

(Q – равновесное набухание, δ_k – плотность полиарилатсилоксана, V_p – мольный объем растворителя, M_c – средняя молекулярная масса сегмента между спивками) находили величину сегмента между спивками [7]. В работе использовали константы Хаггинса для полиарилатсилоксана равные 0,4, для ПДМС – 0,47.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
15 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Меткин, С. Б. Долгоплоск, В. П. Милешкевич, К. В. Нельсон, Г. Н. Никифорова, В. И. Неманов, Высокомолек. соед., Б19, 340, 1977.
2. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, «Химия», 1966, стр. 129.
3. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962, стр. 170.
4. Т. Н. Балыкова, В. В. Родз, Успехи химии, 38, 662, 1969.
5. T. H. Thomas, T. C. Kendrick, J. Polymer Sci., 7, A-2, 537, 1969.
6. И. А. Меткин, К. Б. Пиогровский, Ж. прикл. химии, 8, 1749, 1973.
7. А. Г. Шварц. Каучук и резина, 1965, № 4, 39.

УДК 541.64:536.495

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИАРИЛАТСИЛОКСАНОВОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА

*Меткин И. А., Долгоплоск С. Б., Милешкевич В. П.,
Нельсон К. В., Никифорова Г. Н., Неманов В. И.*

Арилатсилоксановые блок-сополимеры структуры $(-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Ar}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Ar}-\text{O}-\text{SiR}_2)_n$, представляют собой новый тип материалов, в которых в силу высокой степени сегрегации фаз обеспечивается сохранение высокотемпературных свойств жесткого арилатного блока и низкотемпературного силоксанового гибкого [1, 2]. Физико-механические свойства не-вулканизованных ненаполненных материалов на основе таких полимеров широко варьируются в зависимости от соотношения длин блоков различной природы (прочность на разрыв 400–50 кГ/см², относительное удлинение 30–300%). В настоящем сообщении приводятся результаты исследования термической стойкости арилатсилоксановых блок-сополимеров на основе терефталата фенолфталеина в инертной среде в области температур 250–400°. Изменение растворимости, характеристической вязкости и потери в весе для трех образцов полиарилатсилоксанов различного состава при нагревании в течение 1 часа и различных температурах приведены на рис. 1.

Можно отметить, что для выбранных блок-сополимеров, отличающихся длиной блоков, не наблюдается существенного различия в изменении контролируемых параметров. Из рис. 1 также следует, что нагревание полимеров при температурах ниже 300–330° практически не приводит к изменению свойств образцов; потери в весе и изменение характеристической вязкости незначительные, растворимость сохраняется. Выше 330° характеристическая вязкость растет, достигает максимума и затем падает. Одновременно с началом падения характеристической вязкости растворимой части начинает падать растворимость полиарилатсилоксанов.

Необходимо отметить, что при сравнении полученных зависимостей изменения растворимости, характеристической вязкости и потерь в весе для полиарилатсилоксанов с изменением тех же параметров для полидиметилсилоксана наблюдается отличие прежде всего в характере изме-

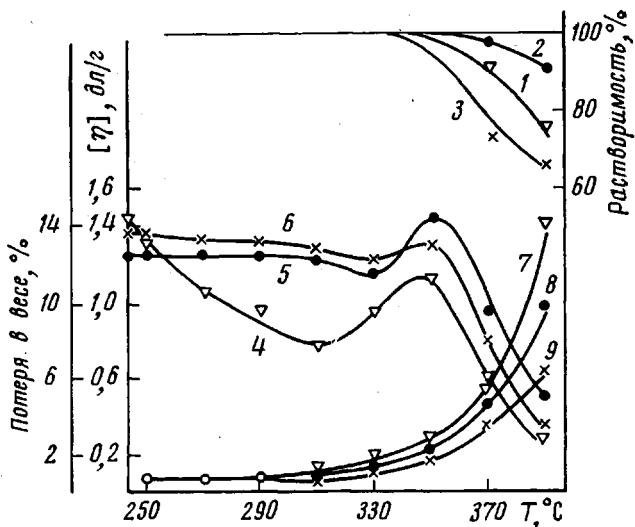


Рис. 1. Изменение растворимости (1–3), характеристической вязкости (4–6) и потери в весе (7–9) полиарилатсилоксанов при соотношении $x : y = 10 : 100$ (1, 4, 7), $10 : 200$ (2, 5, 8) и $20 : 200$ (3, 6, 9) при различных температурах

