

различных гомологических рядов ОЭА. Можно видеть, что для системы СКИ — *n*-метилен- $\alpha,\omega$ -диметакрилат фигуративная точка достигает критической области при  $n \geq 10$ , тогда как для системы СКН-40 — *n*-метилен- $\alpha,\omega$ -диметакрилат по мере увеличения *n* различие между  $\delta_1$  и  $\delta_{1,c}$  возрастает. Аналогичные изменения  $\delta_1$  и  $\delta_{1,c}$  наблюдаются и в системах СКИ — *n*-оксиэтилен- $\alpha,\omega$ -диметакрилат и СКН-40 — *n*-оксиэтилен- $\alpha,\omega$ -диметакрилат. Интересно отметить, что в последней системе с увеличением степени полимеризации олигомера фигуративная точка покидает область критических значений  $\delta$ , что соответствует увеличению протяженности зоны двухфазного состояния системы.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию  
12 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

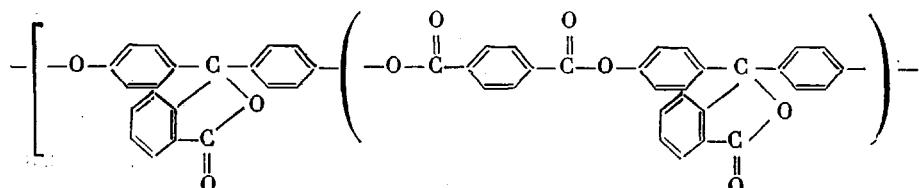
1. А. А. Берлин, С. М. Межиковский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 21, 531, 1976.
2. Т. Д. Мальчевская, С. Н. Аркина, А. С. Кузьминский, А. А. Берлин, М. Ф. Бухина, Н. М. Гальперина, Высокомолек. соед., А18, 390, 1976.
3. Ю. К. Овчинников, С. Н. Аркина, Т. Д. Мальчевская, Т. С. Маркова, А. А. Берлин, Н. Ф. Бакеев, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., А17, 613, 1975.
4. С. Н. Аркина, М. Ф. Бухина, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., А16, 2695, 1974.
5. А. Е. Чалых, Н. Н. Авдеев, С. М. Межиковский, Докл. АН СССР, 238, 893, 1978.
6. С. М. Межиковский, Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1977, стр. 362.
7. А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., А17, 2603, 1975.
8. В. Н. Кулезнев, В сб. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 10.
9. R. L. Scott, J. Polymer Sci., 9, 423, 1952.
10. Van-Krevelen, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 133.
11. R. Casper, L. Morbitzer, Angew. Makromolek. Chem., 58, 1, 1977.

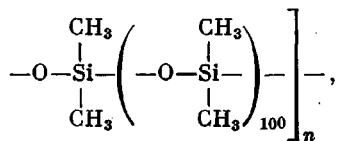
УДК 541(64+14):535

#### ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-(АРИЛАТИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО) БЛОК- СОПОЛИМЕРА И ВЛИЯНИЕ НА НИХ АТМОСФЕРЫ И СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА СВЕТА

Рафикова А. С., Никитин Л. Н., Сайд-Галиев Э. Е.

В работе [1] впервые были определены качественный состав и квантовые выходы летучих продуктов фотодеструкции поли-(арилатдиметилсилоксанового) блок-сополимера, полученного методом гетерофункциональной поликонденсации и имеющего строение





и соотношение арилатных и диметилсилоксановых звеньев в блоке 10 : 100 («Силар 10 : 100»).

В настоящем сообщении приведены результаты исследования при помощи ИК-спектроскопии фотохимических превращений в «Силаре 10 : 100». Получены данные о влиянии состава атмосферы и участков спектра на характер и глубину деструктивных процессов.

