

Заряженные частицы в газовом разряде имеют относительно небольшую величину энергии (несколько электронновольт или десятки электронновольт), поэтому глубина их проникновения в полимер ничтожна. Инициирование окислительных реакций в результате бомбардировки этими частицами может происходить только в очень тонком приповерхностном слое в результате выделения энергии при рекомбинации этих частиц на поверхности. Учитывая это, можно полагать, что интенсивное окисление ПЭ по всей толщине связано не с бомбардировкой заряженными частицами, а с действием озона, диффундирующего в полимер из зоны разряда. Однако не исключена возможность, что образование гидроксильных групп инициируется электронно-ионной бомбардировкой поверхности полимера, поскольку оптические плотности для полос 3360, 3440 см⁻¹ сравнимы как для случая электронной бомбардировки, так и при воздействии газового разряда на ПЭ.

Таким образом, как при электронной бомбардировке ПЭ в вакууме (давление остаточных газов 10⁻⁵–10⁻⁶ tor), так и при воздействии газового разряда (атмосферное давление) происходит процесс окисления ПЭ, регистрируемый по увеличению оптической плотности полос поглощения, которые соответствуют кислородсодержащим группам. Однако механизм окисления может быть различен: при электронной бомбардировке наиболее вероятно инициирование реакции окисления путем электронного удара, тогда как при воздействии газового разряда, по-видимому, преобладает озонное окисление.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
АН СССР

Поступила в редакцию
25 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.

УДК 541.64:539.55:535.4:546.226

СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДОВ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

B. M. Голубев, A. B. Данилова, O. A. Ольховиков,
B. M. Савинов, C. K. Герасимова

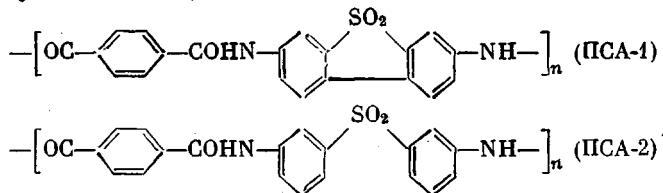
При синтезе некоторых ароматических полиамидов в растворе амидных растворителей образующийся полимер выпадает из раствора в осадок [1] и после выделения из реакционной массы уже не растворяется в каких-либо органических растворителях. Это, в частности, относится и к некоторым полисульфонамидам (ПСА), представляющим собой продукты поликонденсации ароматических дикарбоновых кислот с диаминодифенилсульфонами [2]. Для характеристики величины молекулярного веса данных полимеров обычно измеряют их удельную (η_{ud}) или характеристическую [η] вязкость, используя в качестве растворителя конц. H₂SO₄. Однако только по этим величинам трудно судить о молекулярном весе, так как для ПСА отсутствуют данные о молекулярных характеристиках их в растворах, в частности, о размерах макромолекул. Поэтому представляют интерес измерения абсолютных значений молекулярного веса этих полимеров. Такая задача является достаточно сложной в методическом отношении, ибо, как уже отмечалось, круг растворителей для некоторых

Некоторые характеристики образцов ароматических полисульфонамидов

Образец	Растворитель	$[\eta]$, д.н./г	$\Delta n/c$, м.н./г	$M_w \cdot 10^{-5}$	$A_2 \cdot 10^{-4}$
ПСА-1	H ₂ SO ₄	10,5	0,27	1,80	50
ПСА-2	H ₂ SO ₄	1,2	0,22	1,77	5,9
ПСА-2	ДМФА	0,94	0,224	0,95	9,2

ПСА ограничен только крепкими кислотами. В данной работе сделана попытка измерения молекулярного веса трудно растворимых ПСА с применением метода светорассеяния, где сравнительно легко удается преодолеть трудности, связанные как с агрессивностью, так и с другими особенностями серной кислоты как растворителя для полимеров. Инкремент показателя преломления $\Delta n/c$ растворов ПСА заметно превышает подобные величины для большинства других систем полимер – растворитель (таблица), что также облегчает использование этого метода в данном случае.

