

9. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М., 1976. 415 с.
10. Keii T., Suzuki E., Tamura M., Murata M., Doi Y. // Makromolek. Chem. 1982. В. 183. № 100. S. 2285.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
07.08.89

УДК 541.64:532.77

© 1990 г. Н. Ф. Бабченко, В. Н. Толмачев

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИУРЕТАНСЕМИКАРБАЗИДА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Исследована вязкость разбавленных растворов полиуретансемикарбазида в ДМФА в интервале температур 298–343 К. Показано, что в области 313–323 К в макромолекулах полимера в растворе наблюдается высокотемпературный переход, температура которого зависит от ММ. Расчитаны значения теплот активации вязкого течения, которые указывают на увеличение прочности структуры в результате перехода.

Температура заметно влияет на кислотно-основные и комплексообразующие свойства полиуретансемикарбазида (ПУС) [1], что может быть обусловлено в определенной степени конформационными изменениями макромолекул. Сведения о конформационном состоянии ПУС в растворе при нагревании в литературе отсутствуют. С этой целью проведено исследование вязкости разбавленных растворов ПУС в интервале 298–343 К.

ПУС синтезировали из полиоксипропиленгликоля ( $\bar{M}_n = 10^3$ ), дигидразида изофталевой кислоты и 4,4'-дифенилметандизоцианата [2]. Исследовали два образца с  $M = 1,2 \cdot 10^{-4}$  (ПУС-1) и  $3,9 \cdot 10^{-4}$  (ПУС-2). Вязкость определяли в вискозиметре Уббелоде обычным методом. Дацны по термической устойчивости образцов получали с помощью дериватографа «Паулик – Паулик – Эрдей», скорость нагревания 10 К/мин. ДМФА обезвоживали с  $MgSO_4$  с последующей вакуумной перегонкой. Чистоту растворителя контролировали по величине показателя преломления ( $n_D^{25}$  эксп. = 1,4270;  $n_D^{25}$  табл. = 1,4269 [3]) и путем потенциометрического титрования очищенного ДМФА раствором гидроксида тетраметиламмония в изопропаноле, которое показало отсутствие в ДМФА после очистки кислых примесей.

На рис. 1 представлены данные по изменению во времени приведенной вязкости  $\eta_{sp}$  0,7%-ных растворов ПУС-1 и ПУС-2 при различных температурах. Как видно, вязкость растворов со временем уменьшается, что наиболее заметно для образца с большей ММ, и достигает некоторого предельного значения. Это может быть связано с тем, что после приготовления раствора происходит процесс его гомогенизации, в растворе устанавливается сольватационное равновесие, макромолекулы принимают наиболее вероятную конформацию. Из рис. 1 также видно, что с ростом температуры вязкость растворов уменьшается. Это не является следствием деструкции полимера, так как кривые потери веса (ТГ-кривые), снятые на воздухе и в атмосфере аргона, свидетельствуют об отсутствии термоокислительной деструкции ПУС в указанном интервале температур. С ростом температуры соответственно снижается характеристическая вязкость  $[\eta]$  растворов. Зависимости  $lg[\eta]$  от обратной температуры для каждого образца, полученные через каждый час нагревания в течение 6 ч, приближенно можно представить в виде двух прямых, пересекающихся в области 313–323 К (рис. 2). Этую зависимость необходимо сопоставить с изменением при нагревании вязкости растворителя. Вязкость ДМФА линейно уменьшается в интервале 293–353 К [4], что свидетельствует об отсутствии структурных аномалий растворо-

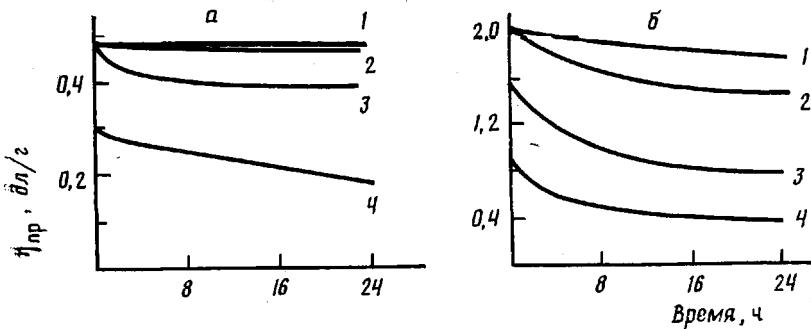


Рис. 1

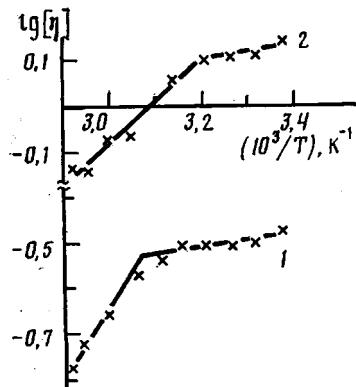


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика изменения  $\eta_{np}$  раствора ПУС-1 (а) и ПУС-2 (б) при 298 (1), 313 (2), 328 (3) и 343 К (4)

Рис. 2. Зависимость  $\lg[\eta]$  от  $1/T$  для ПУС-1 (1) и ПУС-2 (2)

рителя в указанном диапазоне температур. Это подтверждается также данными температурной зависимости плотности и электропроводности ДМФА [4, 5].

