

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°.

Экспериментальная часть

Исследовали ингредиенты, невулканизированные резиновые смеси и ПСР на основе СКТВ ($M = 500\ 000$), аморфной SiO_2 (удельная поверхность — $300\ \text{м}^2/\text{г}$), окиси железа (содержание Fe_2O_3 не менее 97%) и перекиси бензоила (ПСР-1). Кроме того, в состав ПСР-1 вводили в качестве стабилизатора резиновых смесей дифенилсиликондиол (ДФСД) (ПСР-2) или в качестве ингибитора термоокисления резин полизелено-ментоорганосилоксановый олигомер (ОМ) (ПСР-3).

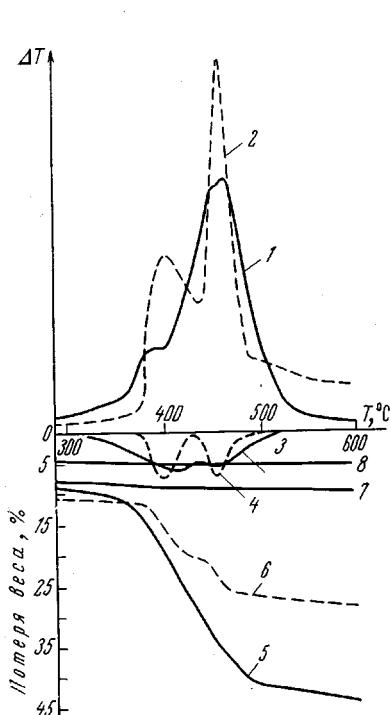


Рис. 1

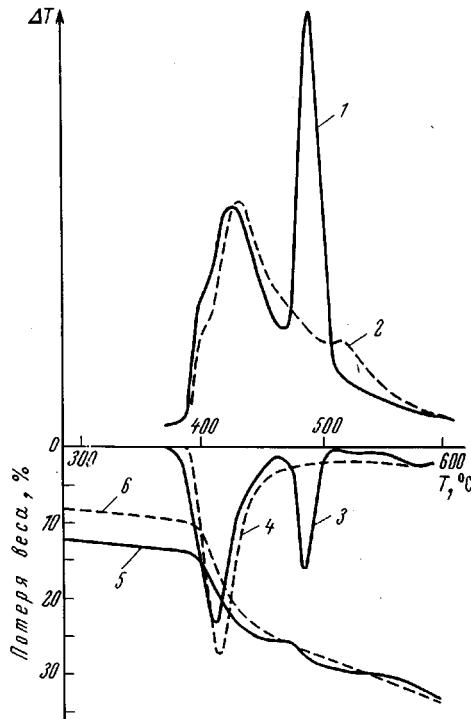


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ДТА (1, 2), ДТГ (3, 4) и ТГ (5—8) СКТВ (1, 3, 5), смеси СКТВ, SiO_2 и Fe_2O_3 (2, 4, 6), SiO_2 (7), Fe_2O_3 (8). Здесь и на рис. 3, 4 чувствительность ДТА — 1 : 5, ДТГ — 1 : 15

Рис. 2. Кривые ДТА (1, 2), ДТГ (3, 4) и ТГ (5, 6) ПСР-1 (1, 3, 5) и ПСР-2 (2, 4, 6). Чувствительность ДТА и ДТГ — 1 : 5

В состав ПСР входило 100 вес. ч. СКТВ; 40 или переменное количество вес. ч. SiO_2 ; 5 вес. ч. Fe_2O_3 ; 0,5 вес. ч. перекиси бензоила. ДФСД вводили в соотношении 1 вес. ч на 10 вес. ч. SiO_2 .

Изготовление смесей и резин осуществляли по стандартным режимам.

Исследования проводили на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия) в воздушной среде при скорости нагревания 6 град/мин. Тигель с исследуемым образцом заполняли следующим образом (снизу вверх): Al_2O_3 — 500 мг, образец* — 50 мг, Al_2O_3 — 200 мг.

