

Выводы

Изучена реакция дегидроконденсации *цис*-1,3,5,7-тетрагидрокси-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксана и тетрагидроксиоктафенилоктасилексиоксана с тетраметилциклотетрасилоксаном и показано, что она идет с образованием полимеров с разветвленной структурой молекул.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. M. M. Sprung, F. O. Guenther, J. Polymer Sci., 28, 17, 1958.
2. J. F. Brown, L. H. Fogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, K. W. Krantz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
3. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Докл. АН СССР, 166, 855, 1966.
4. К. А. Андрианов, Л. И. Накайдзе, А. И. Ногайдели, Л. М. Хананашвили, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2146.
5. J. F. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4317, 1965.
6. Н. Н. Соколов, К. А. Андрианов, С. М. Акимова, Ж. общ. химии, 26, 933, 1956.

УДК 541.64:678.746

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОДУКТЫ ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИСТИРОЛА

П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, А. Ф. Луковников

При облучении полистирола УФ-светом происходит выделение летучих продуктов (вода, двуокись углерода, водород) [1,2]. В работе [3] предполагается, что кроме летучих образуются еще низкомолекулярные продукты фотоокисления, которые из-за своей малой подвижности остаются в объеме полимера.

При изучении фотодеструкции полистирола (ПС) нами было замечено образование растворимых в спирте продуктов, исследование которых и явилось целью нашей работы.

Объектом исследования был блочный ПС с $M_v = 290\,000$. Очистку полимера от низкомолекулярных примесей проводили вакуумированием расплава при 280° и давлении 10^{-4} мм в течение 30 мин. Степень очистки определяли по изменению УФ-спектров поглощения спиртовых или гептановых экстрактов при 20° . Вытяжка не должна была содержать следов примесей. Из очищенного полимера отливали пленки толщиной 20–40 мк [4].

Фотолиз пленок осуществляли при давлении 10^{-4} мм рт. ст. полным светом лампы БУВ-30П при $20^\circ \pm 5^\circ$. Пленки располагали непосредственно на поверхности лампы, помещенной в форштосе стеклянного холодильника, через который циркулировала проточная вода.

ИК-спектр поглощения пленки не изменялся даже после 20 час. облучения; в УФ-спектре поглощения в области 2400 Å наблюдалось увеличение оптической плотности. Аналогичные наблюдения были сделаны в [2].

При фотолизе полистирола наблюдалось также появление нерастворимой фракции, однако продукты деструкции не были обнаружены (в УФ-спектре этанольной вытяжки не было изменений даже после 20 час. облучения пленки).

Облучение пленки на поверхности лампы на воздухе при 20—30° приводит к образованию низкомолекулярных продуктов фотоокисления (НПФ), извлекаемых этанолом. УФ-спектры раствора этих продуктов в спирте представлены на рис. 1. Кривые 1—3 имеют небольшие максимумы в области 2450 и 2800 Å и отличаются лишь различным временем облуче-

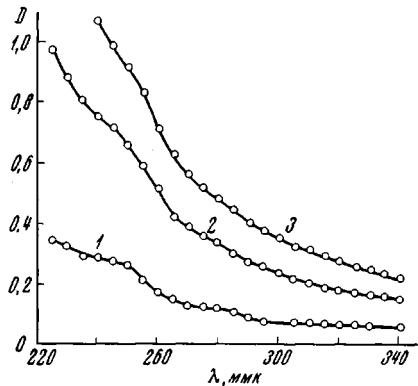


Рис. 1. УФ-спектры поглощения низкомолекулярных продуктов фотодеструкции (НПФ) в этаноле (пояснение кривых — см. текст)

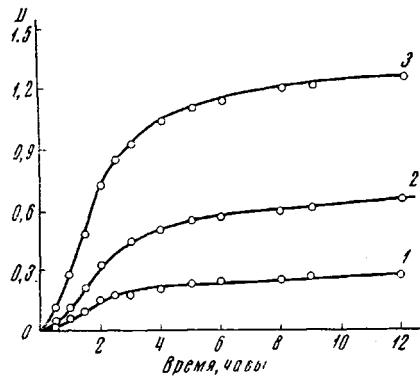


Рис. 2. Изменение оптической плотности НПФ от времени облучения $\lambda, \text{\AA}$:
1 — 2450, 2 — 2800, 3 — 3400

