

ми исходных компонентов в композициях, полученных под действием УЗ, отсутствует резкая граница перехода, подтверждающая высокую степень и глубину развития межфазных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М., 1972. С. 224.
2. Вострякова Н. В., Галил-оглы Ф. А. Свойства и применение термопластопластов. М., 1981. С. 36.
3. Казадзе А., Портгер Р. Реакции полимеров под действием напряжений. Л., 1983. С. 440.
4. Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И. // Завод. лаб. 1963. Т. 29. № 8. С. 994.
5. Бартенев Г. М., Тулинов В. М. // Механика полимеров. 1977. № 1. С. 3.
6. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. С. 280.
7. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М., 1978. С. 312.
8. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М., 1973. С. 448.
9. Бови Фрэнк А. ЯМР высокого разрешения молекул / Под ред. Слонима И. Я. М., 1977. С. 456.
10. Цветков В. Н., Эскин В. К., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 720.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению
и переработке низкомолекулярных
олефинов с опытным заводом,
Баку

Поступила в редакцию
18.04.91

УДК 541(14+64):539.2

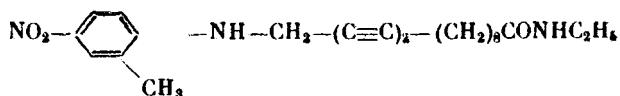
© 1992 г. Р. В. Визгерт, А. П. Коростылев, И. Н. Крутъко,
И. Г. Якушева

СТРУКТУРА ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ В ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ПРИ УФ- И ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Методами ДСК, ИК- и УФ-фурье-спектроскопии исследованы превращения диацетиленового мономера $R_i-CH_2-(C\equiv C)_2-CH_2-R_j$ ($R_i \neq R_j$) в полидиацетилен при УФ- и термическом инициировании полимеризации. В обоих случаях идет интенсивный рост полимерных цепей, сопровождающийся изменением цвета полимера от бесцветного к голубому и красному. Показано, что изменение окраски при полимеризации связано с внутримолекулярным переходом из неплоскостной в плоскостную конформацию.

Ранее [1, 2] нами изучена кинетика УФ- и теплового инициирования твердофазной полимеризации мономеров диацетиленового ряда $R_i-C\equiv C-C\equiv C-R_j$ с $R_i \neq R_j$. Полимеризация таких несимметричных мономеров при УФ-облучении как в твердом состоянии, так и в пленках Лэнгмюра — Блодже, сопровождается большей скоростью по сравнению с термической и приводит к окрашенным полидиацетиленам (ПДА).

