

чивается во времени. После прекращения подачи озона перекисные радикалы исчезали в течение нескольких минут. В полимерах, содержащих бензольные кольца, вместо них появлялись парамагнитные частицы, дающие узкий синглетный спектр поглощения $\Delta H = 8,5$ э. Ширина сигнала позволяет предположить, что такой частицей может быть ион-радикал. Природа этого ион-радикала нами не установлена. Повторное введение озона ведет к замене этих парамагнитных частиц на перекисные радикалы. В отсутствие озона концентрация частиц, дающих синглетное поглощение, практически не изменяется при комнатной температуре в течение месяца. При повышенной температуре стабильные парамагнитные частицы в ПК постепенно расходуются, «ступенчато» рекомбинируя. При 175° концентрация их падает более чем на порядок.

Выводы

При озонировании порошкообразных полимеров поливинилциклогексана (ПВЦ), полистирола (ПС), полиэтилена (ПЭ), полиметилметакрилата (ПММА), поликарбоната (ПК) образуются перекисные радикалы. После прекращения подачи озона перекисные радикалы исчезают. В полимерах, содержащих бензольные кольца, появляются парамагнитные частицы, спектр поглощения которых имеет форму узкого синглета ($\Delta H = 8,5$ э).

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
25 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. G. D. Cooper, M. Prober, J. Polymer Sci., 44, 397, 1960.

УДК 678.01:53:678.84

ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ СИЛОКСАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Г. Г. Карташева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный

Гибкость макромолекул, определяющая специфику физико-механического поведения полимеров в массе, изучалась многими авторами, и соответствующий материал систематизирован в монографиях [1, 2]. Тем не менее, решение вопроса о связи между строением макромолекул и их гибкостью, с одной стороны, и между гибкостью и свойствами полимеров в массе — с другой, требует дальнейших исследований в этой области.

Настоящая работа посвящена изучению в 0-условиях размеров макромолекул некоторых силоксановых полимеров с целью выявить влияние различных боковых групп на термодинамическую гибкость полимерных молекул.

Экспериментальная часть

Методами светорассеяния, вискозиметрии и осмометрии изучали: полидиметилсилоксан (ПДМС), полиметилфенилсилоксан (ПМФС) и поли-3,3,3-трифтоториопропилметилсилоксан (СКТФТ). Каждый образец был разделен на 11–13 фракций методом двукратного дробного осаждения метанолом из растворов полимеров в бензоле. Средневесовой молекулярный вес (M_w) и размеры макромолекул (\bar{h}^2) $^{1/2}$ отдельных фракций измеряли на фотогониодиффузометре фирмы «Solica», среднечисленные молекулярные веса (M_n) — на осмометре, описанном ранее [3]. При осмотических измерениях вводили поправку на поверхностное натяжение по методике Скотта [4]. Инкременты показателя преломления определяли на дифференциальном рефрактометре. Очистку растворов от пыли производили центрифугированием в течение ~1 часа в поле ~40 000 g (g — ускорение поля земного тяготения).

Результаты и их обсуждение

Большое различие в химической природе заместителей при атоме Si в молекулах ПМФС и СКТФТ приводит к тому, что для этих полимеров подбор индивидуальных θ -растворителей, пригодных по показателю преломления для измерения светорассеяния, был весьма трудоемкой частью работы. В частности, для ПМФС было испробовано более 20 растворителей из разных классов химических соединений. Был выбран изопропилциклогексан (ИПЦГ), в котором $dn/dc = 0,1$. θ -температуру определяли двумя

