

эффективное взаимодействие между различными локальными областями — реализуется своего рода точка протекания. По-видимому, в нашем случае это достигается при ~ 273 К. При последующем повышении температуры размер локальных областей уменьшается и влияние спивания начинает исчезать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue Y., Kawamura Y. // Polymer. 1982. V. 23. № 13. P. 1977.
2. Gronski W., Murayama N. // Makromolek. Chem. 1978. B. 179. № 6. S. 1521.
3. Hatada K., Kitayama A., Matsuo N., Yuki H. // Polymer J. 1983. V. 15. № 10. P. 719.
4. Басаев А. Р., Буданов Н. А., Соловьев М. Е., Шапиро Ю. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 570.
5. Буданов Н. А., Басаев А. Р., Соловьев М. Е., Шапиро Ю. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 510.
6. Могилевич М. М., Шапиро Ю. Е., Манеров В. Б., Королев Г. В., Ермилова Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1479.
7. Tanaka F. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 3784.

Ярославский политехнический
инstitut

Поступила в редакцию
18.03.91

УДК 541(15+64):536.4

© 1991 г. Г. П. Белов, Д. Г. Белов, Г. И. Козуб,
Т. И. Соловьева, Л. И. Ткаченко, Б. В. Озерковский

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКУ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Изучена кинетика *цис-транс*-изомеризации облученного (до 100 Мрад) и необлученного полиацетилена при 20–100°. Методами ДТГА и ДСК получены количественные характеристики поведения полиацетилена при нагревании до 500°.

В литературе уже сообщались некоторые данные по исследованию радиационно-облученного полиацетилена методами ИК-спектроскопии [1], ЭПР [2], циклической вольтамперометрии [3]. В этих работах показано, что облучение полиацетилена дозой 75 Мрад позволяет существенно замедлить процесс *цис-транс*-изомеризации полиацетилена при 0° в среде аргона [1]. Этот эффект сам по себе имеет большое значение для практического применения этого полимера в конкретных изделиях и требует более углубленного изучения.

С этой целью изучали влияние температуры на кинетику реакции *цис-транс*-изомеризации полиацетилена, а также некоторые термические свойства, используя методы ДТГА и ДСК.

Полиацетиленовые пленки получали методом Шираакава в присутствии каталитической системы $Ti(OCH_3)_4 - Al(C_2H_5)_3$ в толуоле [4]. $Ti(OCH_3)_4$ чистили двукратной перегонкой в вакууме при 141–143° и 0,1 мм рт. ст. Использовали раствор $Al(C_2H_5)_3$ в сухом толуоле (концентрация 0,155 г/см³). Толуол квалификации х.ч. используемый в синтезе, сушили над $CaCl_2$, перегоняли над натрием и хранили в атмосфере аргона. Ацетилен пропускали через систему очистки и осушки, включающей молекулярные сита 5 Å, H_2SO_4 , KOH, $CaCl_2$, непосредственно перед вводом в реакционный сосуд.

Катализатор готовили смешением компонентов каталитической системы при комнатной температуре в реакционном сосуде в токе сухого аргона, при перемешивании в течение 30 мин. Мольное отношение $Al(C_2H_5)_3 : Ti(OCH_3)_4 = 4 : 1$. Приготовленный раствор катализатора переносили в заполненный аргоном реактор с плоской поверхностью дна, предвари-