В настоящей работе на примере замещенного диацетиленового мономера



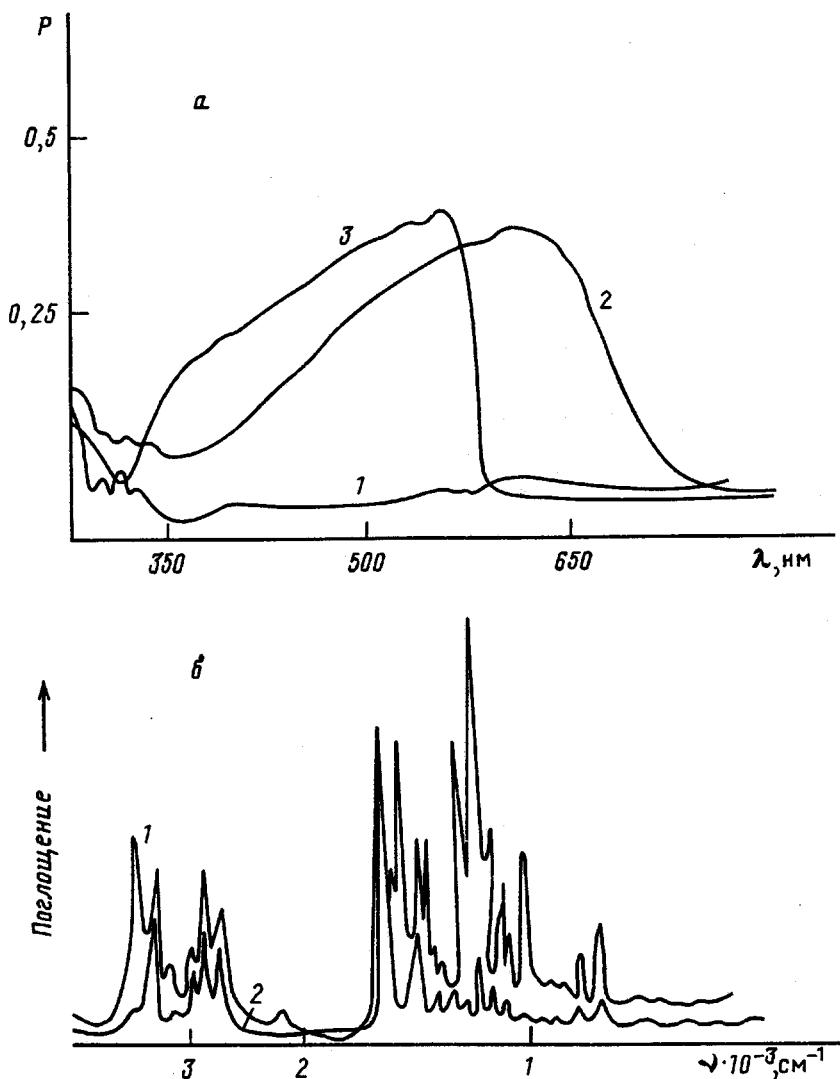


Рис. 1. Положение максимума в УФ-спектрах поглощения от продолжительности экспонирования образцов (а) и ИК-фурье-спектры ПДА ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) (б). а: 1 – исходный мономер (без облучения), 2 – голубая форма ПДА (облучение 5–15 с), 3 – красная форма ПДА (облучение 12 мин); б: 1 – красная форма ПДА, 2 – мономера

физико-химическими методами изучено изменение окраски ПДА при полимеризации в твердой фазе и пленках.

Мономер получали по реакции Кадо – Ходкевича с 1-бромуинденовой кислотой и N-пропаргил-2-метил-4-нитроанилином согласно методике [1]. Кинетические измерения фотополимеризации образцов, выделенных из ацетонового раствора, и пленок Ленгмиора – Блодже осуществляли при освещении УФ-излучателем (источник лампа БРЛ, расстояние 5 см). В качестве подложек использовали кварцевые пластины, содержащие 35 монослоев ПДА, толщина пленок 30–100 Å. ДСК образцов изучали на приборе «Perkin – Elmer DSC-7», УФ- и ИК-спектр

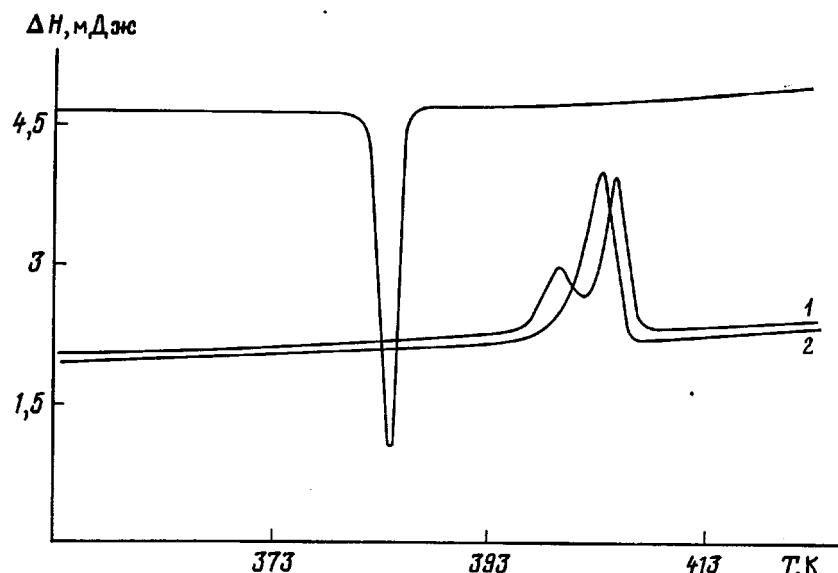
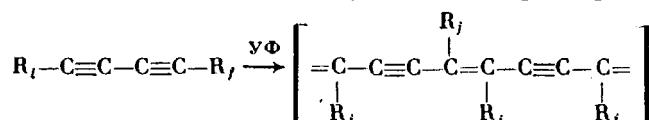


Рис. 2. Температурная зависимость теплот ΔH фазовых переходов голубой (1) и красной форм ПДА (2), полученных методом ДСК. Навеска $m_1=0,374$ мг, скорость нагревания 10 К/мин. Кривая без номера характеризует процесс охлаждения образцов 1 и 2

ры исследовали с помощью приборов «Perkin – Elmer UV-VISNIR Spectroscop» и «Perkin – Elmer FT-IR Spektrometer 1725».