Изменение угла наклона зависимости  $\lg[\eta] = f(1/T)$  обычно связывают с наличием температурного перехода в полимерах. Можно полагать, что этот переход для макромолекул ПУС в ДМФА подобен по своей природе описанным в литературе высокотемпературным релаксационным переходам, обозначаемым  $\tilde{\nu}$ -переходом по Бойеру или  $\lambda$ -процессом по Бартеневу [6, 7]. Обычно  $\tilde{\nu}$ -переходы наблюдаются для полимеров в блоке или в пленках, однако в работах [8–10] показано, что подобные переходы проявляются в полимерах и в растворе.

Значения температуры перехода  $T_u$ , найденные в точке пересечения прямых  $\lg[\eta] = f(1/T)$ , для ПУС-1 и ПУС-2 соответственно равны 323 и 313 К. Теплоты активации вязкого течения полимера (в кДж/моль), полученные графически по уравнению Френкеля – Эйринга [11], при температурах ниже  $T_u$  равны 5,0 и 3,0, а при температурах выше  $T_u$  равны 29,5 и 16,4 соответственно для полимеров ПУС-1 и ПУС-2.

При температурах ниже  $T_u$  теплота активации невелика и практически совпадает с теплотой активации вязкого течения мономера по Эйрингу (4 кДж/моль) [11]. С ростом температуры величина  $\Delta H_a$  возрастает, что отражает увеличение прочности структуры.

Наблюдаемый температурный переход связан с изменением характера молекулярного движения цепей ПУС при нагревании и может рассматриваться как конформационный переход в изолированных макромолекулах в растворе [12], причем температура перехода зависит от ММ полимера. Температурный переход, наблюдаемый в разбавленных растворах ПУС, проявляется также и для полиуретанов в блоке [13] в области 323 К. Нет сомнения, что указанный переход вносит определенный вклад в об-

щее изменение энергии кислотно-основных и комплексообразующих взаимодействий с участием ПУС при изменении температуры среды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабченко Н. Ф., Толмачев В. Н., Ломако Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1303.
2. Бабченко Н. Ф., Ломако Л. А., Толмачев В. Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 27. № 10. С. 1218.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. 206 с.
4. Расторгуев Ю. Л., Ганиев Ю. А. // Жур. физ. химии. 1975. Т. 49. № 2. С. 544.
5. Хименко М. Т. // Жур. физ. химии. 1974. Т. 48. № 2. С. 442.
6. Бойер Р. Ф. // Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., 1968. С. 305.
7. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 288 с.
8. Reiss C., Benoit H. // Compt. rend. Acad. sci. colon. 1961. V. 253. P. 268.
9. Несторов А. Е., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Сушко Л. М., Рябоконь Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 11. С. 2459.
10. Шумский В. Ф., Зубко С. А., Лицов Н. И., Хайленко Л. В., Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1409.
11. Тагер А. А., Ботвинник Г. О., Древаль В. Е. // Успехи реологии полимеров. М., 1970. С. 229.
12. Daane J. H., Barker R. E. // Polymer Letters. 1974. V. 2. P. 343.
13. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев, 1970. С. 210.

Харьковский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
21.08.89

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. Н. Ф. Зализная, Б. Э. Давыдов, Л. М. Земцов,  
В. В. Хорошилова, А. Л. Рабкина

#### ОБРАЗОВАНИЕ 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА ПРИ СОМЕТАТЕЗИСЕ ЭТИЛЕНА И АЦЕТИЛЕНА

Осуществлена реакция сометатезиса этилена с ацетиленом в присутствии  $WCl_6$ . Показано, что основным продуктом реакции является полибутиадиен. Методом ИК-спектроскопии установлено, что структура образующегося полибутиадиена характеризуется преимущественно на 80–85% наличием 1,2-звеньев, содержание 1,4-звеньев не превышает 15%. ММ полученного полибутиадиена составляет  $(2,5-4,2) \cdot 10^5$ .

Реакция метатезиса протекает, как известно, по карбеновому механизму [1]. Вовлечение в этот процесс циклоолефинов приводит к полимеризации последних с образованием высокомолекулярных соединений. Это становится возможным потому, что оба углеродных атома при двойной связи соединены между собой цепочкой из  $CH_2$ -групп. При взаимодействии катализаторов метатезиса с ацетиленовыми соединениями наряду с карбиновыми образуются и карбеновые активные центры [2]. Именно этим обусловлено то обстоятельство, что ацетилен (несмотря на то, что его молекула симметрична) в присутствии катализаторов метатезиса полимеризуется с образованием полимеров с системой сопряженных связей. Ацетилен в данном случае можно рассматривать как первый член циклоалкенового ряда  $\begin{array}{c} (CH_2)_n \\ | \\ CH-C=CH \end{array}$ , в котором  $n=0$ .

Как было показано ранее, при УФ-облучении  $WCl_6$  образуется катализатор, активный в реакции метатезиса [3, 4]. Можно ожидать, что при взаимодействии этого катализатора с этиленом вероятно образование карбенового комплекса  $CH_2:WCl_x$ . Взаимодействие образующегося