

в состав макромолекулы, проявляют сильное защитное действие при радиационной деструкции ПММА [9]. ТТА не входит в полимерную цепь, не проявляет он и свойства антирадов. На термическую деструкцию облученного полиметилметакрилата ТТА оказывает максимальное стабилизирующее действие. Это, очевидно, объясняется тем, что ТТА не претерпевает превращений при γ -облучении полимера. Радиационное повреждение в системе остается таким же, каким оно было до введения этой добавки. ТСТ, проявляющий наибольший защитный эффект при радиационной деструкции ПММА (число разрывов в молекуле после γ -облучения дозой 3,0 Мрад полимера, полученного в его присутствии, минимальное — 1,5, в то время как для ТТГ и S₈ оно составляет 3,0 и 2,1 соответственно, а для нестабилизированного образца — 10,7), оказывает наименьшее стабилизирующее действие при термической деструкции, поскольку он претерпел наибольшее радиолитическое расщепление при γ -облучении полимера.

S₈ и ТТГ, образовавшие сополимеры с ММА, проявляют ингибирующие свойства как при радиационной, так и при термической деструкции облученного ПММА.

Таким образом, термостабильность ПММА, полученного в присутствии различных серосодержащих соединений и подвергнутого γ -облучению, определяется степенью участия добавки в образовании макромолекул, радиационными превращениями добавки и полимера, дозой облучения и непосредственно термостабилизирующими свойствами соединения.

Институт химии Башкирского филиала Академии наук СССР

Поступила в редакцию
24 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Гладкова, Е. С. Егорова, В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, Л. В. Митрофанова, Н. А. Словохотова, Э. Э. Финкель, С. М. Чернцов, Пласт. массы, 1965, № 9, 8.
2. В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, Л. В. Митрофанова, Э. Э. Финкель, Труды II Все-союзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 547.
3. Р. Болт, Дж. Кэррол, Действие радиации на органические материалы, Атомиздат, 1965, стр. 327.
4. А. Ю. Александров, С. М. Берлянт, В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, О. Ю. Охлобыстин, Э. Э. Финкель, В. С. Шпинель, Высокомолек. соед., 6, 2105, 1964.
5. А. Ю. Александров, Р. П. Брагинский, Э. Э. Финкель, С. С. Лещенко, В. И. Гольданский, Л. А. Корытко, Химия высоких энергий, 2, 331, 1968.
6. С. М. Берлянт, В. Л. Карпов, Э. Э. Финкель, Высокомолек. соед., A10, 1899, 1968.
7. Г. В. Леплянин, В. Н. Салимгареева, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., A18, 2199, 1976.
8. M. Millard, L. J. Pasdernik, W. F. Haddon, R. E. Lundin, J. Organomet. Chem., 52, 283, 1973.
9. В. Н. Салимгареева, Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., A19, 2524, 1977.
10. A. V. Tobolsky, B. Baysal, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1757, 1953.
11. Г. В. Леплянин, Г. П. Гладышев, Изв. АН КазССР, серия химич., 1968, № 4, 82.

УДК 541(64+24):547.1'128

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВ

Чистов С.Ф., Шуралева З.В., Скороходов И.И.

В последнее время внимание исследователей стало привлекать процесс кристаллизации полидиметилсилоxсанов (ПДМС). В работе [1] рентгенографически и методом дифференциальной калориметрии подробно изучена кинетика кристаллизации высокомолекулярных ПДМС, а в работе [2] методами дифференциальной калориметрии и оптической микроскопии

была исследована зависимость времени половинной кристаллизации $\tau_{0,5}$ от молекулярной массы ПДМС в интервале молекулярных масс 10^3 — 10^5 , при чем в области $M=6000$ был обнаружен минимум скорости кристаллизации, который авторы связывают с изменением типа кристаллов ПДМС: при $M<6000$ образуются кристаллы с вытянутыми цепями, при $M>6000$ — складчатые кристаллы.

В данной работе сделана попытка проследить за влиянием ММР на температуру плавления и равновесную степень кристалличности ПДМС.