При образовании ПДА происходит изменение окраски образца от бесцветной для мономера до темно-сине-красный для полимера. Как видно из рис. 1, а, исходный мономер не обнаруживает поглощения во всем диапазоне длин волн. По мере протекания полимеризации наблюдается переход в голубую форму фотополимера с максимумом поглощения $\lambda_{\text{макс}}=650$ нм. При дальнейшем облучении или нагреве образца полимер приобретает красную окраску (максимум поглощения $\lambda_{\text{макс}}=-540$ нм), т. е. в спектре максимумы поглощения сдвигаются в более коротковолновую область. Такое явление характерно для полимеризации не только в твердой фазе [3], но и для лэнгмюровских пленок [1, 4–6].

Полимеризация диацетиленовых мономеров идет как 1,4-присоединение с образованием полностью сопряженных структур по схеме



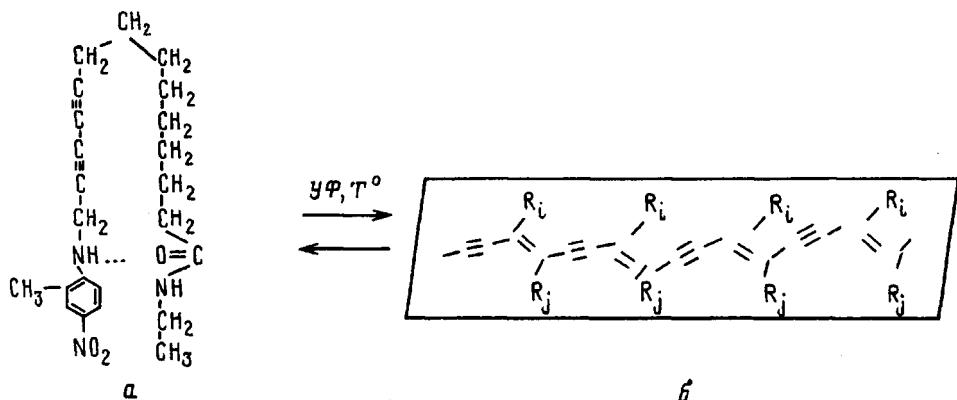
Реакция является топохимической и ее эффективность зависит от правильной соосности мономерных единиц. Мономер подвергается фото-полимеризации только тогда, когда цепи боковых углеводородных заместителей R_i и R_j находятся в исходной кристаллической решетке, идентичной решетке мономера при температурах, ниже температур фазового перехода, однако выше этого перехода полимеризация замедляется.

На рис. 2 представлены результаты измерений методом ДСК. Видно, что для голубой формы фотополимера наблюдаются два эндоэффекта с $\Delta H_1=201,49$ кДж/моль, $\Delta H_2=46,11$ кДж/моль с $T_1=398$ К и $T_2=405$ К,

тогда как для красной формы полимера имеет место один эндоэффект с $\Delta H_1 = 36,9$ кДж/моль с $T_1 = 403$ К.

Во время полимеризации фазовые изменения происходят из-за переориентации боковых заместителей и разрушения водородных связей в процессе роста цепей ПДА (ср. ΔH_1 и ΔH_2). При этом фотополимер изменяет цвет с голубого на красный, что указывает на изменения в структуре полимерного основания.

Изменение окраски, вероятно, можно интерпретировать как цепочный переход «клубка» в «стержень» [7], т. е. из неплоскостной объемной в плоскостную конформацию. Наблюдается изменение полимеризационного процесса в *цис*- (гибкой голубой) формы мономера на *транс*- (красную) форму, поскольку в кристаллическом состоянии ПДА существуют в однородной *транс*-конформации [3].



Стехиометрические требования к полимеризации предполагают, что скорость полимеризации должна быть чувствительна к структуре и конформации мономера.