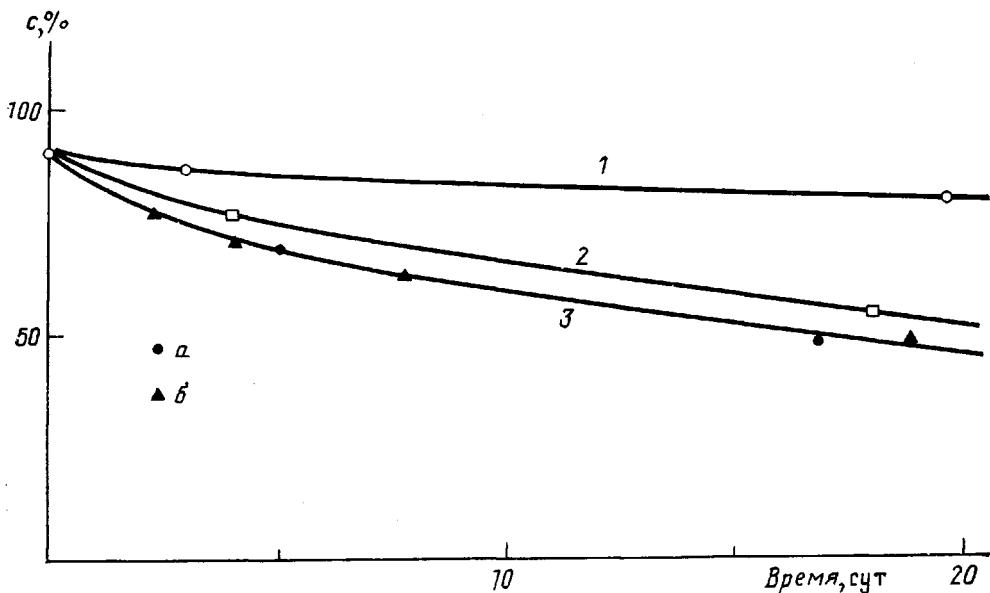


Рис. 1. Кинетические кривые *цис-транс*-изомеризации необлученной пленки полииацетилены в аргоне (1), пленки, облученной дозой 75 Мрад на воздухе (2), и пленок полииацетилены, не облученных (а) и облученных (б) дозой 10, 30 и 50 Мрад на воздухе (3) при 25°; с — содержание *цис*-изомера

тельно охлажденный до -78° (сухой лед, ацетон), и вакуумировали в течение 40 мин.

В реактор подавали ацетилен до $P=0,1$ МПа. Образование полииацетиленовой пленки наблюдали после ввода ацетиленена. Толщину образующейся пленки (90–320 мкм) регулировали длительностью проведения реакции 5–30 мин. Полимеризацию ацетиленена прерывали вакуумированием реактора и заполнением его аргоном. Полученную пленку промывали несколько раз сухим толуолом, пока раствор не становился бесцветным, после чего она приобретала характерную серебристую отраску. Растворитель удаляли из пленки вакуумированием при комнатной температуре в течение 1–1,5 ч. Сухие пленки хранили при $\sim 0^{\circ}$ в инертной атмосфере.

Облучение пленок дозами 10–100 Мрад проводили в стеклянных ампулах в атмосфере аргона пучком электронов (3 МэВ) на линейном электронном ускорителе У-12. Во избежание перегревания во время облучения ампулы с полииацетиленовой пленкой охлаждали струей холодного азота, испаряемого из сосуда Диюара. Облученные пленки подвергали термообработке в аргоновой атмосфере в течение 1–5 ч при 20, 80 или 100° . Содержание *цис-транс*-изомера в полииацетилене определяли методом ИК-спектроскопии [5].

Термограммы облученных пленок получали на дериватографе «С» (фирмы МОМ, Венгрия) в воздушной атмосфере со скоростью сканирования 5 град/мин, а на дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2М со скоростью 16 град/мин в атмосфере аргона. Калибровку провели по температурам плавления индия ($429,8^{\circ}\text{K}$) и олова ($504,9^{\circ}\text{K}$). По площади экзотермического пика определяли энталпию реакции *цис-транс*-изомеризации полииацетиленена.

Из рис. 1, где приведены кинетические кривые *цис-транс*-изомеризации полииацетиленовых пленок при хранении их в воздушной и аргоновой атмосфере при комнатной температуре, видно, что заметнее процесс изомеризации протекает в воздушной атмосфере. Облучение пленки дозой 75 Мрад делает ее стабильнее во времени к процессу изомеризации (кривая 2), протекание *цис-транс*-изомеризации в образцах, облученных