В качестве объектов использовали линейные (по данным реакционной хроматографии) ПДМС I—X, молекулярные характеристики которых приведены в таблице, а также смеси, составленные из образцов I и VII, II и VIII, VI и VIII. Среднечис-

Молекулярные характеристики ПДМС

Образец	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Образец	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
I	—	0,67	VI	6,90	4,40
II	—	1,49	VII	16,90	7,10
III	—	1,73	VIII	51,10	11,00
IV	3,50	1,78	IX	81,60	46,00
V	3,25	2,45	X	206,00	100,00

ленную молекулярную массу образцов I—X определяли крио- и эбулиоскопически, средневесовую — по характеристической вязкости $[\eta]$ в толуоле при 25° с использованием соотношений [3]

$$[\eta] = 4,97 \cdot 10^{-4} M_v^{0,5} + 3,28 \cdot 10^{-6} \bar{M}_v \quad \text{при } \bar{M}_v \leq 10000$$

$$[\eta] = 2,15 \cdot 10^{-4} M_v^{0,65} \quad \text{при } \bar{M}_v > 10000; \quad \bar{M}_w = 1,088 \bar{M}_v$$

Для смешанных образцов \bar{M}_n и \bar{M}_w рассчитывали по составу.

Исследование проводили методом дифференциальной калориметрии, подробно описанным в работе [4]. Здесь отметим лишь, что образцы заливали в цилиндрическую кювету диаметром 4 мм, температуру измеряли в центре эталонной (пустой) кюветы, температура поверхности которой отличалась от температуры поверхности рабочей кюветы не более чем на 1°. Точность регистрации температуры составляла 1°, воспроизводимость при повторных экспериментах — 1—2°, погрешность при определении тепловых эффектов — ~0,05 кал [4].

Опыты проводили по следующей схеме: вначале образцы охлаждали со скоростью 3—5 град/мин от комнатной температуры до -110°, затем с той же скоростью нагревали до -70° и вновь охлаждали до -180°. После этого при нагревании со скоростью 2 град/мин записывали термограмму, по которой определяли температуру плавления как температуру высокотемпературного максимума эндотермического эффекта плавления и количество тепла, идущего на плавление, по полной площади двухстадийного эндотермического эффекта плавления.

Признаков кристаллизации образца I обнаружено не было. Результаты исследования $T_{\text{пл}}$ остальных образцов представлены на рис. 1. Видно, что для образцов II—X зависимость $1/T_{\text{пл}}$ от $1/\bar{M}_n$ можно аппроксимировать двумя прямыми, пересекающимися при $\bar{M}_n = 2000$. Этот результат согласуется с выводами Флори о зависимости $1/T_{\text{пл}}$ от $1/\bar{M}_n$ при наличии статистически распределенных по длине цепи не входящих в кристаллиты звеньев [5] и подтверждает вывод авторов работы [2] об изменении типа кристаллов ПДМС по мере увеличения ММ. Некоторое расхождение относительно области существования кристаллов с вытянутыми цепями, возможно, связано с различными методами идентификации образцов, не описанными в работе [2].

Данные по $T_{\text{пл}}$ смесей образцов VI и VIII укладываются на высокомолекулярную ветвь представленной зависимости, данные же для смесей, один из компонентов которых (I или II) не образует складчатых кристаллов вплоть до весьма высокого содержания некристаллизующегося в склад-

чатой модификации компонента (\sim до 0,8 вес. доли), ложатся на прямую, параллельную высокомолекулярной ветви упомянутой зависимости, но проходящую несколько ниже.

По наклону зависимости $1/T_{\text{пл}}$ от $1/\bar{M}_n$ в области существования складчатых кристаллов для образцов, не содержащих низкомолекулярных фракций, в соответствии с работой [5] можно определить теплоту плавления ΔH , приходящуюся на 1 моль закристаллизованных звеньев, из уравнения

$$1/T_{\text{пл}} - 1/T_{\text{пл}}^{\circ} = \frac{2R}{\bar{P}_n \Delta H},$$

где $T_{\text{пл}}^{\circ}$ — равновесная температура плавления бесконечно большого бездефектного кристалла, \bar{P}_n — среднечисленная степень полимеризации.

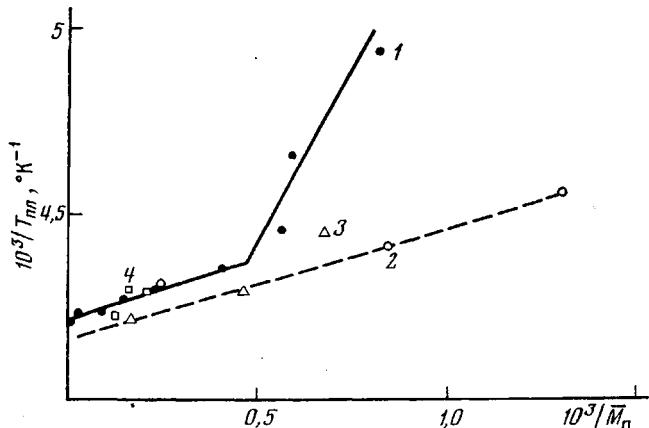


Рис. 1. Зависимость температуры плавления образцов ПДМС II-X (1) и смесей образцов I+VII (2), II+VIII (3), VI+VIII (4) от \bar{M}_n