Если мономер находится в конформации, подобной той, которая характерна для диацетиленового «клубка», то диацетиленовые группы в цепях и заместители R_i и R_j не могут одновременно находиться в соответствующем стереохимическом расположении, чтобы обеспечить либо внутримолекулярную, либо межмолекулярную полимеризацию. Полимеризация возможна только при соответствующим образом ориентированных группах в мономере. Так как полимеризация начинается после поглощения кванта света R_i и R_j группами как хромофорами, то полимер, полученный таким образом, вероятно, будет либо полимером R_i -цепей, либо R_j -цепей. Рост этого полимера будет снижать способность другой диацетиленовой цепи принять стереохимическое расположение, необходимое для полимеризации. Этот эффект характерен, например, для липидных структур [8], т. е. структур с длинноцепочечными заместителями R . Поскольку реакция полимеризации [1, 2] очень чувствительна к расположению R_i и R_j , это находит свое отражение в ИК-спектрах, представленных на рис. 1, б. Действительно, в ИК-спектрах полученного полимера в отличие от мономера нами обнаружено сильное поглощение в области 3400, 1600 и 1300 cm^{-1} , соответствующее поглощению связей NH (вторичный амин), C=O и C=C. Образование связей C=C происходит при полимеризации мономера, а свободные связи NH и C=O появляются после разрыва водородных связей и образования *транс*-структурь ПДА.

Таким образом, проводя УФ-полимеризацию диацетиленовых мономеров как в твердом состоянии, так и в пленках Ленгмюра – Блодже,

можно получить различные по окраске ПДА с развитой системой сопряжения, что связано с транс-расположением заместителей R_i и R_j .

Авторы выражают благодарность А. И. Щеголихину и О. Л. Лазаревой за снятие спектров и ДСК (Институт химической физики Российской Академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Визгерт Р. В., Коростылев А. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 346.
2. Визгерт Р. В., Коростылев А. П., Круглько И. Н., Зенькова С. Е., Еня В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 185.
3. Виноградов Г. А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 135.
4. Мисин В. М., Черкашин Н. И. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 6. С. 956.
5. Tieke B., Lieser // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 88. № 2. P. 471.
6. Takeda K., Wegner G. // Makromolek. Chem. 1972. B. 160. № 2. S. 349.
7. Lim K., Fincher L., Ueeger A. // Phys. Rev. Letters. 1983. V. 50. P. 1934.
8. Lopez E., O'Brien D., Whitcides T. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 305.

Донецкий политехнический
институт

Поступила в редакцию
07.05.91

УДК 541.64:539.2

© 1992 г. Р. М. Алигулиев, Х. А. Гасанов,
Амдулла О. Мехрабов

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА И СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Изучена специфика структурных изменений в композициях бутилкаучука со сверхвысокомолекулярным ПЭ, полученных при ультразвуковом воздействии, при широком варьировании соотношения компонентов. Показано, что развитие межфазных структур, подтвержденное методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, радиотермолюминесценции, ДТА и ДСК, приводит к улучшению совместимости указанных композиций. Совокупность представленных результатов свидетельствует о высокой эффективности ультразвукового воздействия на полимерные системы при получении привитых сополимеров на основе ПЭ и бутилкаучука.

Композиции на основе полиэтилена и бутилкаучука (БК) являются перспективными полимерными материалами в силу сочетания свойств исходных компонентов, а также ряда высоких физико-механических и электроизоляционных характеристик, что и обуславливает большой интерес к этим материалам. В этой связи исследование особенностей формирования структуры композиции, совместимости, а также релаксационных процессов является весьма актуальным, так как позволяет установить взаимосвязь между структурой и свойствами исследуемых материалов.

Объектами исследования служили композиции сверхвысокомолекулярного ПЭ (СВМПЭ, $M=1,5 \cdot 10^6$, $\rho=960$ кг/м³, степень кристалличности, определенная методом рентгенофазового анализа, составляла 46%) с БК-2045 ($M=2,3 \cdot 10^5$), полученные в растворе ксиола при 140° в аппарате, снабженном ультразвуковым излучателем (частота УЗ-воздействия 44 кГц, интенсивность 1 Вт/см², мощность 2 Вт, время озвучивания 10 мин).