

сти у образцов, подвергнутых терморадиационному воздействию, превышают величины кристалличности только облученного образца. Мы предполагаем, что при терморадиационном воздействии происходит процесс вторичной кристаллизации, с повышением температуры увеличиваются степени свободы участков макромолекулы и возможность изомеризации. Можно полагать, что сшивки, уменьшающие растворимость, расположены далеко друг от друга, во всяком случае, на расстоянии, превышающем размеры кристаллита полихлоропрена, и поэтому на первых стадиях облучения, пока их число невелико, они мало влияют на кристалличность. Без теплового воздействия при радиации мы наблюдаем падение кристалличности всего на 5% при начальной величине 24%, и в дальнейшем величина кристалличности остается постоянной. При терморадиационном воздействии величина степени кристалличности с увеличением дозы облучения интенсивно падает. С увеличением частоты сшивок фиксируются конфигурации молекул, которые возникают при высокой температуре.

Выводы

Исследовано влияние γ -облучения на структуру полихлоропренового каучука наирит НП. При малых дозах облучения терморадиационное воздействие приводит к вторичной кристаллизации. Радиационная обработка при комнатной температуре снижает степень кристалличности полихлоропрена только на 5%.

При терморадиационной обработке с увеличением дозы облучения до 16 Мрад кристалличность полностью исчезает.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт полимерных продуктов
Институт физических исследований
АН АрмССР

Поступила в редакцию
16 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Словохотова, Г. К. Садовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 515, 1961.
2. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
3. R. Haggington, Elastomers for Use in Radiation Fields, 86, 819, 1960.
4. К. А. Асланян, В. Н. Никитин, Изв. АН АрмССР, Физика, 4, 40, 1969.
5. Р. Г. Аршакуни, Р. А. Мкртычян, Г. А. Габриелян, В. А. Гольдип,
Арм. химич. ж., 22, 7, 1969.

УДК 541.64 : 547.538.141 : 543.422

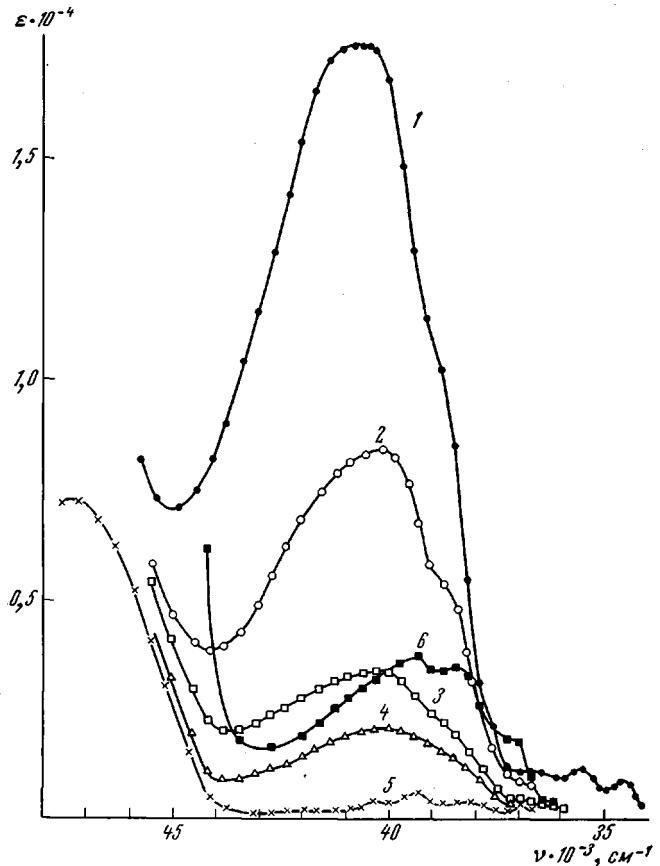
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ СИСТЕМЫ СТИРОЛ — ПОЛИСТИРОЛ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. С. Виноградова, А. Я. Кальницкий, А. Н. Файдыш

Исследование спектров поглощения представляет интерес для изучения влияния полимеризации на оптические свойства соответствующих соединений, для выяснения возможных процессов переноса энергии возбуждения между мономером стирола (МС) и полистиролом (ПС), а также к примесным молекулам, и для определения степени превращения γ -ПС/(ПС + МС).