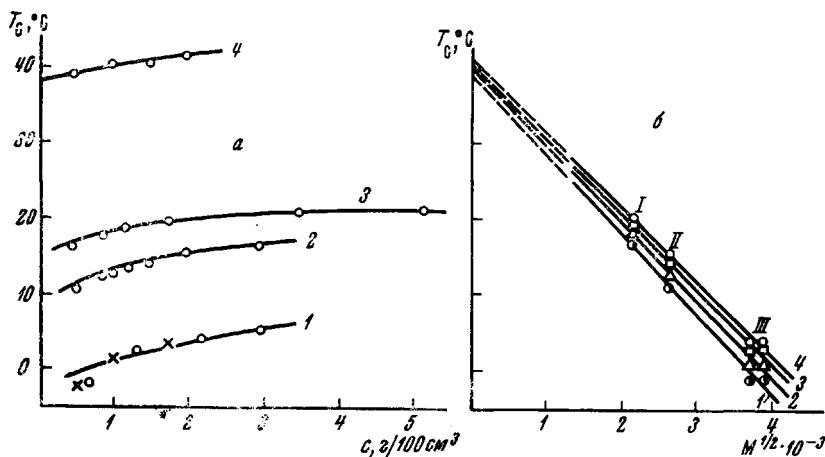


Рис. 1. Определение θ -температуры для СКТФТ в смеси этилацетат — бензол (66 : 34) методом двойной экстраполяции $T_c^\circ(M, c)$ к $M \rightarrow \infty$ (б) и $T_c^\circ(M_\infty)$ к $c \rightarrow 0$ (а):
 а — 1 — 8, 9; 2 — 6 и 3 — 4 фракции (см. табл.); 4 — $M \rightarrow \infty$; б — концентрации:
 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5 и 4 — 2%; фракции: I — 4; II — 6; III — 8 и 9

методами: экстраполяцией зависимости критических температур смешения фракций от молекулярного веса к $M \rightarrow \infty$ и интерполяцией температурной зависимости второго вириального коэффициента, определенного светорассеянием, к $A_2 = 0$. Оба метода дали совпадающие результаты: $\theta = (25 \pm 1)^\circ$.

Для фракций ПМФС были измерены молекулярные веса и размеры макромолекул в θ -растворителе, а также характеристические вязкости в бензole и θ -растворителе (таблица). Ниже приведены уравнения зависимости $[\eta]$ от \bar{M}_w :

$$[\eta] = 1,49 \cdot 10^4 \bar{M}_w^{0,67} \text{ (бензол, } 25^\circ\text{)}$$

$$[\eta] = 5,0 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,5} \text{ (изопропилциклогексан, } 25^\circ\text{)}$$

Для СКТФТ удалось подобрать только смешанный θ -растворитель: этилацетат — бензол (66 : 34). Вследствие большой разницы в показателях преломления компонентов этой смеси измерений светорассеяния в ней не производили [5, 6]. Соответственно, θ -температуру определяли только по критическим температурам смешения фракций. Как известно [7], для смешанных растворителей этот метод требует двойной экстраполяции: $T_c^\circ(M, c)$ к $M \rightarrow \infty$ и $T_c^\circ(M_\infty)$ к $c \rightarrow 0$ (рис. 1). Найденная указанным способом θ -температура равна 38° .

Результаты измерений \bar{M}_n и $[\eta]$ фракций СКТФТ в этилацетате и идеальном растворителе приведены в таблице. Соответствующие уравнения

зависимости $[\eta]$ от \bar{M}_n имеют вид:

$$[\eta] = 2,25 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,61} \quad (\text{этилацетат}, 25^\circ)$$

$$[\eta]_0 = 5,0 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,50} \quad (\text{этилацетат—бензол}, 38^\circ)$$

Для ПДМС результаты измерений $[\eta]$ и \bar{M}_w в хороших и идеальном [8] растворителях представлены в таблице. Уравнения зависимости $[\eta]$ от \bar{M}_w имеют вид:

$$[\eta] = 1,29 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,68} \quad (\text{бензол}, 25^\circ)$$

$$[\eta] = 0,75 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,73} \quad (\text{толуол}, 25^\circ)$$

$$[\eta]_0 = 8,41 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,50} \quad (\text{метилэтилкетон}, 20^\circ)$$

Поскольку непосредственные измерения методом светорассеяния были возможны только для фракций ПМФС в изопропилциклогексане, то невозмущенные размеры $(h_\theta^2)^{1/2}$ макромолекул полимеров в основном определяли из данных по характеристическим вязкостям в θ -растворителе с помощью графика зависимости $[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ [9] (рис. 2). Величину Φ при

