поливинилацетата, так и жесткого — ацетилцеллюлозы, происходит значительное снижение температуры стеклования.

2. Показано, что интенсивное расслоение смеси, свидетельствующее о максимальной несовместимости, наступает при соотношении компонентов в смеси, близких к единице.

Ташкентский текстильный институт

Поступила в редакцию
17 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Слепакова, Р. И. Хоменко, М. Ш. Таиров, Э. З. Закиров, Б. Э. Геллер, Химич. волокна, 1966, № 6, 6.
2. Р. М. Асимова, П. В. Козлов, В. А. Каргин, С. М. Вторыгин, Высокомолек. соед., 4, 554, 1962.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.

УДК 678.(84+86):678.01:53

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ И ПОЛИАЛЮМОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ ПРИ ИХ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ

В. Ф. Гачковский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов

Одним из нас был установлен ряд изменений в структуре спектров люминесценции полимеров в зависимости от изменения длины цепи, циклизации за счет взаимодействия боковых групп, сшивания цепей и т. д. [1—4]. Представляло большой интерес проверить и распространить найденные закономерности также и на другие типы полимерных соединений, в частности на полидиметилсилоксаны и полиалюмодиметилсилоксаны.

Характеристики α, ω-диоксидиметилсилоксанов $HO[Si(CH_3)_2O]_nH$

Образец, №	Содержание OH-групп, %	Мол. вес, вычисленный по концевым группам	Коэффициент полимеризации (n)
1	3,75	910	12
2	3,02	1130	15
3	1,51	2250	30
4	0,68	5000	67
5	0,57	6000	80

В данной работе была изучена структура спектров флуоресценции некоторых олигомерных диметилсилоксанов, полидиметилсилоксанов и полиалюмодиметилсилоксанов в зависимости от длины цепи полимера и размера ячейки в полиалюмодиметилсилоксанах циклосетчатого строения.

Для исследования были взяты олигомерные диметилсилоксаны, полученные теломеризацией октаметилциклотетрасилоксана диметилдихлорсиланом по методике, описанной ранее [5, 6]. В таблице приведены характеристики использованных олигомеров.

Исследованные α,ω-диоксидиметилсилоксаны при облучении их ближним УФ излучают слабое голубое свечение. Интенсивность наиболее ярко светящихся образцов в сравнении с интенсивностью эталона — 0-(0′-оксифенил)бензоксазола — в его мак-

симуме составляла 7%. Длительность жизни возбужденного состояния (τ) их, измеренная на фазовом флуорометре Института молекулярной биологии АН СССР, оказалась порядка 10^{-9} сек *.

Флуоресценцию олигомеров возбуждали светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2, фильтрованным светофильтром УФС-4 ($\lambda_{макс} = 370$ *нм*). Измерения проводили фотоэлектрическим методом. Спектры даны с учетом спектральной чувствительности установки в относительных эквиэнергетических единицах с введением всех необходимых поправок.

Для исследования зависимости структуры спектра флуоресценции от степени завершенности поликонденсации, олигомер 1 (см. таблицу) кон-

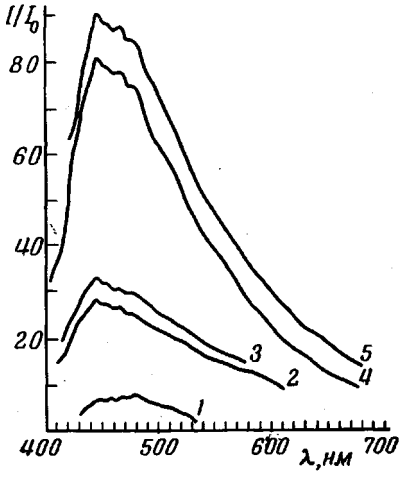

Рис. 1

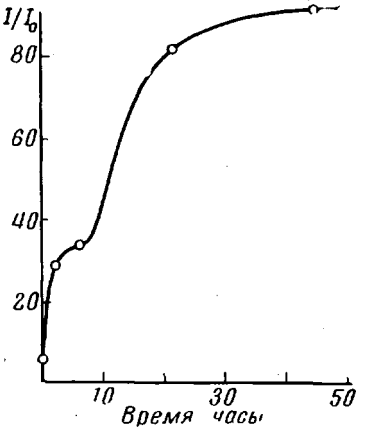

Рис. 2

Рис. 1. Изменение спектра флуоресценции олигомера ($n = 12$) диметилсилоксана при поликонденсации с бутилатом алюминия (3 : 1) при 200°:

1 — олигомер; *2* — через 2; *3* — 6; *4* — 22; *5* — 45 час. поликонденсации

Рис. 2. Изменение с течением времени интенсивности спектра флуоресценции диметилсилоксана ($n = 12$) при поликонденсации с бутилатом алюминия (3 : 1, 200°) в максимуме 444 *нм*

денсировали с бутилатом алюминия в молекулярном соотношении 3 : 1 при 200° в токе азота для удаления выделяющегося бутилового спирта. Периодически из смеси отбирали пробы после 2,6, 22 и 45 час. поликонденсации и снимали для них спектр флуоресценции. На рис. 1 показаны изменения, которые претерпевает спектр флуоресценции полимера в зависимости от времени поликонденсации.

Из рисунка видно, что спектр флуоресценции изменяется в соответствии с обнаруженными ранее закономерностями [4]. Рост интенсивности спектра начинается, как и в большинстве подобных случаев в области одной из полос ~444 *нм*, отличной по положению в спектре от максимума спектра исходного олигомера. На рис. 2 показано увеличение интенсивности флуоресценции в максимуме спектра при 444 *нм* в зависимости от времени поликонденсации. Из рис. 2 видно, что интенсивность флуоресценции непрерывно возрастает, но к 5 час. поликонденсации возрастание несколько замедляется. Затем интенсивность вновь растет и к 30—40 час. поликонденсации асимптотически приближается к пределу.

Перегиб на кривой около 5 час. поликонденсации, по-видимому, обусловлен тем, что на этой стадии заканчивается реакция олигомера с бутилатом алюминия:

$$Al(OC_4H_9)_3 + 3HO[Si(CH_3)_2O]_nH \rightarrow Al[O[Si(CH_3)_2O]_nH]_3 + 3C_4H_9OH$$

* Авторы приносят большую благодарность за возможность измерения О. Ф. Борисовой и Л. А. Тумерману.

С окончанием реакции олигомера с бутилатом алюминия кинетическая кривая интенсивности изменяется уже монотонно с асимптотическим приближением к определенному для данного соединения пределу, соответствующему полной глубине превращения. В условиях опыта процесс практически завершается по истечении 40—50 час. поликонденсации.

Для исследования зависимости спектра от длины цепи исходного олигомера, а, следовательно, и от величины образующейся ячейки, были сняты спектры флуоресценции продуктов поликонденсации олигомеров 1, 2, 3 и 5 с бутилатом алюминия, полученных при одинаковом времени поликонденсации (6 час. при 200°). Спектры этих полимеров имели практически одинаковую структуру (такую же, как и спектры, приведенные на рис. 1), т. е. структура спектра флуоресценции практически не зависит от длины цепи олигомера.

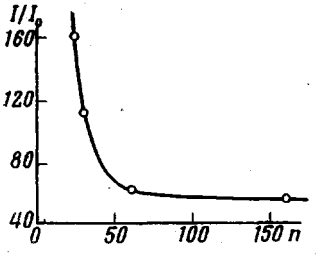

Рис. 3. Изменение интенсивности спектра флуоресценции полиалюмодиметилсилоксана в максимуме 444 *нм* в зависимости от длины цепи олигомера (величины ячейки)