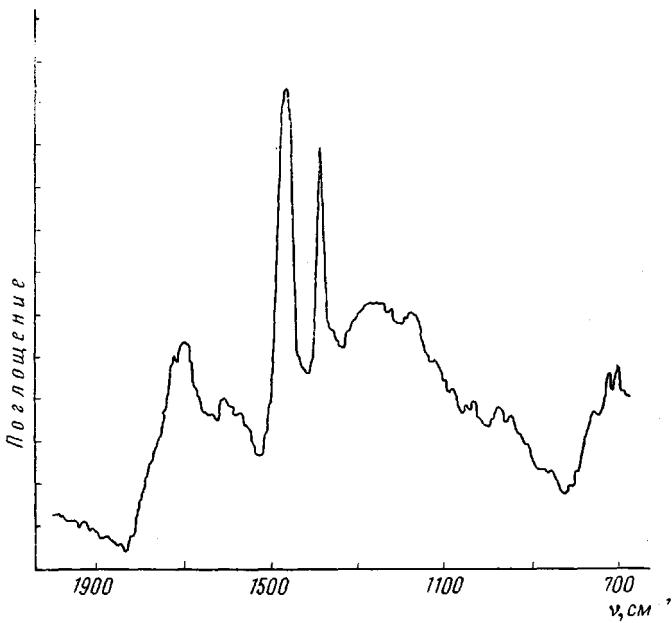


Рис. 3. ИК-спектры НПФ

ния пленки (соответственно 1, 2 и 4 часа). Полное извлечение продуктов фотодеструкции происходит после 40 час. выдержки в этаноле при 20—25°.

Кинетика образования продуктов фотодеструкции показана на рис. 2. Кривые 1—3 соответствуют длинам волн 2450, 2800 и 3400 Å соответственно. Оптическая плотность раствора НПФ при длинах волн 2450, 2800 и 3400 Å линейно зависит от величины поверхности облучаемой пленки. Между оптическими плотностями НПФ при различных длинах волн также

имеется линейная связь. Это является свидетельством накопления одних и тех же продуктов.

Вымывание продуктов фотодеструкции из облученной пленки делает ее более прозрачной. Как правило около 60% от общего изменения оптической плотности при 3400 Å обусловлено НПФ.

После испарения спирта из раствора с НПФ, извлеченными из облученной пленки полистирола, остается твердый продукт темно-коричнево-

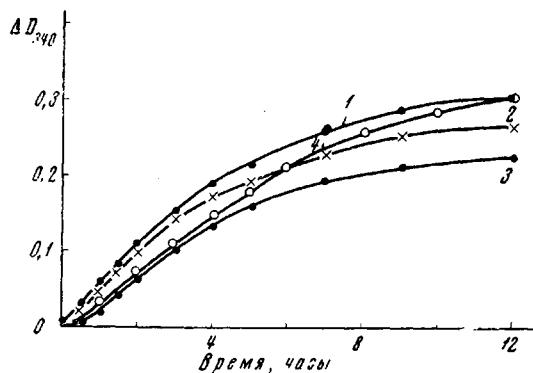


Рис. 4. Влияние продуктов фотодеструкции на светостабильность полистирола:

1 — исходная пленка; 2 — пленка из растворимой фракции облученного на воздухе полистирола; 3 — пленка, предварительно облученная в вакууме (6 час.); 4 — пленка с введенными НПФ (концентрация 0,8 вес.-%)

го цвета с резким запахом. Этот продукт нерастворим или очень мало растворим в бензоле, CCl_4 и гептане. Плавление продукта начинается при 80° и продолжается до 140° . При более высоких температурах продукт обугливается.

В ИК-спектрах поглощения твердого продукта (рис. 3) имеются полосы в области поглощения бензольного кольца, интенсивная полоса с максимумом 1695 см^{-1} , принадлежащая карбонильным группам, полоса поглощения в области 1380 см^{-1} , соответствующая колебаниям групп CH — или CH_3 —, а также довольно интенсивная широкая полоса в области 1200 см^{-1} . ИК-спектры продукта снимали в вазелиновом масле между двумя стеклами NaCl или LiF .