В данной работе использовали тщательно очищенный свежеперегнанный стирол, а ПС получали при различных температурах полимеризации T_p в вакууме и на воздухе.

Проведенные исследования показали (рисунок, таблица), что полимеризация приводит к исчезновению трех слабых длинноволновых полос поглощения ($34\ 400$, $35\ 500$, $36\ 600\ cm^{-1}$), сильному уменьшению коэффициента экстинкции ε в области $40\ 000\ cm^{-1}$ и к появлению максимума около $47\ 000\ cm^{-1}$. При большой γ появляются новые полосы с максимумами около $37\ 150$, $38\ 200$, $38\ 400$ и $39\ 500\ cm^{-1}$.



Спектры поглощения в растворе диоксана при 20° свежеприготовленного МС (1) и полимеризатов, полученных за $0,5$ (2), 1 (3), 2 (4) и 10 час. полимеризации и вымывания (5, 6) при $T_p = 170^\circ$

Скорость уменьшения ε для полос $40\ 000$ и $34\ 400\ cm^{-1}$ сильно увеличивается при повышении T_p . Так, например, уменьшение ε ($40\ 000\ cm^{-1}$) в 10 раз достигается при 20° за 10 – 12 месяцев, при 85° — за 110 – 120 час., при 140° — за 10 – 13 час. и при 170° — за 2 часа. Изменение ε при полимеризации зависит от давления воздуха.

Значение ε ($40\ 000\ cm^{-1}$) уменьшается, если после полимеризации провести длительное вымывание в растворе спирта, который хорошо растворяет МС. Влияние вымывания МС на ε уменьшается при увеличении T_p и времени полимеризации.

В спектре флуоресценции при полимеризации, кроме полос МС в области $31\ 00$ – $34\ 500\ cm^{-1}$, появляется эксимерная полоса $30\ 000\ cm^{-1}$ [1–3] и полоса около $34\ 000\ cm^{-1}$.

В исследуемой области ($31\ 000$ – $48\ 000\ cm^{-1}$) спектр поглощения МС обусловлен двумя электронными переходами, ответственными за слабое ($34\ 400$ – $36\ 600\ cm^{-1}$) и сильное поглощение в области $40\ 000\ cm^{-1}$. Длительность флуоресценции, возникающей при переходе с первого возбуж-

денного на основное состояние МС, согласно [4], может быть определена по формуле

$$\tau = R \cdot 3,43 \cdot 10^8 \frac{(n^2 + 2)^2}{9n^2} \left[\int \epsilon v^2 dv \right]^{-1},$$

где R — квантовый выход флуоресценции, n — показатель преломления среды, v — частота света.

Зависимость ϵ от температуры и продолжительности полимеризации

($\lambda = 249 \text{ нм}$; ϵ исходного МС = $18 \cdot 10^3$; ϵ после 12 месяцев полимеризации при 20° — $1,4 \cdot 10^3$, после 12 месяцев вымывания при 20° — $0,19 \cdot 10^3$)

85°		140°		170°	
$\tau_{\text{пп}}$, часы	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\tau_{\text{пп}}$, часы	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\tau_{\text{пп}}$, часы	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
0,25	14,1	0,25	11,2	0,25	10,4
0,5	14,0	0,75	9,4	0,50	8,4
2,0	12,2	1,0	7,9	1,0	3,3
24,0	10,5	1,5	6,6	2,0	2,0
42,0	4,0	4,0	3,6	10,0	0,43
80,0	3,1	10,0	2,8	10,0*	0,36
80,0*	0,9	14,0	0,78	24,0	0,2
96,0	2,4	—	—	—	—

* $\tau_{\text{пп}}$ после вымывания.

Используя наши данные для B и ϵ первых трех полос поглощения, получим $\tau \approx 10^{-8}$ сек. Сопоставление этого значения с непосредственно измеренным временем затухания люминесценции $\tau \approx 7 \cdot 10^{-9}$ сек. [5] дает основание утверждать, что за наблюданную флуоресценцию ответственно собственно излучение молекул МС, соответствующее первому электронному переходу.

Наложение полос поглощения ПС на значительно более сильное поглощение МС, который полностью удалить не удается, затрудняет выявление действительного спектра ПС. После длительной термополимеризации и вымывания удалось уменьшить содержание МС до 0,3%.