Величина ΔH , оцененная описанным способом, составила 805 ± 55 кал/осново-моль или $11 \pm 0,7$ кал/г полностью закристаллизованного полимера (доверительный интервал указан для вероятности 0,95). Это значение несколько ниже полученного в работе [1] в результате анализа кинетики кристаллизации (~ 15 кал/см³). Полученное нами значение $T_{\text{пл}}^{\circ} = 238^{\circ}$ К.

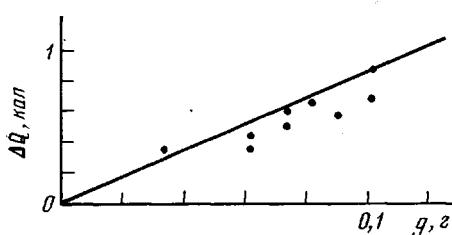


Рис. 2. Зависимость количества тепла, пошедшего на плавление образца X, от величины его навески g

ходящей через начало координат. Поэтому можно предположить, что разброс экспериментальных данных вызван различием в степени кристалличности образцов χ . Поскольку при описанной выше предварительной термообработке образцов температурный интервал максимума скорости кристаллизации (-80 — -110° [1]) был пройден трижды (время нахождения образца в этом интервале составляло не менее 18 мин.) в образцах, то, судя по данным работ [1, 2], должна была быть достигнута близкая к равновесной степень кристалличности. На этом основании мы предположили,

что угловой коэффициент прямой, проходящей через начало координат на рис. 2 и аппроксимирующую (с учетом инструментальной погрешности) верхнюю границу поля рассеяния экспериментальных данных, соответствует тепловому эффекту плавления образца, имеющего равновесную степень кристалличности. Аналогично обстояло дело и для других изученных образцов. Полученные таким образом величины тепловых эффектов в зависимости от \bar{M}_w и состава смесей приведены на рис. 3.

Из рис. 3, а видно, что зависимость $\Delta q (\bar{M}_w)$ для ПДМС, кристаллизующихся в складчатой модификации, и их смесей имеет пологий максимум в области $\bar{M}_w \approx 10000$, наличие которого нельзя объяснить кинетическими причинами, скорость кристаллизации ПДМС возрастает при увеличении

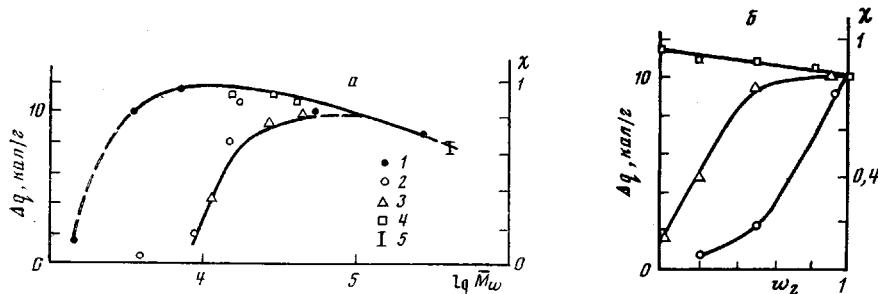


Рис. 3. Зависимость теплового эффекта плавления Δq и степени кристалличности χ от $\lg \bar{M}_w$ (а) и концентрации w_2 второго компонента в смесях (б)

1 — образцы II—X, 2 — смеси I+VII, 3 — II+VIII,
4 — VI+VIII, 5 — данные работы [1]

MM в области $MM \geq 10000$ [1, 2]. Поэтому можно предположить, что экстремальный характер зависимости $\Delta q(\bar{M}_w)$ связан с экстремальным характером зависимости $\chi(\bar{M}_w)$: при увеличении \bar{M}_w значение χ вначале возрастает за счет уменьшения содержания в полимере коротких, не входящих в складчатый кристалл молекул, а затем убывает за счет затруднений, возникающих при кристаллизации длинных молекул, проходящих через несколько зародышей.

Следует отметить, что значения χ , полученные с использованием определенной в данной работе величины ΔH , заметно превышают полученные в результате рентгенографического исследования [1], хотя сами значения тепловых эффектов плавления согласуются с полученными в работе [1] (рис. 3, а). Однако отсутствие эффектов расстекловывания на термограммах закристаллизованных ПДМС в данной работе и в работе [4], а в ряде случаев отсутствие аналогичного эффекта на термомеханических кривых* образцов, термообработанных по описанному выше режиму, позволяют с учетом точности соответствующих экспериментов отдать предпочтение более высоким значениям χ , полученным в данной работе.

