

аппроксимации концентрационных зависимостей вязкости смесей полидиметилсилоксанов уравнением (1). Эти два обстоятельства вместе взятые представляют собой веский аргумент в пользу того, что общее соотношение (2) правильно отражает зависимость вязкости расплава полидиметилсилоксана от его ММР.

Что же касается полимеров других классов, то заметим, во-первых, что уравнение (1) применимо к описанию вязкости смесей полимергомологов различных классов при близких значениях параметра a . Во-вторых, наклон зависимостей $\lg \eta$ от $\lg \bar{M}_w$ в области больших значений \bar{M}_w , определяющий значение параметра a в уравнении (3), для полимеров различных классов также близок, а само уравнение (3) по своей структуре пригодно для описания зависимостей того вида, который имеют зависимости $\lg \eta$ ($\lg \bar{M}_w$) для полимеров. Поэтому можно ожидать, что уравнение (2) окажется справедливым и для полимеров других классов.

Полученные в настоящей работе результаты, а также изложенные выше соображения наводят на мысль о том, что течение аморфного полимера может быть описано моделью, не постулирующей существенного изменения структуры полимера в области «критической» молекулярной массы.

Поступила в редакцию
9 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Kataoka, S. Ueda, J. Polymer Sci., 5, A-2, 973, 1967.
2. T. Kataoka, S. Ueda, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3071, 1967.
3. E. L. Warrick, W. A. Piccoli, F. O. Stark, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5017, 1955a.
4. N. J. Mills, Europ. Polymer J., 5, 675, 1969.
5. W. M. Prest, Jr, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1897, 1970.
6. C. L. Lee, K. E. Polmanteer, E. G. King, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1909, 1970.
7. H. J. Waterman, W. E. R. Herwijnen, H. W. DenHartog, J. Appl. Chem., 8, 625, 1958.
8. Д. Химмельбау, Прикладное нелинейное программирование, «Мир», 1975.
9. Д. Химмельбау, Анализ процессов статистическими методами, «Мир», 1975.

УДК 541(64+42)

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПИГМЕНТОВ В ПОЛИМЕРАХ

Арзаманова И. Г., Гурвич Я. А., Лисицына Е. О.,
Гальперина Н. И.

Азопигменты широко применяются для окрашивания полимерных материалов. В процессе формирования структуры полимера, а также при термоокислительной деструкции протекают различные радикальные реакции, в которых участвуют и химические добавки, введенные в полимер.

Представилось интересным исследовать способность азопигментов участвовать в таких реакциях.

В качестве модельного радикала использовали устойчивый в растворе α , α' -дифенил- β -пикрилгидразил (ДФПГ), имеющий фиолетовую окраску ($\lambda_{\max}=520 \text{ нм}$). Для исследования был выбран ряд азосоединений, формулы которых приведены в таблице. Эти пигменты практически не поглощают свет в области 520 нм.

Азопигменты, синтезированные в НИОПиК, очищали от возможных примесей — аминов промыванием смесью пиридина и метанола при 40° и эфиром при комнатной температуре. Чистоту соединений проверяли методом тонкослойной хроматографии на силуфоле.

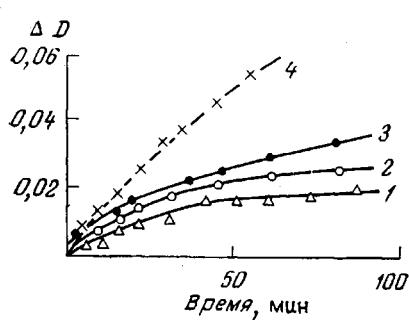


Рис. 1

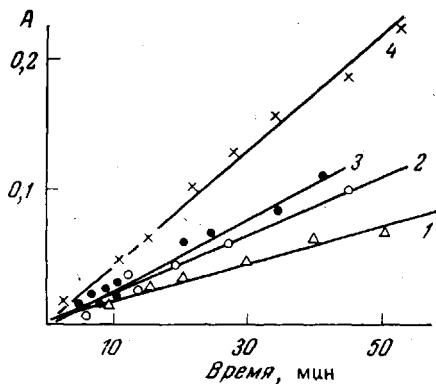


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые для реакции изученных пигментов с ДФПГ. Здесь и на рис. 2 номера кривых соответствуют номерам пигментов в таблице

$$\text{Рис. 2. Зависимость } \frac{4\Delta D}{D_0 - \Delta D} + 2,3 \lg \frac{5(D_0 - \Delta D)}{5D_0 - \Delta D} \quad (A) \text{ от времени}$$

Измеряли кинетику реакций указанных пигментов с ДФПГ спектрофотометрическим методом. Опыты проводили при комнатной температуре. Концентрации растворов пигментов в ДМСО составляли $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. За скорость реакции следили, измеряя оптическую плотность растворов, содержащих ДФПГ и исследуемый пигмент при 520 нм, на спектрофотометре СФ-4. Методика проведения кинетических опытов описана ранее [1].

