

Рис. 4. Термогравиметрические кривые исходных полимеров (4-7) и этих же полимеров, прогретых до 350° (4'-7')

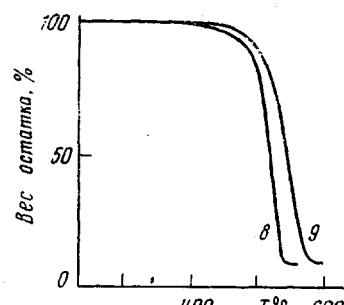


Рис. 5. Термогравиметрические кривые полимеров 8 и 9

Таким образом, нами было установлено, что термостойкость линейных полиперфтороксаалкилентриазинов прежде всего определяется количеством присутствующих в них дефектных звеньев и, по-видимому, мало зависит от строения элементарного звена. При оптимизации условий циклизации полимициламидинов ангидридами или галогенангидридами перфторкарбоновых кислот можно получить полиперфтороксаалкилентриазины, практически не уступающие по термостойкости соответствующим модельным перфтороксаалкилтриазинам.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

Поступила в редакцию
2 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Шелгаев, А. А. Ярош, Г. М. Толмачева, С. П. Круковский, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., Б21, № 11, 1979.
2. E. Dorfman, W. E. Emerson, C. T. Bean, L. K. R. Carr, Пат. США № 3489727, 1970.
3. А. Н. Праведников, И. Е. Карадаш, В. П. Базов, Н. В. Елисеева, В. А. Шарпакий, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 151, 1347, 1963.

УДК 541(64+127+515)

КИНЕТИКА ГИБЕЛИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В НАПРЯЖЕННОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Криворучко Г. С.

В исследованиях по механохимии и физическим основам прочности полимеров существенны не только процессы образования свободных радикалов под действием механических напряжений, но и последующие превращения их под влиянием поля напряжений. Обычно наблюдаемые в аморфнокристаллических полимерах кинетические зависимости [1, 2] отражают два конкурирующих процесса: как образование, так и гибель свободных радикалов под действием поля напряжений. Выделить только один процесс, т. е. собственно влияние поля напряжений на превращения свободных радикалов, можно, если радикалы в полимере создавать путем облучения предельно малыми дозами, а действующие напряжения задавать ниже порога образования «механорадикалов».

В данной работе изучено влияние поля напряжений на кинетику гибели концевых свободных радикалов $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ в аморфном

ПММА. Начальные напряжения σ_0 на образцах $0,5\text{--}3 \text{ кГ/мм}^2$, т. е. максимальное напряжение меньше 40% разрывного. Свободные радикалы в ПММА методом ЭПР не регистрировали вплоть до разрушения образца [3]. Характер нагружения — одноосное растяжение при постоянном усилии. Температура опытов $40\pm0,5^\circ$. Кинетику гибели свободных радикалов регистрировали только на участке стационарной ползучести. Это позволяло

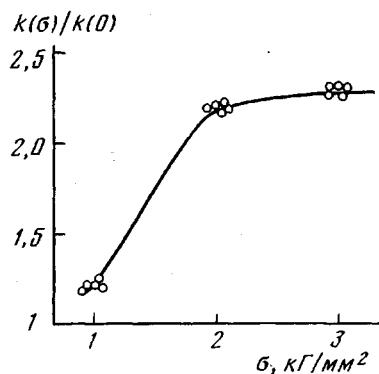
считать напряжения на образцах постоянными, так как на этом участке за время опыта удлинение составляло $\approx 0,1\%$. Из-за малости деформации измерение зависимости скорости ползучести от напряжения на этом участке ненадежно. Свободные радикалы создавали рентгеновским излучением. ПММА обладает плохой «памятью» об источнике инициирования свободных радикалов, потому что деструкция его макромолекулы сопровождается отрывом нескольких звеньев мономера на один образующийся свободный радикал [4, 5]. Следовательно, при радиолизе и механодеструкции стабилизируются одни и те же радикалы. Образцы ($40\times5\times1 \text{ мм}$) из технического непластифицированного ПММА облучали при 20° на воздухе рентгеновским излучением с энергией 40 кэВ. Для более равномерного распределения свободных радикалов по объему образец вращался в потоке излучения. Поглощенные дозы $0,05\text{--}1 \text{ Мрад}$, т. е. в сотни раз меньше влияющих на прочностные свойства ПММА ($\approx 10 \text{ Мрад}$, [6]). Спектрометр ЭПР 3-х сантиметрового диапазона. Чувствительность $\approx 10^{14} \text{ спинов}$ при отношении сигнал : шум = $-10:1$ по твердому дифенилпикрилгидразилу. На протяжении опыта форма и ширина линии спектра радикала не изменялись. Проводили только относительные измерения концентрации свободных радикалов. Вторичный эталон — монокристалл рубина. На каждом образце регистрировали гибель свободных радикалов без нагрузки (~ 3 часа), а после нагружения и выхода на стационарный участок ползучести ($\Delta t \sim 0,2$ часа) — под нагрузкой ($\sim 3,5$ часа). Экспериментальные данные спрямлялись в координатах A^{-1}, t , где A — нормированная на эталон амплитуда сигнала поглощения. Константы скорости рекомбинации свободных радикалов в виде $k(0)$, $k(\sigma)$ вычисляли по уравнению кинетики второго порядка для процесса без и под нагрузкой соответственно (δ — коэффициент пропорциональности между метрической и произвольной системой отсчета концентрации вторичного эталона). В исследованном интервале доз (концентраций) начальная доза не влияла на отношение $k(\sigma)/k(0)$. Зависимость отношения $k(\sigma)/k(0)$ от напряжения σ представлена на рис. 1.