В параллельных опытах разброс значений температур пиков на кривых ДТА составлял ± 2 — $2,5$ °, а разброс значений потерь веса на кривых ТГ — ± 1 — $1,5$ %.

Во всех опытах было выявлено уменьшение веса образцов в низкотемпературной области с максимумом скорости выделения летучих продуктов при 70—80°, что хорошо согласуется с данными [2]. Вместе с тем, до 350—400° тепловые эффекты превращений исследуемых образцов не были обнаружены, в связи с чем ниже приведены только результаты испытаний, относящиеся к области температур 300—600°.

* Образцы смесей и резин исследовали в виде гранул размером $1 \times 1 \times 2$ мм, образцы эластомера, ингредиентов — в исходном состоянии.

Результаты и их обсуждение

Исследования ненаполненного эластомера показали, что его распад сопровождается двумя экзотермическими эффектами, однако формы пиков ДТА и ДТГ очерчены недостаточно четко (рис. 1). У трехкомпонентной смеси пики становятся более четкими, что, очевидно, связано с изменением теплопроводности образцов и облегчением газовыделений при их распаде *.

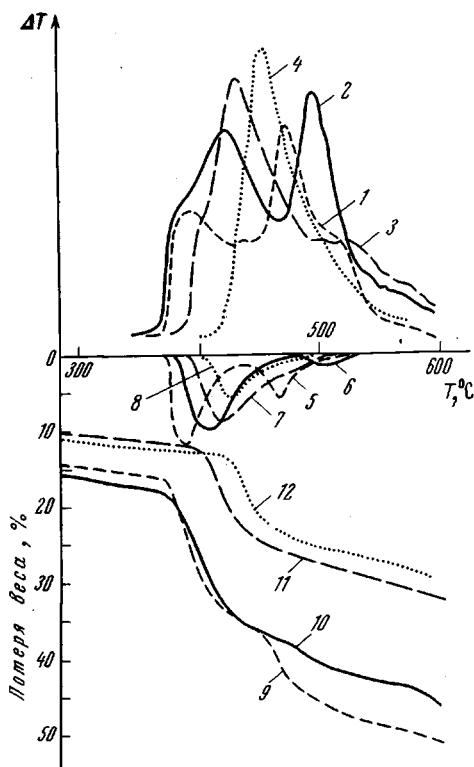


Рис. 3

Рис. 3. Кривые ДТА (1—4), ДТГ (5—8) и ТГ (9—12) ПCSR-2 при 10 (1, 5, 9), 20 (2, 6, 10), 40 (3, 7, 11) и 80 вес. ч. SiO_2 (4, 8, 12)

Рис. 4. Кривые ДТА (1—4), ДТГ (5—8) и ТГ (9—12) ПCSR-1 (1, 2, 5, 6, 9, 10) и ПCSR-3 (3, 4, 7, 8, 11, 12):

1, 3, 5, 7, 9, 11 — до старения, 2, 4, 6, 8, 10, 12 — после 10 час. старения при 350°