Результаты измерений

ПМФС, фракция, №	$[\eta]$, бензол, 25°	$[\eta]_0$, ИПЦГ, 25°	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$, ИПЦГ, 25°	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$(\frac{h_\theta^2}{h_{cv}^2})_0^{1/2}$	СКТФТ, фракция, №	$[\eta]$, этилацетат, 25°	$[\eta]_0$, смесь, 38°	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
1a	1,24	0,43	730	615	530	1,7	1	1,08	—
2a	1,12	0,39	580	—	475	1,7	2	0,73	569
4a	0,79	0,29	356	300	—	—	3	0,50	266
10	0,47	0,20	164	—	—	—	4	0,41	0,23
11	0,38	—	—	106	—	—	5	0,35	0,20
13	0,24	0,12	61,5	—	—	—	6	0,32	0,19
					—	—	7	0,21	0,13
					—	—	8	0,19	0,13
					—	—	9	—	64

ПДМС, фракция, №	$[\eta]$, бензол, 25°	$[\eta]$, толуол, 25°	$[\eta]_0$, МЭК *, 20°	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$, бензол	ПДМС, фракция, №	$[\eta]$, бензол, 25°	$[\eta]$, толуол, 25°	$[\eta]_0$, МЭК, 20°	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
1	2,52	—	1,20	—	—	9	1,02	1,21	—
2	2,40	2,82	—	1860	—	10	0,84	0,89	0,53
6A	2,14	—	—	1540	—	11	0,48	—	155
4	1,98	2,34	1,03	—	—	9A	0,47	—	180
7	1,39	—	0,78	870	795	12	0,20	—	53

* МЭК — метилэтилкетон.

этом принимали равной $2,5 \cdot 10^{21}$ (эмпирическое значение, исправленное на полидисперсность изучаемых фракций [7, 10]). Размеры при свободном вращении $(h_{cv}^2)^{1/2}$ вычисляли по формуле для полимеров с переменным валентным углом [8]. Угол ϑ_1 при атоме Si принимали равным $109,5^\circ$, угол ϑ_2 при атоме O — 143° . Ниже приведены величины отношения $(h_\theta^2 / h_{cv}^2)^{1/2}$, а также длины статистического сегмента, вычисленные по формуле [11]:

$$S = \frac{h_\theta^2}{2vb^2}; \quad b = \frac{1}{2} l \left(\sin \frac{\vartheta_1}{2} + \sin \frac{\vartheta_2}{2} \right),$$

где v — число связей в цепи, l — длина связи.

Полимер	$(\bar{h}_{cb}^2/M)^{1/2}$	$(\bar{h}_0^2/\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$	S
ПДМС	0,495	1,4	4,2
ПМФС	0,367	1,6	5,4
СКТФТ	0,340	1,7	6,3

Несколько меньшее значение размеров макромолекул ПМФС, полученное из данных по $[\eta]$ в сравнении с непосредственно определенными методом светорассеяния, объясняется различным типом усреднения, используемым в обоих методах. Действительно, как было показано в [10], величина $[\eta]$ следующим образом связана с z -средними размерами и средневесовым

молекулярным весом, определяемыми методом светорассеяния:

$$[\eta] = (\Phi / q) \overline{(h_z^2)}^{1/2} / \bar{M}_w.$$

Здесь Φ — константа Флори, q — величина, характеризующая полидисперсность образца, отличная от единицы даже для достаточно гомогенных фракций. Поэтому использование при подобных расчетах величины $\Phi = 2,5 \cdot 10^{21}$ приводит к значениям размеров, несколько заниженным по сравнению с z -средними.

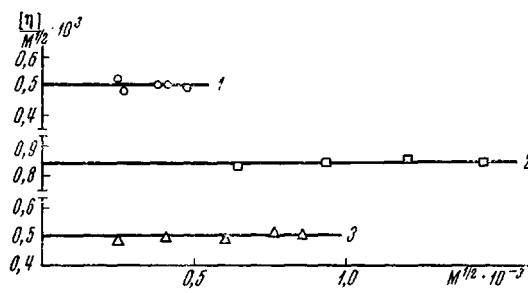


Рис. 2. Зависимость $[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$:

1 — СКТФТ в смеси бензол — этилацетат, 38°; 2 — ПДМС в метилаликетоне, 20°; 3 — ПМФС в изопропилциклогексане, 25°