Зависимость относительной константы скорости рекомбинации концентрации свободных радикалов от приложенного напряжения

фотографированный ПММА облучали при 20° на воздухе рентгеновским излучением с энергией 40 кэВ. Для более равномерного распределения свободных радикалов по объему образец вращался в потоке излучения. Поглощенные дозы $0,05\text{--}1 \text{ Мрад}$, т. е. в сотни раз меньше влияющих на прочностные свойства ПММА ($\approx 10 \text{ Мрад}$, [6]). Спектрометр ЭПР 3-х сантиметрового диапазона. Чувствительность $\approx 10^{14} \text{ спинов}$ при отношении сигнал : шум = $-10:1$ по твердому дифенилпикрилгидразилу. На протяжении опыта форма и ширина линии спектра радикала не изменялись. Проводили только относительные измерения концентрации свободных радикалов. Вторичный эталон — монокристалл рубина. На каждом образце регистрировали гибель свободных радикалов без нагрузки (~ 3 часа), а после нагружения и выхода на стационарный участок ползучести ($\Delta t \sim 0,2$ часа) — под нагрузкой ($\sim 3,5$ часа). Экспериментальные данные спрямлялись в координатах A^{-1}, t , где A — нормированная на эталон амплитуда сигнала поглощения. Константы скорости рекомбинации свободных радикалов в виде $k(0)$, $k(\sigma)$ вычисляли по уравнению кинетики второго порядка для процесса без и под нагрузкой соответственно (δ — коэффициент пропорциональности между метрической и произвольной системой отсчета концентрации вторичного эталона). В исследованном интервале доз (концентраций) начальная доза не влияла на отношение $k(\sigma)/k(0)$. Зависимость отношения $k(\sigma)/k(0)$ от напряжения σ представлена на рис. 1.

Основные результаты эксперимента следующие: при развитии в образце основной доли деформации, т. е. на начальном нестационарном участке ползучести, концентрация свободных радикалов в нем сохраняется; скорость процесса зависит от уровня приложенного напряжения. В исследованном интервале напряжений константа скорости рекомбинации возрастала в 2,4 раза.

Наблюдаемое может быть объяснено микроблочной структурой [7] аморфных полимеров. Свободные радикалы не рекомбинируют при развитии в образце основной доли деформации, так как деформирование образца на этой стадии происходит в основном за счет межблочных проходных цепей. Радикалы, стабилизировавшиеся на этих цепях, успевают рекомбинировать на протяжении первого этапа эксперимента, когда фактически происходит длительный отжиг образца. Увеличение скорости рекомбина-



ции на стационарном участке происходит из-за передачи энергии поля напряжений на внутримолекулярные степени свободы молекул микробло-ка. Один из возможных механизмов — «атака» микроблока напряженными проходными цепями. Аналогичные процессы наблюдаются в аморфно-кристаллических полимерах [1].

Физико-механический институт
АН УССР

Поступила в редакцию
8 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

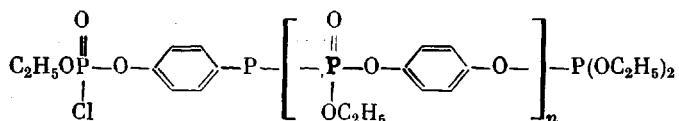
1. J. Becht, J. Polymer Sci., C, 32, 319, 1971.
2. В. П. Кирюхин, Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., A18, 1465, 1976.
3. В. Р. Регель, А. И. Слуцкий, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 220.
4. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1974, стр. 297.
5. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радиг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
6. А. Н. Неверов, В сб. Радиационная химия полимеров, под ред. В. Л. Карпова, «Наука», 1966, стр. 363.
7. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976, стр. 205.

УДК 541.64:547(241+567)

ОЛИГОФОСФАТЫ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛХЛОРФОСФИТА И n-ХИНОНА

*Газизов Т. Х., Гороховская И. В., Кибардин А. М.,
Пудовик А. Н.*

Известно, что реакции диалкилхлорфосфатов с алифатическими альдегидами протекают с образованием олигофосфонатов [1], а в результате взаимодействия диэтилхлорфосфита с n-хиноном получен олигофосфат [2] следующего строения:



Представляло интерес расширить ассортимент олигофосфатов, изучить механизм их образования и выяснить возможность управления их молекулярным весом.

Образование олигофосфата в реакции диэтилхлорфосфита с n-хиноном, по-видимому, определяется следующими причинами. Первая фаза этой реакции, приводящая к образованию биполярного иона В, протекает довольно трудно. Но этот промежуточный продукт легко взаимодействует со следующей молекулой хлорфосфата и через промежуточный продукт Г приводит к новому, более активному в отношении к n-хинону фосфиту Д. Примеры быстрого протекания превращений типа В → Г → Д в литературе уже обсуждали [3].

Далее фосфит Д, являясь более активным по сравнению с исходным хлорфосфитом, взаимодействует с n-хиноном и через биполярный ион, который далее реагируя с исходным хлорфосфитом приводит к образованию нового фосфита с большей молекулярной массой. Реакция продолжается по ступенчатой схеме до полного исчезновения исходных соединений.