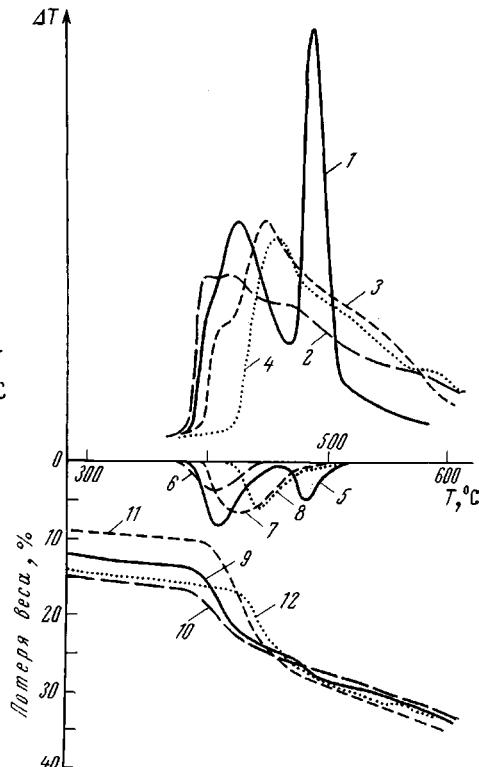


Рис. 4

Однако явно выраженный двухстадийный экзотермический процесс распада свойствен не всем ПCSR (рис. 2). Так, введение в состав смеси ДФСД приводит к практически одному экзотермическому эффекту (некоторый подъем кривой 2 ДТА в области 510 — 520° , вероятно, вызван и окислением продуктов распада).

Известно, что термоокисление линейных полидиорганосилоксанов при температурах выше 300° сопровождается как отрывом органических радикалов, так и образованием органоциклических силоксанов [3]. Действительно, по данным рис. 1 (кривая 5) нетрудно определить, что в области 350 — 500° общие потери веса на 12 — 14% превышают возможные потери, обусловленные полным окислением органических радикалов в образце эластомера. Образование низших диметилцикlosилоксанов при изотермическом термоокислении ПCSR при 350° было выявлено хроматографировани-

* В испытаниях SiO_2 и Fe_2O_3 пиков на кривых ДТА не обнаружено.

ем продуктов экстрагирования вулканизатов, причем максимальная интенсивность этих процессов наблюдалась в начале нагревания [4].

Можно предположить, что при явно выраженному двухстадийном экзотермическом распаде ПСР первый пик связан с образованием и дальнейшим превращением циклов и с окислением органических радикалов, расположенных на поверхности глобул эластомера, а второй — с полным окислением боковых групп. Возможность последовательного окисления органических радикалов была показана на примере циклонинейных полидиоргансилоксанов [5].

Известно, что введение в состав ПСР добавок типа ДФСД снижает гидрофильность SiO_2 и улучшает ее распределение в смеси. Вероятно, появление одного превалирующего экзотермического эффекта (рис. 2, кривая 2) является следствием разворачивания глобул эластомера в результате улучшения его соприкосновения с поверхностью наполнителя [6].

Вышесказанное хорошо подтверждается тем, что характер тепловыделений при распаде ПСР зависит и от степени наполнения (рис. 3). Так, при содержании аэросила в количестве 10 и 20 вес. ч. два экзотермических эффекта сохраняются и в присутствии ДФСД. С увеличением степени наполнения не только изменяется характер распада ПСР, но и сужается его температурная область, а также уменьшается скорость выделения летучих продуктов.

Использованный в нашей работе ОМ не является типичным стабилизатором смесей. Однако и в его присутствии изменяется характер распада резин (рис. 4, кривая 3). Очевидно, это также следует связать с улучшением распределения наполнителя в смеси. Из рис. 4 видно также, что после термоокисления резко изменяется форма кривых ДТА у резин, не содержащих ОМ, и в значительно меньшей степени у резин, содержащих ОМ. Исследования механических свойств резин в процессе старения при 350° показали, что введение в состав резин ОМ значительно повышает их долговечность. Из этого можно сделать вывод, что при оценке теплостойкости материалов по данным дериватографии необходимо учитывать влияние старения этих материалов на изменение характера их распада.

Выводы

Показано, что в зависимости от состава полидиоргансилоксановых резин характер их распада может изменяться от двухстадийного к одностадийному.

Поступила в редакцию
21 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. К. Еремина, А. И. Марей, Каучук и резина, 1968, № 3, 51.
2. I. Rogubszky, L. Ligethy, G. Liptay, Wire Industry, 37, 1009, 1970.
3. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
4. Л. З. Хазен, К. А. Андрианов, И. Т. Гридунов, Л. М. Хананашвили, Н. В. Варламова, IV конференция по химии и применению кремнийорганических соединений, Москва, 1968, стр. 184.
5. Т. С. Бебчук, Диссертация, 1968.
6. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, М. Б. Константинопольская, Высокомолек. соед., 1, 1074, 1959.