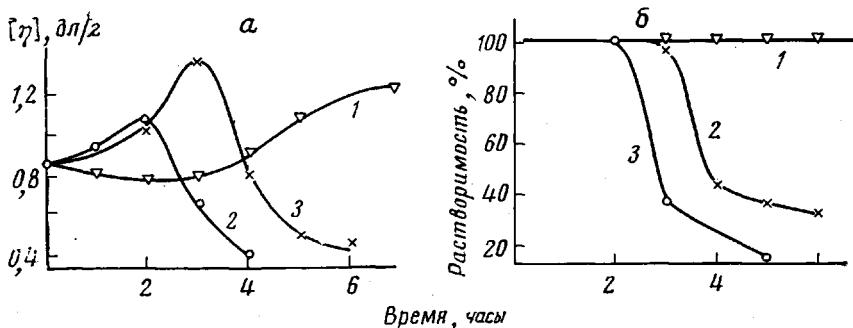


Рис. 2. Изменение характеристической вязкости (а) и растворимости (б) полиарилатсилоксана состава $10 : 200$ во времени при 290 (1), 310 (2) и 320° (3)

нения вязкости золя. Для полидиметилсилоксана падение вязкости начинается при более низких температурах и имеет вид S-образной кривой. Экстремальная зависимость для полидиметилсилоксана наблюдается в том случае, когда из полимера не удалены остатки катализаторов полимеризации [3, 4]. Можно было бы предположить, что в случае полиарилатсилоксанов экстремальный характер изменения вязкости связан также с присутствием катализаторов. Однако многократная очистка блок-сополимеров путем переосаждения не привела к изменению характера зависимости характеристической вязкости от температуры.

Из рис. 1 видно, что расположение максимума на кривой изменения характеристической вязкости совпадает с началом падения растворимости для всех образцов. Еще более наглядно взаимосвязь начала падения растворимости и экстремальной зависимости изменения характеристической

вязкости может быть проиллюстрирована кинетическими зависимостями указанных параметров при нагревании полиарилатсилоксана состава 10 : 200 при 290, 310 и 320° (рис. 2). Нагревание образца в течение 7 час. при 290° не приводит к падению его растворимости; соответственно характеристическая вязкость монотонно возрастает, не достигая максимума. Экстремальная зависимость изменения характеристической вязкости и падение растворимости при нагревании блок-сополимеров указывают скорее всего на протекание реакции структурирования в полиарилатсилоксанах.

При этом структурирование может быть отнесено за счет реакций, протекающих в арилатном блоке, но не в силоксановом. Из рис. 3, на котором приведены зависимости изменения растворимости при нагревании полиарилатсилоксана и соответствующих гомополимеров полиарилата и полисилоксана в среде аргона при различных температурах, видно, что начало падения растворимости для полидиметилсилоксана лежит в области температур выше 370°, т. е. в области более высоких температур, чем для полиарилата и полиарилатсилоксана. Для последних начало падения растворимости наблюдается при одинаковой температуре (~310°), а при более высоких температурах скорость падения растворимости для полиарилата выше скорости падения растворимости блок-сополимера.

Наблюдаемое замедление падения растворимости в полиарилатсилоксане по сравнению с полиарилатом может быть объяснено затруднением протекания реакций, приводящих к структурированию образца в присутствии силоксанового блока, не только за счет уменьшения доли арилатной части в единице объема, но и за счет экранирующего эффекта силоксанового блока по отношению к арилатному.

Рис. 3. Изменение растворимости полиарилатсилоксана (1), силоксанового (2) и арилатного (3) гомополимеров при различных температурах

акций, приводящих к структурированию образца в присутствии силоксанового блока, не только за счет уменьшения доли арилатной части в единице объема, но и за счет экранирующего эффекта силоксанового блока по отношению к арилатному.

Таким образом, на основании приведенных зависимостей изменения растворимости для блок-сополимера и гомополимеров аналогичной структуры можно отметить, что потеря растворимости полиарилатсилоксановым блок-сополимером происходит в результате протекания реакций, приводящих к структурированию в арилатном блоке.