В качестве объектов исследования были использованы два ПСА, синтез которых осуществлен из дихлорангидрида терефталевой кислоты и соответствующих диаминов по описанной ранее методике [2]. Их структурные формулы имеют вид



Выбор этот сделан из следующих соображений. ПСА-1, как следует из таблицы, имеет очень высокое значение характеристической вязкости. Измерения $[\eta]$ выявили нелинейную зависимость η_{up}/c от концентрации c в обычно используемом диапазоне концентраций (рис. 1). Кроме того,

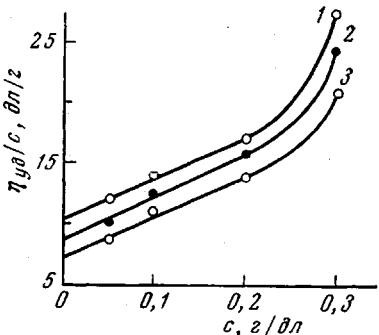


Рис. 1. Зависимость η_{up}/c раствора ПСА-1 от концентрации. Перепад давления вдоль капилляра 0 (1); 0,2 (2) и 0,4 кГ/см² (3)

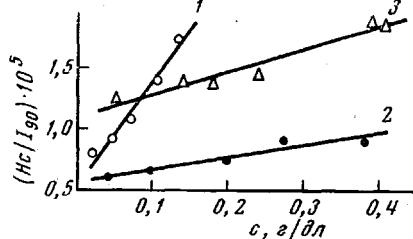


Рис. 2. Зависимость I_c/I_{90} от концентрации для растворов ПСА-1 (1) и ПСА-2 (2) в H_2SO_4 ; ПСА-2 в ДМФА (3)

как видно из рисунка, на вязкость разбавленных растворов в H_2SO_4 заметное влияние оказывает градиент скорости. Такая высокая вязкость растворов ПСА-1 и ее зависимость от градиента скорости могут быть связаны либо с очень большим молекулярным весом этого полимера, либо с большой жесткостью его цепей при умеренной их длине [3]. Последняя воз-

можность отнюдь не исключена для такого типа ПСА, если учесть частично двойной характер амидной связи [4] и весьма жесткую конструкцию остатка диамина. С этой точки зрения для сравнительной оценки интересно было исследовать ПСА-2, который имеет значительно меньшую характеристическую вязкость (таблица) при отсутствии заметного влияния градиента скорости и в макромолекулах которого возможно вращение вокруг связи C—SO₂. Кроме того, этот полимер растворяется еще и в диметилформамиде (ДМФА), что дает возможность проверить надежность метода определения молекулярного веса по рассеянию света в H₂SO₄.

Молекулярные характеристики полимеров рассчитывали из уравнения [3]

$$\frac{Hc}{I_{90}} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c,$$

где H — оптическая постоянная для данной системы полимер — растворитель; I_{90} — приведенная интенсивность избыточного рассеяния в растворе при угле 90°; M_w — средневесовой молекулярный вес полимера; A_2 — второй вириальный коэффициент.

Методика исследования

Измерение вязкости разбавленных растворов ПСА проводили на вискозиметре Оствальда, видоизмененном таким образом, что уровень жидкости в обоих коленах вискозиметра в процессе измерения оставался примерно одинаковым. Таким образом, течение жидкости через капилляр происходило практически только за счет избыточного давления, которое создавалось подачей сжатого воздуха. Величину давления измеряли при помощи образцового манометра класса 0,4. Величина кинетической поправки во всех случаях не превышала 1%. $\Delta n/c$ определяли на рефрактометре ИРФ-23 при 25° для зеленой линии ртутной лампы ПРК-2.

Светорассеяние измеряли на визуальном круговом нефелометре [5] при $\lambda = 5461$ Å. Прибор калибровали по бензолу, обесцвеченному многократной перегонкой. За величину приведенной интенсивности бензола было взято значение $I_{90} = 16,4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ [3]. Растворы и растворители очищали при помощи стеклянных фильтров Шотта № 5. Степень такой очистки для растворов ПСА-2 в ДМФА проводили центрифугированием их при ускорении 25 000 g. Полученный при этом молекулярный вес ПСА-2 отличался от значения, приведенного в таблице, не более, чем на 5%. Для измерений использовали H₂SO₄ и ДМФА квалификации х.ч.; все измерения выполнены при 25°.