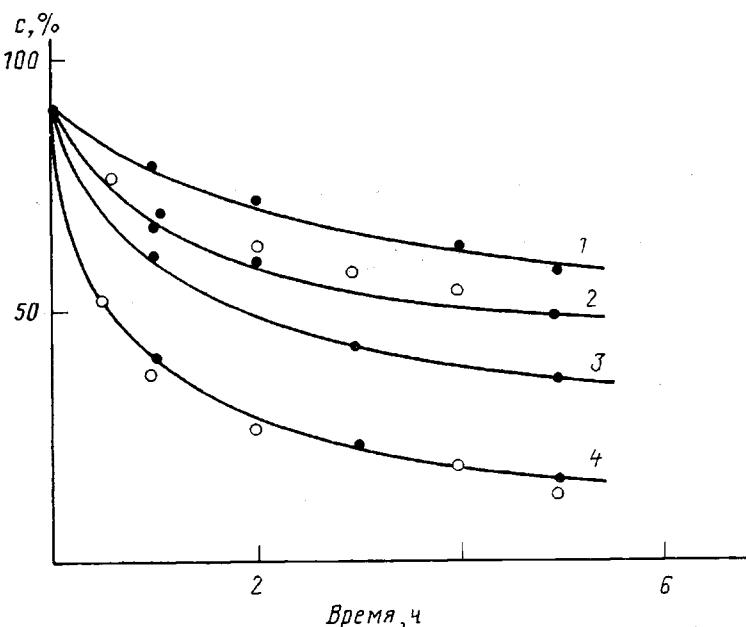


Рис. 2. Кинетические кривые цис-транс-изомеризации пленки полиакетилена, облученной дозой 75 Мрад при 80 (1) и 100° (3), а также необлученной пленки при 80 (2) и 100° (4). Светлые точки – данные работы [6]

меньшой дозой, так же как и дозой 100 Мрад, практически не отличается от изомеризации, наблюдаемой для необлученного полимера (кривая 3).

При хранении пленок в инертной атмосфере реакция изомеризации происходит в ~3 раза медленнее (0,35 ед. цис-изомера/сут), чем на воздухе.

Более интенсивно начинает протекать реакция цис-транс-изомеризации при повышенных температурах (рис. 2). Несмотря на то что изоме-

Таблица 1
Результаты изучения образцов полиакетилена методом ДТГА

Образец	T_1	$T_{\text{макс}}$	T_m	$T_{10\%}$	Δm_{500}
Необлученный	86,6	254,6	348,0	408,6	31,4
Облученный					
50 Мрад	82,7	245,0	342,0	405,2	29,6
100 Мрад	81,0	239,0	339,4	401,7	27,6

Таблица 2
Результаты изучения образцов полиакетилена методом ДСК

Образец	T_h	T_k	ΔH , Дж/г
Необлученный	82 110 *	206 165 *	118,0
Облученный			
50 Мрад	84	212	—
100 Мрад	92	218	92,0

* Данные работы [6].

ризацию изучали в атмосфере аргона, кинетика изомеризации необлученных образцов практически идентична реакции, проведенной в среде декалина [6]. Совсем по-другому ведет себя облученный полиацетилен. Как показали исследования, оптимальна доза облучения 75 Мрад. Выше и ниже этой дозы реакция изомеризации протекает со скоростями, хотя и меньшими, чем для необлученного полиацетиленена, но достаточно большими по сравнению с полимером, облученным дозой 75 Мрад. Эти результаты свидетельствуют о том, что дозированное облучение существенно замедляет его изомеризацию.

Результаты ДТГА (табл. 1) показывают, что облучение полиацетиленовой пленки снижает температуры: начала окисления полимера T_1 ; максимума прироста массы образца за счет присоединения кислорода T_{\max} ; начала потери массы T_m ; 10%-ной потери массы $T_{10\%}$, а также величину общей потери массы при 500° Δm_{500} .

Изучение облученных и необлученных образцов полиацетиленена методом ДСК (табл. 2) показывает, что с увеличением дозы облучения начало реакции цис-транс-изомеризации сдвигается в область более высоких температур T_a ; возрастает также температура окончания изомеризации T_k . Несколько более высокая температура начала изомеризации (110°), взятая из работы [6], обусловлена высокой скоростью нагревания (60 град/мин, тогда как в нашей работе 16 град/мин). При этом величина энталпии реакции изомеризации снижается с 118,0 Дж/г (для необлученного полиацетиленена) до 92 Дж/г (для полиацетиленена, облученного дозой 100 Мрад), что объясняется образованием химических сшивок, которые препятствуют протеканию изомеризации.

Таким образом, облучение полиацетиленена позволяет заметно замедлить реакцию цис-транс-изомеризации не только при низкой, но и при повышенной температуре, что может быть существенным при эксплуатации полиацетиленена при этих температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рощупкина О. С., Козуб Г. И., Ткаченко Л. И. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по спектроскопии полимеров. Минск, 1989. С. 102.
2. Криничный В. И., Ткаченко Л. И., Козуб Г. И. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 11. С. 1483.
3. Ткаченко Л. И., Козуб Г. И., Зуева А. Ф., Рощупкина О. С., Ефимов О. Н., Хидекель М. Л. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. № 1. С. 175.
4. Shirakawa H., Ito T., Ikeda S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 1. P. 11.
5. Zhongxin Chen, Min Liu, Mingxiao Chi, Zhignan Shen // Makromolek. Chem. 1987. B. 188. № 11. S. 2687.
6. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. № 8. P. 1943.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
23.03.91