Образование НПФ при облучении сопровождается уменьшением молекулярного веса исходного полимера.

Показано, что НПФ обладают заметной светозащитной эффективностью. На рис. 4 приведены кривые изменения оптической плотности при 3400 Å в зависимости от времени облучения на воздухе четырех пленок ПС. Разброс данных по изменению оптической плотности для различных образцов не превышал 6%.

Можно было ожидать, что по стабильности наименее стойким окажется полимер, в котором имеются окисленные структуры (пленка 2), затем полимер, в котором, по мнению Грасси [2], имеются структуры с сопряженными двойными связями, и наиболее стабильным предполагали исходный полимер. Экспериментальные данные (рис. 4) показывают совершенно другую зависимость, которая заставляет предположить образование в ПС при облучении продуктов, понижающих скорость фотоокисления. При введении в ПС исследуемых НПФ в концентрации 0,8% наблюдали также уменьшение скорости фотоокисления, примерно на 30%, в первые часы облучения (кривая 4 рис. 4).

Выводы

Обнаружены низкомолекулярные продукты фотодеструкции полистирола, изучены некоторые их характеристики и показано стабилизирующее действие этих продуктов на фотоокисление полистирола.

Ленинградский
научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
16 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. B. G. Achhamm e r, M. J. Reiney, L. A. Wall, F. W. Reinhardt, *J. Polymer Sci.*, 8, 555, 1952.
2. N. Grassie, N. A. Weir, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 975, 1965.
3. N. Grassie, N. A. Weir, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 987, 1965.
4. П. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, В. Л. Максимов, Высокомолек. соед., 8, 1418, 1966.

УДК 541.(6+38)

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ВЫСАЖИВАНИИ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

А. Т. Серков, Г. И. Кудрявцев, Л. А. Серкова

Механизму высаживания аморфных полимеров из концентрированных растворов, несмотря на очевидную важность этого вопроса, посвящено сравнительно небольшое количество исследований.

В работах Папкова и сотр. [1] выделение полимеров из растворов рассматривается как фазовый переход, при котором однофазная система — раствор полимера — превращается в двухфазную систему, состоящую из полимерной фазы и растворителя. Приводимые авторами экспериментальные данные свидетельствуют, что система: раствор полимера + полимер + растворитель подчиняется правилу фаз и хорошо описывается диаграммами равновесных фазовых состояний. Что касается структуры выделяющегося полимера, то предполагается, что непосредственно после высаживания полимерная фаза представляет гомогенный студень, в котором после усадки за счет возникающих внутренних напряжений могут возникать надмолекулярные структурные образования (пачки, фибриллы).

В работе Бакеева [2] у аморфных полимеров обнаружены структурные образования двух типов: микрофибриллярные и макроскопические. Образование структур первого типа объясняется флуктуационными изменениями концентрации полимера. При анализе механизма возникновения структур второго типа, имеющих большие геометрические размеры, отдается предпочтение коллоидному механизму.

В нашей работе, учитывая данные Папкова о том, что в равновесном состоянии аморфные полимеры подчиняются правилу фаз, делается попытка объяснить механизм структурообразования при высаживании аморфных полимеров из концентрированных растворов с точки зрения кинетических закономерностей фазовых переходов.

Результаты и их обсуждение

Для исследования применяли 14%-ный раствор сополимера винилацетата и винилиденцианида (50 : 50) в диметилсульфоксиде. Высаживание полимера из раствора производили в виде цилиндра (модельное волокно) диаметром 0,4 мм при 20°.

В качестве осадителя применяли дистиллированную воду, изопропиловый спирт и водные растворы изопропилового спирта с концентрацией 10, 30 и 50%; осадитель диффундировал от поверхности цилиндра к центру. Полученные гелобразные модельные волокна замораживали сухим льдом и приготавливали поперечные срезы.

На рис. 1 приведены снимки поперечных срезов волокон, полученных в обычном и поляризованном свете, выполненные с помощью микроскопа МИН-8. Модельное волокно, высаженное в воде, имеет форму почти пра-