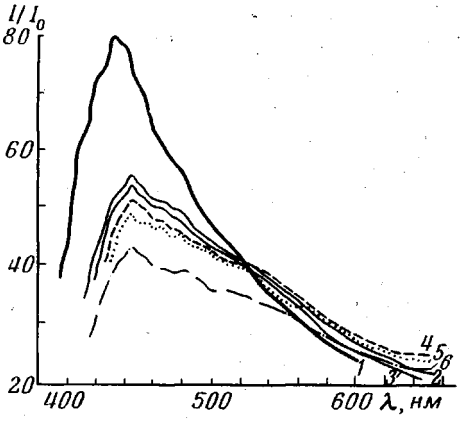

Рис. 4. Изменение спектра флуоресценции олигомера диметилсилоксана (n = 67) в зависимости от времени поликонденсации при 200°:

1 — олигомер (n = 67); *2* — после 6; *3* — 30; *4* — 60; *5* — 100; *6* — 250 час. поликонденсации

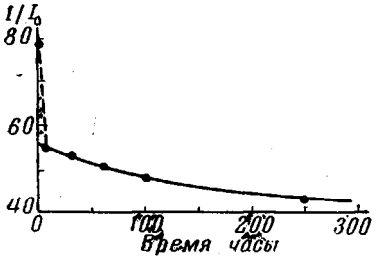

Рис. 5. Зависимость интенсивности спектра флуоресценции олигомера диметилсилоксана (n = 67) в максимуме 444 *нм* от времени поликонденсации

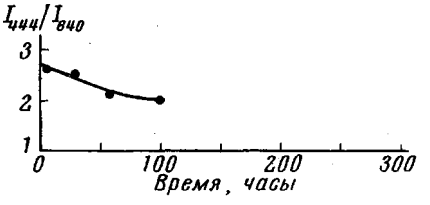

Рис. 6. Зависимость отношения I_{444} / / I_{640} интенсивностей спектра диметилсилоксана (при 444 и 640 *нм*) от времени поликонденсации

Однако по интенсивности эти спектры отличаются друг от друга. На рис. 3 показана зависимость изменения интенсивности флуоресценции в максимуме (λ = 444 *нм*) от величины n олигомера. Из рисунка видно, что интенсивность спектра с увеличением n резко падает, причем падение быстро замедляется и далее не изменяется с увеличением n.

Для выяснения связи между структурой спектра флуоресценции и длиной диметилсилоксановой цепи линейного полимера были исследованы спектры олигомера 4 на различных стадиях поликонденсации. Поликонденсацию проводили в аналогичных условиях при нагревании олигомера в сла-

бом токе аргона при 200°. На рис. 4 показано изменение спектра флуоресценции олигомера 4 в зависимости от времени поликонденсации. Отчетливо видно, что в этом процессе меняется и интенсивность, и структура спектра. На рис. 5 и 6 показаны зависимости интенсивности флуоресценции в полосе 444 *нм* и отношения интенсивностей I_{444}/I_{640} от времени поликонденсации.

Смещение максимума в спектре люминесценции с удлинением полимерной цепи в данном случае не имеет места. Это происходит по той причине, что полоса с максимальной интенсивностью в спектре флуоресценции полидиметилсилоксанов 444 *нм* выражена настолько четко, что на нее не оказывают влияния в рассматриваемом диапазоне молекулярных весов соседние с ней полосы. Это явление, а также наблюдаемые у ряда полимеров (например, у полистирола), смещения максимума непрерывного континуума спектра люминесценции подробно освещены в [2].

На рис. 4 видно, что спектры флуоресценции полидиметилсилоксанов с различной длиной цепи очень мало различаются между собой. Имеет место незначительное перераспределение интенсивности по спектру, представленное на рис. 6, и падение интенсивности с увеличением длины цепи. Значительно отличается как по интенсивности, так и по структуре спектра только исходный олигомер, хотя его цепь построена тождественно и отличается только длиной. По-видимому это различие в структуре и интенсивности спектра обусловлено присутствием в олигомере незначительной примеси растворителя (бензола). Вопрос этот нуждается в дополнительном исследовании.

