Specord UV-VIS» и «Specord 751R». Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на радиоспектрометре типа РА-100.

В УФ-спектре ХДА наблюдается основной максимум поглощения с $\lambda_{\text{макс}}=350$ нм, $\epsilon=3,5 \cdot 10^3$ м²·моль⁻¹ (рис. 1, кривая 1). В ИК-спектре добавки присутствуют интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям связей C=N ($\nu \sim 2100$ см⁻¹) и C=O ($\nu \approx 1575, 1615$ см⁻¹). Облучение пленок при 293 К светом с $\lambda \sim 365$ нм, поглощаемым ХДА, приводит к исчезновению исходных полос добавки в оптических спектрах. При этом в УФ-спектре появляется новый максимум поглощения с $\lambda_{\text{макс}}=$