Из анализа спектров поглощения этих полимеризатов видно, что действительный спектр поглощения ПС в исследуемой области состоит из четырех слабых полос ($37\,150$ — $39\,500 \text{ см}^{-1}$) и широкой значительно более интенсивной полосы $47\,000 \text{ см}^{-1}$.

Знание спектров поглощения МС и ПС дает возможность осуществить абсорбционный анализ системы МС — ПС. Определить содержание МС в ПС можно по величине ϵ для полосы $34\,400 \text{ см}^{-1}$ или $40\,000 \text{ см}^{-1}$. Измерение в последней полосе из-за большого ϵ более удобно, однако при концентрациях МС меньше $\sim 10\%$ необходимо учитывать наложение полос поглощения ПС.

Проведенные опыты показали, что ϵ ПС при расчете на элементарное звено не зависит от молекулярного веса полимерных молекул. Такая независимость ϵ от длины полимерной цепи, т. е. от числа элементарных звеньев, доказывает, что в ПС отсутствует общая цепь сопряжения между фенильными кольцами, и поглощение обусловлено возбуждением π -электронного облака отдельных фенильных радикалов молекулы. Независимость поглощения отдельными элементарными звеньями, вопреки данным работ [6, 7], не дает возможность по спектрам поглощения определять молекулярный вес полимеров.

Установление действительных спектров поглощения МС и ПС позволяет указать условия и направленность переноса энергии электронного возбуждения между ПС и МС. Из энергетических соображений ясно, что передача энергии первого возбужденного состояния от МС к ПС невоз-

можна. При возбуждении светом 250—270 нм молекулы МС переходят во второе возбужденное состояние, и в этом случае возможна передача энергии к ПС, которая сенсибилизирует переход этих молекул в первое возбужденное состояние.

Из энергетических соображений возможен перенос энергии первого возбужденного состояния от ПС к МС. Однако влияние такого переноса энергии существенно зависит от условий возбуждения. При возбуждении светом $\lambda = 250-270$ нм в МС примерно в 100 раз больше в ПС, и поэтому наблюдаемая люминесценция МС в основном будет обусловлена его собственным поглощением. Вклад сенсибилизированной люминесценции МС, возникающей вследствие переноса энергии от ПС к МС, будет заметным только при концентрации МС ниже ~ 1 %. Перенос энергии от ПС к МС может быть очень эффективным при $\lambda < 210$ нм, т. е. в области интенсивного поглощения ПС, а также при возбуждении γ - и β -лучами.

Выводы

1. Исследована зависимость спектров поглощения от температуры и длительности полимеризации.
2. Установлены действительные спектры поглощения мономера стирола (МС) и полистирола (ПС) в растворе.
3. Исследованы спектры люминесценции МС и ПС и высказаны соображения о природе наблюдаемых излучений и переносах энергии возбуждения.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
19 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Hirayama, L. S. Basile, Molek. Cryst., **4**, 83, 1968.
2. M. T. Vala, Jr., J. Haebig, S. A. Rice, J. Chem. Phys., **43**, 886, 1965.
3. M. Leibowitz, A. Weinreb, J. Chem. Phys., **45**, 3701, 1966.
4. Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев, Оптика и спектроскопия, **5**, 634, 1958.
5. L. J. Basile, J. Chem. Phys., **36**, 2204, 1962.
6. A. Smakula, Angew. Chemie, **47**, 657, 1934.
7. A. Smakula, Angew. Chemie, **47**, 777, 1934.

УДК 541.64 : 678.84

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИДИОРГАНОСИЛОКСАННЫХ РЕЗИН МЕТОДОМ ДЕРИВАТОГРАФИИ

*К. А. Андрианов, Л. З. Хазен, Л. М. Хананашвили,
Е. И. Миронов*

Исследование полидиорганосилоксанных резин (ПСР) методом дериватографии посвящено лишь незначительное число работ [1, 2].

В работе [1] показано, что экзотермический процесс распада резин на основе эластомеров полидиметилсилоксана (СКТ) и полидиметилметилвинилсилоксана (СКТВ) в области выше 300 осуществляется в две стадии, причем до этой температуры уменьшения веса резин не было обнаружено. Напротив, в работе [2] образование летучих продуктов обнаружено еще до начала высокотемпературного разложения с максимумом скорости выделения ниже 100°. Состав резин в работах [1, 2] не сообщается.

В данной работе исследуется влияние состава ПСР на характер их распада при нагреве до 600°.