

КОНОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭДРИТНЫХ СТРУКТУР В ТОНКОМ СЛОЕ ИЗ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНДИАЦЕТАТА

Глубокоуважаемый редактор!

Известно, что теория дифракции поляризованного света, проходящего через сферолитные структуры, подробно разработана и хорошо подтверждена экспериментально [1]. Однако в литературе нет данных о рассеивании поляризованного света эдритными и овощными структурами. Наши коноскопические исследования эдритных и овощных структур, полученных в тонком слое расплавленного полиоксиметилендиациетата, показали, что из них можно получить разрешенную дифракционную картину при хорошо коллимированном, совсем тонком и слабо интенсивном световом пучке, который на небольшом расстоянии до объекта становится конвергентным.

В результате многочисленных наблюдений было установлено, что коноскопический метод может быть использован для идентификации эдритных и овощных структур. Как видно из рисунка, взаимное расположение интерференционных максимумов не является результатом дифракции симметрично расположенных, приблизительно одинаковых рассеивающих элементов, из которых состоят сферолиты, а является результатом дифракции различных по виду и величине рассеивающих элементов, которые кажутся на первый взгляд хаотически расположенными.

Возможности дифракционного метода для выяснения внутренних морфологических особенностей этих образований являются предметом наших дальнейших исследований.

Поступило в редакцию
6 VIII 1969

M. Михайлов, Е. Недков

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Волков, Б. Г. Баранов. Сб. Новое в методах исследования полимеров, изд-во «Мир», 1968, стр. 7.

О ВЛИЯНИИ РТУТИ НА ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Глубокоуважаемый редактор!

Нами изучено влияние ртути на кинетику термического дегидрохлорирования поливинилхлорида (ПВХ). Суспензионный ПВХ ($\bar{M} = 62\,000$) очищали двукратным переосаждением из тетрагидрофурана в изопропанол. Hg очищали перегонкой в вакууме. Распад полимера проводили в запаянных, предварительно вакуумированных ампулах (вакуум 10^{-1} — 10^{-2} мм) при 190 — $200 \pm 0,5^\circ$. Для опытов брали: ПВХ — 100 — 300 мг; Hg — 20 — 30 мг (в отдельных случаях в ампулы дозировали пары Hg при 100°). HCl

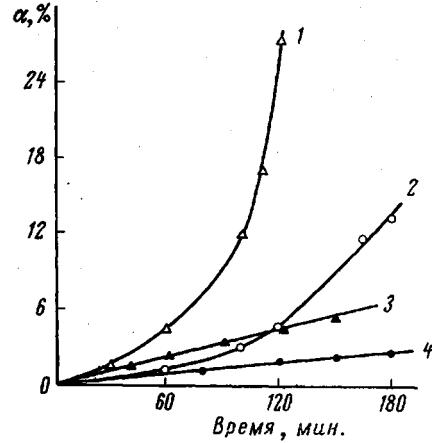
определяли барометрически, перемораживая в вакууме в откалиброванную систему, снабженную ртутным манометром.

Как видно из рисунка, Hg резко замедляет дегидрохлорирование ПВХ; в присутствии Hg не наблюдается автокатализа терморазложения ПВХ. Стабилизирующая способность Hg не снижается, если вместо 20–30 мг в ампулах создавать концентрацию, равную давлению насыщенных паров Hg при 100° (~0,3 мм). Оказалось, что Hg при стабилизации практически не расходуется: при 200° образуется не более 0,3–0,5 мг/час·г ПВХ ионной Hg.

Как известно, Hg не реагирует с HCl. Полученные экспериментальные данные, на наш взгляд, свидетельствуют в пользу цепного свободно-радикального механизма термораспада ПВХ. Ингибирующую способность Hg легко объяснить высокой эффективностью Hg как акцептора хлор-радикалов. Увеличение скорости реакций обрыва за счет гибели хлор-радикалов на атомах Hg и является, вероятно, причиной снижения скорости цепного отщепления HCl от макромолекул ПВХ.

Поступило в редакцию
1 IX 1969

B. N. Мяков, B. B. Троицкий



Кинетика дегидрохлорирования ПВХ:
1 – 200, 2 – 190° без добавок, 3 – 200,
4 – 190° в присутствии ртути. α – степень распада

УДК 678.84:541.64

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С ТРОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ В ЦЕПИ

Глубокоуважаемый редактор!

В настоящее время известно о возможности получения элементоорганических полимеров с ацетиленовыми связями в цепи поликонденсацией дигалоидпроизводных элементоорганических соединений с Na-ацетиленидами бис-ацетиленов и димагнийдибромацетиленом [1–3].

Ранее нами сообщалось о синтезе полимеров с ароматическими ядрами и ацетиленовыми группировками в цепи, исходя из дигалоидпроизводных ароматических углеводородов и динатрияацетиленда [4–6].

В данной работе описывается синтез кремнийорганических полимеров с тройными связями в цепи по реакции поликонденсации диметилдихлорсилана и динатрияацетиленда.

Карбид натрия получали по ранее описанной методике [4].

Диметилдихлорсилан, который выпускается промышленностью, предварительно перегоняли и высушивали над хлористым кальцием.

Поликонденсацию проводили в цетане в токе аргона, время реакции 10 час., минимальная температура реакции, как показали исследования, ~200°. Увеличение температуры реакции до 250° повышало выход до 52%. Дальнейшее повышение температуры до 290° не влияло на выход полимера.

Кремнийорганические полимеры с ацетиленовыми группировками, по-