Обсуждение результатов

Несмотря на то, что изучение спектров флуоресценции полидиметилсилоксанов и полиалюмодиметилсилоксанов было ограничено малым набором образцов, полученные результаты достаточно ясно иллюстрируют закономерные изменения спектров флуоресценции в зависимости от структурных превращений в рассмотренных соединениях. Ясно, что все закономерности, которые наблюдались ранее [1—4] в изменении структуры спектра люминесценции полимера при изменении в полимерной цепи имеют место также и для диметилсилоксановых и алюмодиметилсилоксановых полимеров. Эти типы полимеров, таким образом, не представляют исключения из найденных ранее общих закономерностей.

Закономерность изменения спектра флуоресценции от глубины превращения сетчатых образований полиалюмодиметилсилоксанов и от структуры полимера очень характерна и отчетливо выражена. Полученные данные могут быть с успехом использованы в лабораторных исследованиях для оценки процессов структурирования в полиалюмодиметилсилоксанах.

Представляет также интерес зависимость изменения интенсивности спектра от размеров ячейки циклосетчатой структуры. Этот впервые установленный факт может быть использован как метод, позволяющий оценивать размеры сетчатых образований в сшитых полиалюмодиметилсилоксанах.

Выводы

1. Исследовано изменение структуры и интенсивности спектра флуоресценции полидиметилсилоксана в зависимости от длины цепи (времени поликонденсации).

2. Показано, что закономерности изменения параметров спектра флуоресценции полидиметилсилоксана от величины молекулярного веса аналогичны установленным ранее для других полимеров.

3. Исследовано изменение структуры интенсивности спектра флуоресценции полиалюмодиметилсилоксана в зависимости от степени превращения сетчатых образований.

4. Получена характерная зависимость увеличения интенсивности флуоресценции олигоалюмодиметилсилоксанов с увеличением глубины превращения, отражающая реакцию олигомера с бутилатом алюминия.

5. Получена зависимость изменения интенсивности спектра флуоресценции полиалюмодиметилсилоксана от размеров ячейки циклосетчатой структуры.

Институт химической физики
АН СССР
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Гачковский, Высокомолек, соед., 7, 2009, 1965.
2. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, 8, 69, 1967.
3. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, 8, 362, 1967.
4. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, 9, № 6, 1968.
5. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, 138, 361, 1961.
6. К. А. Андрианов, В. В. Северный, Докл. АН СССР, 134, 1347, 1960.

УДК 66.095.26:678.743

О ВЛИЯНИИ МЕТОДА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ФОРМУ МОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

С. Г. Малкевич, Л. И. Тарутина

В последние годы появился ряд работ, посвященных исследованию структуры поливинилиденфторида (ПВФ).

Методами ИК-спектроскопии и рентгенографии установлено существование двух форм молекул [1—6]. Одна форма (или α-форма) молекул имеет плоский углеродный скелет с углами между —С—С—С— связями, близкими к 120°, подобно той структуре, которую предложил Рейнхардт для молекулы поливинилиденхлорида [7]. Другая форма (или β-форма) представляет собой плоскую зигзагообразную цепь. Была показана возможность перехода молекул из одной формы в другую. Так, при нагревании до температуры плавления ПВФ α-формы и последующего охлаждения в ИК-спектре появляются новые полосы поглощения β-формы [2, 3]. Обратный переход наблюдается в результате предельной ориентации пленки ПВФ β-формы [3].

В настоящей работе при помощи ИК-спектров поглощения производилось исследование структуры (ПВФ) в зависимости от метода полимеризации *.

Были исследованы образцы ПВФ, полученные полимеризацией в массе, суспензионной среде, с применением свободнорадикальных инициаторов и образцы, полученные методом радиационной полимеризации.

Исследовали полимеры в виде порошка и срезов с блока. Для получения спектра порошок полимера таблетировали с бромистым калием. Съемка спектра непосредственно заполимеризованного продукта исключала какое бы то ни было наложение посторонних причин, изменяющих структуру полимера (растворение, нагревание).

Обнаружено, что метод полимеризации влияет на форму молекул полученного ПВФ.

---

* Спектры были получены на спектрометре Н-800 фирмы Хильгер.