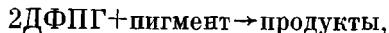
Из рис. 1 видно, что изученные пигменты реагируют с радикалом с заметной скоростью при комнатной температуре.

Константы скорости k изученных реакций рассчитаны в первом приближении по начальным участкам кинетических кривых. Предполагая,

Физико-химические характеристики и константы скорости реакций пигментов с ДФПГ

Пигмент №	Наименование	Формула	Илоп-ность, г/см³	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$k \cdot 10^{-1}, \text{д} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
1	Пигмент желтый прочный	<chem>N#N+c1ccc(cc1)[N+]([O-])=Nc2cc(C(=O)c3ccc(cc3)Nc4ccccc4)cc2[NH+](=O)c5ccccc5</chem>	1,50	405	1,4
2	Пигмент золотисто-желтый прочный	<chem>Oc1ccc(cc1)[N+]([O-])=Nc2cc(C(=O)c3ccc(cc3)Nc4ccccc4)cc2[NH+](=O)c5ccccc5</chem>	1,48	400	1,8
3	Пигмент оранжевый прочный «К»	<chem>Oc1ccc(cc1)[N+]([O-])=Nc2cc(C(=O)c3ccc(cc3)Nc4ccccc4)cc2[NH+](=O)c5ccc(cc5)Nc6ccccc6</chem>	1,48	430	2,1
4	Пигмент желтый прочный «23»	<chem>Clc1ccc(cc1)[N+]([O-])=Nc2cc(C(=O)c3ccc(cc3)Nc4ccccc4)cc2[NH+](=O)c5ccccc5</chem>	1,56	410	3,5

что реакции идут по схеме



для расчета k использовали уравнение третьего порядка

$$\frac{4\Delta D}{D_0 - \Delta D} + 2,3 \lg \frac{5(D_0 - \Delta D)}{5D_0 - \Delta D} = 8 \frac{(D_0)^2}{\epsilon^2 l^2} kt,$$

где D_0 — оптическая плотность эталонного раствора ДФПГ, $\Delta D = (D_0 - D_p)$; — разность оптических плотностей эталонного раствора и рабочего раствора ДФПГ, соответствующая моменту времени t . Результаты обработки экспериментальных данных по этому уравнению приведены на рис. 2, а величины констант скорости реакций — в таблице.

Далее была измерена скорость реакции в тройной системе, содержащей ДФПГ, ускоритель вулканизации каучуков ди-(2-бензтиазолил)ди-сульфид (альтакс) и пигмент желтый прочный «23». Оказалось, что в этой системе скорость реакции в 1,3 раза выше, чем скорость реакции альтакса с ДФПГ.

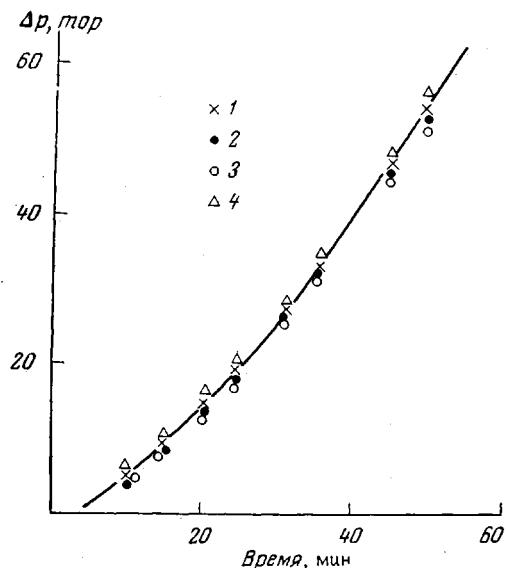


Рис. 3. Кинетика окисления ПП в присутствии изученных пигментов (по оси ординат — поглощение кислорода в системе); 1 — образец, не содержащий пигмента; 2—4 — образцы, содержащие пигменты 2—4 (из таблицы). Концентрация пигментов $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг ПП; 115° , $P_{O_2} = 200$ тор

Приведенные данные свидетельствуют о том, что исследованные пигменты могут оказывать влияние на процесс вулканизации, действуя подобно ускорителям вулканизации. Однако скорость описанной модельной реакции с радикалом для антиоксидантов значительно (на несколько порядков) выше наблюдаемой для пигментов. Поэтому не следует ожидать заметного влияния исследованных соединений на процессы термоокислительной деструкции полимеров.

Результаты измерения скорости инициированного перекисью дикумата окисления модельных смесей на основе полипропилена, содержащих изученные пигменты (рис. 3), подтверждают это предположение.

Научно-исследовательский
институт резиновых и латексных изделий

Поступила в редакцию
2 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Арзаманова, А. С. Пращикова, Е. Н. Гурьянова, А. Е. Гринберг, Высокомолек. соед., Б10, 347, 1968.