В работах [5, 6] при изучении растворимости и ИК-спектров нагретых полиарилатов отмечается отсутствие полосы 1580 cm^{-1} , отнесенной к поликетону. Полученные нами экспериментальные данные на образце блок-сополимера, подвергнутого продолжительному нагреванию, позволяют предположить протекание реакций с образованием поликетонов. Сравнение ИК-спектров на рис. 4 позволяет заключить, что спектр блок-сополимера представляет собой результат наложения спектров гомополимеров, за исключением небольших отличий в областях валентных колебаний карбонильных групп, валентных колебаний бензольных колец и неплоских деформационных колебаний CH-групп. Нагревание блок-сополимера в среде аргона при 390° в течение 5 час. приводит к существенным изменениям в спектре (рис. 4, в). Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что наибольшие изменения в спектрах наблюдаются для полос, отнесенных нами к арилатному блоку. Незначительное уменьшение интенсивности полос, связанных с силоксановым блоком, может быть объяснено уменьшением толщины пленки образца при ее нагревании за счет растекания полимера. Поэтому при количественных измерениях в качестве по-

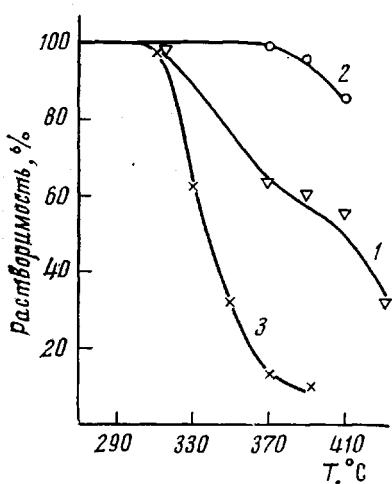


Рис. 3. Изменение растворимости полиарилатсилоксана (1), силоксанового (2) и арилатного (3) гомополимеров при различных температурах

лосы внутреннего стандарта нами была выбрана полоса 2960 см^{-1} , отнесенная к асимметричным валентным колебаниям CH_3 -группы в силоксановом блоке [7]. Из рис. 4, в можно видеть, что термолиз полиарилатсилоксана приводит к значительному понижению интенсивности полос 1778 и 1745 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям карбонильных групп. Из этого следует, что изменения в полиарилатсилоксане протекают в значительной мере с участием связи $\text{C}=\text{O}$. Кроме того, при нагревании блок-сополимера в выбранных условиях наблюдаются изменения интенсивно-

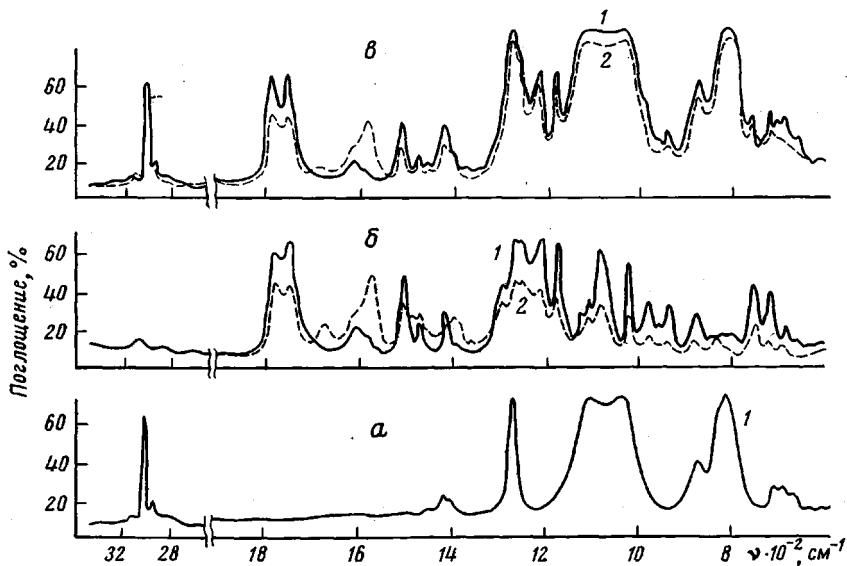


Рис. 4. ИК-спектры исходных полимеров (1) и полимеров, нагретых в аргоне при 390° в течение 5 час. (2):

a — полидиметилсилоксан, *б* — полиарилатсилоксан, *в* — полиарилат ($x:y=10:200$)

сти полос поглощения в области 1600 – 1400 см^{-1} , отнесенных к колебаниям бензольных колец, и прежде всего следует отметить возрастание полосы 1578 см^{-1} . При более длительном нагревании полиарилатсилоксана наблюдается образование новой полосы поглощения — 1680 см^{-1} , которую скорее всего следует отнести к образованию внутреннего кетона типа дифенилкетона [8]. Отнесение этой полосы именно к арилатному блоку сополимера доказано изучением спектров арилатного гомополимера, нагретого при 400° в течение 4 час. (рис. 4, *б*). Образование продукта типа дифенилкетона возможно при протекании перегруппировки Фриса. В конечном счете в арилатном блоке в результате протекания перегруппировки Фриса образуется внутренний кетон (полоса 1680 см^{-1}) и наблюдается увеличение доли сопряженных связей, что приводит к увеличению интенсивности полосы 1578 см^{-1} [8].