Характеристическая вязкость исходного образца в хлороформе при 25°  $[\eta]_{\text{CHCl}_3}=0,5 \text{ дL/g}$ . Раствор полимера в хлороформе наносили на

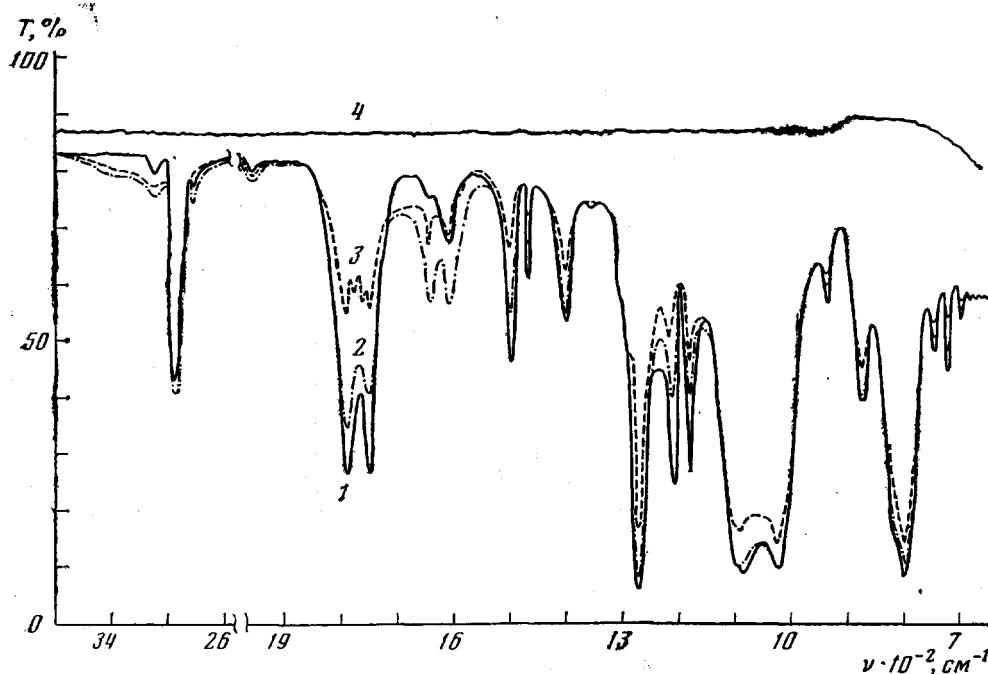


Рис. 1. ИК-спектры исходного блок-сополимера «Силар 10 : 100» (1) и после облучения УФ-светом в течение 15 час в вакууме (2) и на воздухе (3); 4 — спектр призмы из NaCl

Лампа ДРТ-220  $(\text{ОЭ})_{\text{зен}}=1,33 \cdot 10^{16} \text{ квант. см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}, 60^\circ$ .  $(\text{ОЭ})_{\text{зен}}$  — относительная эффективность — величина, эквивалентная квантовому выходу при пересчете энергии лампы на волну с длиной 366 нм. Интенсивность облучения измерялась железооксалатным актинометром

призмы из NaCl, затем высушивали. Призмы со слоем полимера подвергали облучению в вакууме и на воздухе.

На рис. 1 приведен ИК-спектр блок-сополимера. Отнесение полос, выполненное по литературным данным и сопоставлению спектров составляющих его блоков, дано в таблице.

Как видно из рис. 1 (спектр 2), при облучении в вакууме полихроматическим светом  $\lambda \geq 248 \text{ нм}$  все основные полосы претерпевают изменения. Наиболее значительно уменьшается интенсивность полос  $\nu_{1780}$  и  $\nu_{1750}$  на 22 и 33% соответственно (рис. 2, кривые 1).

Полоса  $\nu_{1500}$  уменьшается по интенсивности на ~32% (рис. 3, кривая 1). Значительное уменьшение поглощения наблюдается для полос, лежащих в области скелетных колебаний бензольного кольца (падение интенсивно-

сти полос в спектре за счет уменьшения толщины пленки путем сублимации фрагментов деструктированного поверхностного слоя кажется маловероятным, так как, во-первых, спектр убывает неравномерно, во-вторых, температура деструкции не превышала 60°; в летучих продуктах методом ГЖХ не удалось обнаружить бензол).

В то же время, интенсивность полос  $\nu_{1270}$ ,  $\nu_{800}$ ,  $\nu_{1080}$ ,  $\nu_{1020}$ , относящихся к структурам силоксанового блока, уменьшается незначительно. Дублетная полоса  $\nu_{1080}$ ,  $\nu_{1020}$  изменяет лишь форму контура. В процессе экспозиции в спектре появляются новые полосы  $\nu_{3200-3700}$  и  $\nu_{1645}$ .