На рис. 3, б приведены концентрационные зависимости Δq изученных смесей ПДМС. Видно, что для смесей, содержащих только кристаллизующиеся в складчатой модификации компоненты, эта зависимость слаба и линейна. В том случае, если один компонент смеси содержит только некристаллизующиеся фракции, как это имеет место в смеси I+VII, его добавление подавляет кристаллизацию второго компонента (кривая 2). Если же один из компонентов смеси содержит наряду с некристаллизующимися и кристаллизующимися в складчатой модификации фракции (смесь II+VIII), то добавки высокомолекулярного компонента играют роль затравок, вызывающих кристаллизацию складчатых кристаллов (кривая 3 на рис. 3, б и рис. 1). Эти результаты находятся в соответствии с данными работы [1].

* Нагрузка на индентор при термомеханическом анализе составляла $4,5 \text{ кГ/см}^2$.

Подводя итоги, можно сказать, что расширение ММР при постоянном значении \bar{M}_w отразится на температуре плавления и степени кристалличности ПДМС лишь в том случае, если оно происходит за счет добавок низкомолекулярных, некристаллизующихся в складчатой модификации фракций. При этом происходит незначительное (на 4–6°, но не более чем на 8°) понижение $T_{\text{пл}}$ и существенное уменьшение χ . С увеличением \bar{M}_w описанные эффекты уменьшаются и практически исчезают при $\bar{M}_w \approx 30\,000$.

Поступила в редакцию
3 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. K. A. Andrianov, G. L. Slonimsky, A. A. Zhdanov, Y. Yu. Levin, Yu. K. Godovsky, V. A. Mockalenko, J. Polymer Sci., 10, A-1, 1, 1972.
2. В. Ю. Левин, К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, Е. А. Любавская, Высокомолек. соед., Б17, 244, 1975.
3. T. Kataoka, S. Ueda, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3071, 1967.
4. И. И. Скороходов, С. Ф. Чистов, З. В. Шуралева, Поведение жидкостей марок ПМС при низких температурах, Деп. НИИТЭХим, Черкассы, № 909/76, 1978.
5. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1965, стр. 43,

УДК 541(64+14):532.77

ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОЛЕЙ БИСДИАЗОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Фомин Г. В., Шабарчина М. М., Александри Р. З.,
Мордвинцев П. И., Тугов И. И., Лиогонъкий Б. И.*

Известно [1, 2], что бисдиазосоединения (БДС) в водных растворах, содержащих ионы одновалентной меди в качестве восстановителя, разлагаются с отщеплением молекулярного азота и образованием арильных радикалов, последовательная рекомбинация которых приводит к образованию полиариленов.

В настоящей работе для инициирования полимеризации БДС мы использовали реакции их фотовосстановления. Фотополимеризация БДС представляет интерес в связи с возможностью создания светочувствительных композиций на их основе. Кроме того, полимеры, образующиеся в фотопреакции, не содержат ионы Cu^{2+} , присутствующие в качестве неотделяющейся примеси при синтезе по методу [1]. Диазосоединения при освещении их в водных растворах распадаются по гетеролитическому механизму, давая продукты замещения (фенолы и др.) [3]. Поэтому освещение БДС в водных растворах не должно приводить к образованию полимеров. Фотохимическую полимеризацию БДС можно осуществить, инициируя их фоторазложение по радикальному механизму. Возможны два способа такого инициирования. Первый будет заключаться во введении в раствор доноров электрона, способных восстанавливать БДС в фотохимической (но не темновой) реакции. Второй предполагает химическую сенсибилизацию разложения БДС с образованием донора электрона (восстановленного сенсибилизатора) в фотохимической реакции с последующим темновым переносом электрона от него на БДС. В настоящей работе мы исследовали сенсибилизированную полимеризацию БДС, а также их фотополимеризацию в присутствии некоторых анионов. Были исследованы следующие бисдиазосоединения: хлорид и борфторид бисдиазония-4,4'-дифенила (I); хлориды бисдиазония-4,4'-дифенил-2,2'-дисульфокислоты (II) и -3,3'-дикарбоновой кислоты (III); хлориды бисдиазония 4,4'-дифенилового эфира (IV) и 4,4'-дитиодифенила (V). В качестве сенсибилизаторов