Подготовка образцов и методика определения потерь в весе, растворимости и характеристической вязкости для полиарилатсилоксанов, подвергнутых нагреванию в среде аргона, аналогичны методикам, используемым для определения термостойкости полидиметилсилоксана, которые описаны в [9].

ИК-спектры снимали на спектрометре Хильгер-Н-800 с призмой NaCl в области 4000 – 650 см^{-1} . Скорость сканирования в области 2000 – 650 см^{-1} составляла $40 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$ и в области 4000 – 2000 см^{-1} — $160 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Спектральная ширина щели — 5 см^{-1} в области 1000 см^{-1} . Пленки исходных полимеров толщиной 40 нм

получали поливом из раствора в хлороформе на пластиинки из NaCl. Нерастворимые продукты термолиза растирали в агатовой ступке с вазелиновым маслом и затем регистрировали ИК-спектры суспензий, помещенных между пластиинками из NaCl.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
15 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Б. Долгоплоск, А. Алиев, П. М. Валецкий и др., Рефераты докладов и сообщений XI Менделеевского съезда, «Наука», 1975, т. 2, стр. 178.
2. А. С. Рамш; Е. А. Сидорович, С. Б. Долгоплоск, В. В. Коршак, П. М. Валецкий, А. И. Марей, Докл. АН СССР, 221, 361, 1975.
3. М. Кубера, J. Lanikava, J. Polymer Sci., 59, 79, 1962.
4. И. А. Меткин, К. Б. Пиогровский, Каучук и резина, 1974, № 5, 15.
5. А. И. Гамзазаде, В. В. Родз, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 1773, 1975.
6. А. И. Гамзазаде, С. А. Павлова, В. В. Родз, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A17, 1753, 1975.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 28.
8. Там же, стр. 106.
9. И. А. Меткин, К. Б. Пиогровский, Ж. прикл. химии, 46, 1749, 1973.

УДК 541.64 : 543.422.27 : 547.572

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ И ВРЕМЯ ЖИЗНИ БЕНЗОФЕНОНА В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

Куценова А. В., Карпухин О. Н.

Фотохимическое поведение бензофенона (БФ) в различных растворителях — донорах водорода — изучено достаточно подробно. Доказано, что БФ в возбужденном состоянии отрывает атом водорода от молекулы растворителя, причем химически активным состоянием при фотовосстановлении БФ является нижнее триплетное состояние (БФ^{r}) [1—5]. Определен квантовый выход расходования БФ и в некоторых растворителях — собственное время жизни БФ^{r} , константы скорости отрыва атома водорода и тушения триплетного состояния [1—6]. Для определения абсолютных значений констант скорости этих процессов используется метод импульсного фотолиза [5, 7].

Таким образом, фотовосстановление БФ может быть использовано в качестве модельной реакции для изучения влияния полимерной матрицы на реакционную способность возбужденных молекул.

В настоящей работе эта модель использована для сравнения реакционной способности БФ^{r} по отношению к молекуле ПММА в жидкой и твердой фазах.

В работе использовали ПММА, изготовленный комбинатом «Оргстекло» с молекулярной массой 160 000; содержание мономера 1% (концентрацию мономера оценивали по УФ-спектрам поглощения [8]).

БФ марки х.ч. очищали двукратной перекристаллизацией из спирта. Бензол марки «для УФ-спектроскопии» применяли без дополнительной очистки.

Пленки полимера с добавками БФ готовили выливанием раствора на стеклянную поверхность. Мольный коэффициент поглощения БФ в пленке $\varepsilon_{254} = -2 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ хорошо согласуется с литературным значением [9]. Обезгаживание растворов полимера в бензole проводили путем трехкратного повторения цикла замораживание — откачивание (10^{-3} torr) — размораживание. Для удаления кисло-