На рис. 2 приведена зависимость Hc/I_{90} от c для исследованных растворов ПСА. Рассчитанные из этих зависимостей величины M_w и A_2 приведены в таблице.

Как видно, молекулярный вес ПСА-2, измеренный в H₂SO₄, почти в два раза превышает величину молекулярного веса, полученную при измерениях в ДМФА. Такое расхождение трудно объяснить однозначно. Во всяком случае, вряд ли это связано с ассоциацией макромолекул в кислоте, хотя величина $[\eta]$ в ней оказывается большей, чем в ДМФА. Скорее всего, наблюдающиеся различия вызваны другими особенностями растворов ПСА в серной кислоте, которые могут оказать влияние на избыточное светорассеяние. В кислоте содержится небольшое количество воды (азеотропная смесь), показатель преломления которой меньше, чем у кислоты. Поскольку вода является нерастворителем для данных полимеров, не исключена возможность селективной сольватации кислоты полимером. Это, в свою очередь, должно приводить к некоторому повышению молекулярного веса, измеряемого методом светорассеяния [3]. Кроме того, имеющиеся в продуктах поликонденсации различные примеси могут «сгорать» в H₂SO₄ с образованием нерастворимых частиц, которые не отделяются при фильтровании растворов. На это указывает, в частности, заметная асимметрия светорассеяния (под углами 45 и 135° к первично-му пучку), наблюдавшаяся для растворов ПСА в кислоте. В растворах

ДМФА при тех же условиях обработки асимметрия практически отсутствовала. Можно допустить, однако, что обсуждавшиеся выше особенности в равной степени относятся как к ПСА-2, так и к ПСА-1 ввиду их весьма близкой химической структуры и одинаковых условий синтеза. Поэтому полученные результаты для H_2SO_4 можно использовать при сравнительной оценке молекулярных характеристик этих полимеров.

Прежде всего заслуживает внимания тот факт, что при относительно небольшом молекулярном весе ПСА-1 $[\eta] > 10 \text{ дL/g}$. Образец ПСА-2 имеет такой же молекулярный вес, но величина $[\eta]$ для него почти на порядок ниже. Эти данные действительно указывают на большую скелетную жесткость цепей ПСА-1, которая приводит к весьма большим значениям эффективного гидродинамического объема макромолекул (определенного в конечном счете величину $[\eta]$). К такому же выводу приводят и сравнение вторых вириальных коэффициентов. Величина A_2 , которая примерно пропорциональна исключенному объему, для ПСА-1 также почти на порядок выше, чем для ПСА-2. Трудно предположить, что такие различия в гидродинамическом и исключенным объемах вызваны разным взаимодействием полимер — кислота для рассматриваемых образцов. Между тем, за счет большой жесткости макромолекулы ПСА-1 могут быть сильно вытянуты и это должно привести к увеличению как гидродинамического, так и исключенного объема. Об этом же свидетельствует и упоминавшаяся выше зависимость вязкости разбавленных растворов ПСА-1 от градиента скорости.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
25 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A12, 2185, 1970.
2. В. М. Савинов, Л. Б. Соколов и др., Пласт. массы, 1967, № 6, 25.
3. В. Н. Цветков, В. Э. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
4. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
5. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, 7, 808, 1959.

УДК 541.64:542.943

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

С. Г. Кирюшин, Ю. А. Шляпников

В настоящее время в литературе широко обсуждаются вопросы о путях перемещения реакционного центра в ходе реакции окисления полимера [1—4]. В частности, дискуссионным является представление о «блочном» строении гидроперекиси, образующейся в полипропилене (ПП) при окислении [1, 2, 4, 5]. Большую информацию об особенностях развития процесса окисления дает изучение кинетики образования летучих продуктов, образующихся при окислении ПП, а также при распаде гидроперекиси ПП, полученной разными методами, что и является объектом настоящей работы.

Экспериментальная часть

В работе исследовали окисление изотактического ПП «Моплен» с $M=88\,000$ в виде пленок мелкосферолитной структуры, приготовленных, как описано в [6], и имевших толщину 0,04—0,06 мм и кристалличность ~63% [7]. Предварительно