Как видно, замена группы CH_3 при атоме кремния на C_6H_5 лишь незначительно уменьшает гибкость полисилоксановой цепи. Следует отметить, что изменение гибкости в случае ПМФС существенно меньше, чем для полидиметилдифенилсилоксанов (ПДФС) с тем же содержанием фенильных групп (мол. %). Так, гибкость исследованного в данной работе 100 %-ного ПМФС соответствует гибкости ПДФС, содержащего 25—30 мол. % дифенилсилоксовых звеньев [12]. Что касается полимера СКТФТ, то уменьшение его гибкости также представляется не очень значительным, учитывая большую массу и объем 3,3,3-трифторпропильной группы по сравнению с группой CH_3 . По-видимому, можно сказать, что для исследованных полимеров характер расположения заместителей при атоме Si в полисилоксановой цепи заметнее влияет на ее гибкость, чем природа самих заместителей.

Выводы

1. Методами светорассеяния, осмометрии и вискозиметрии изучены: полидиметилсилоксан, полиметилфенилсилоксан, поли-3,3,3-трифторпропилметилсилоксан. Найдены зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса исследованных полимеров в хороших и идеальных растворителях.

2. На основании измерений невозмущенных размеров макромолекул произведена оценка термодинамической гибкости изученных полимеров. Установлено, что для исследованных полимеров характер расположения заместителей при атоме кремния влияет на гибкость полисилоксановой цепи в большей степени, чем их природа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформация макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
3. И. И. Жуков, И. Я. Поддубный, А. В. Лебедев, Коллоидн. ж., 11, 151, 1948.
4. D. W. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1877, 1946.
5. R. H. Ewart, C. R. Roe, P. Debue, J. McCarty, J. Chem. Phys., 14, 687, 1946.
6. H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 46, 973, 1967.
7. V. Crescenzi, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 86, 141, 1964.
8. P. J. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kinsinger, W. B. Schulz, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3364, 1952.
9. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
10. S. Newman, W. Krigbaum, C. Laugier, P. J. Flory, J. Polymer Sci., 14, 451, 1954.
11. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1001, 1960.
12. Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташева, М. А. Еремина, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A9, 2709, 1967.

УДК 678.01:53

РАССЕЯНИЕ ПОЛИМЕРАМИ ЭЛЕКТРОНОВ ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ В ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул

Бассет и Келлер [1] впервые указали на возможность использования электронного микроскопа, снабженного двойным конденсором и двумя независимо контролируемыми каскадами увеличения под объективной линзой, для получения дифракции электронов под малыми углами, не изменяя обычного положения исследуемого образца в микроскопе. По сравнению с предложенным ранее методом малоуглового рассеяния электронов в электронном микроскопе [2], метод Бассета и Келлера, использованный в [3], имеет несомненное преимущество, так как позволяет, не изменяя положения образца в микроскопе, получать от него электронно-микроскопическое изображение, микродифракцию и малоугловое рассеяние. Кроме того, разрешающая способность их метода выше и достигает 2000—3000 Å.

Ией и Гейл [4] предложили недавно другой метод, позволяющий получать микродифракцию электронов под малыми углами. Метод предусматривает использование специального держателя, в котором исследуемый образец находится на несколько сантиметров выше нормального положения. В отличие от [2], картину малоуглового рассеяния электронов получают здесь при включенной объективной линзе.

Бассет и Келлер при использовании своего метода для исследования растянутого полиэтилена (ПЭ) [1] получили дифракционную картину, сходную с картиной рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами, однако рассчитанные значения больших периодов (750—1500 Å) значительно большие, чем по данным рентгеновского метода (170—220 Å) [5, 6]. Причины такого существенного расхождения в величине большого периода в работе не были выяснены, хотя авторы указали на возможное влияние условий приготовления образцов для исследования в электронном микроскопе. (В [1] были исследованы тонкие поверхностные слои растянутого ПЭ, полученные методом селективного растворения блочных образцов.) На электронных микрофотографиях исследованных образцов Бассет и Келлер наблюдали поперечные складки, расстояния между которыми в направле-