По этим данным и с учетом данных таблицы можно сделать вывод о том, что при поглощении силаром УФ-света в вакууме основной вклад в

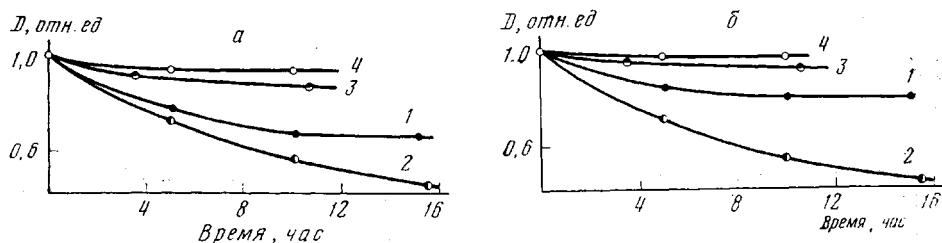


Рис. 2. Изменение оптической плотности полос поглощения  $\nu_{1750}$  (а) и  $\nu_{1780}$  (б) при облучении светом с длиной волны  $\lambda \geq 248 \text{ см}^{-1}$  в вакууме (1) и на воздухе (2) и светом  $\lambda \geq 300 \text{ нм}$  в вакууме (3) и на воздухе (4) в зависимости от времени облучения

фотодеструкцию силара вносит полиарилатный блок. Наиболее лабильными звеньями блок-сополимера являются сложноэфирный фрагмент главной цепи и боковой фталидный цикл. При этом сложноэфирная связь участвует в двух параллельных реакциях — диссоциации с отщеплением окислов углерода [1] и фотоперегруппировке Фриса с образованием *o*-оксикиетоновых структур.

Ароматические кольца претерпевают значительные изменения: уменьшается концентрация исходной формы ароматических фрагментов, что может быть связано с перераспределением заряда, изменением конформации, изменением положения замещения и вида заместителей в кольце, например, вследствие спшивания цепей по ароматическим ядрам (отмечено образование гель-фракции в процессе облучения).

Структура полидиметилсилоксанового блока по спектральным данным почти не меняется. По изменению полосы  $\nu_{800}$  можно отметить лишь некоторую тенденцию к разрыву связей Si—CH<sub>3</sub> (полоса  $\nu_{1270}$  в данном случае менее информативна, так как перекрывается с полосой поглощения бензольного кольца). Поскольку в летучих продуктах фотодеструкции был обнаружен метан [1], такая реакция все-таки имеет место.

Так же, по-видимому, незначителен или вообще отсутствует вклад в суммарный процесс деструкции диссоциации связей Si—O.

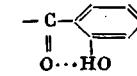
На рис. 1 показано предельное падение интенсивности полос поглощения; при дальнейшем облучении изменений практически не происходило.

Подобное явление, как мы полагаем, можно объяснить самостабилизацией блок-сополимера за счет действия вновь образующейся *o*-оксикиетонной структуры.

Для изучения влияния на светостойкость силара состава атмосферы образцы полимера экспонировали в течение того же времени на воздухе.

Из анализа спектров (рис. 1, кривые 1—3) следует, что в присутствии кислорода скорость и глубина распада силара значительно возрастают. Так концентрация сложноэфирной связи за время эксперимента убывает по сравнению с вакуумом (рис. 2, а, кривые 1, 2) в 1,6 раза, фталидного

**Основные полосы поглощения и их отнесение в спектре блок-сополимера «Силар 10 : 100»**

$\nu, \text{см}^{-1}$	Тип связи	Литература	Частота полосы поглощения, $\text{см}^{-1}$	Тип связи	Литература
3100	$\nu \text{C}-\text{H}$ аром.	[2]	1510	Область скел. колебаний Ar	[2]
2980	$\nu \text{C}-\text{H}_{\text{ac}}$ алиф.	[2]	1415	То же	[5]
2920	$\nu \text{C}-\text{H}_{\text{симм}}$ алиф.	[2]	1270	$\delta \text{Si}-\text{CH}_3 +$ полоса Ar	[4, 5]
2350	$\text{CO}_2$ атм.	[2]	1210, 1175	Полосы Ar	[5]
1960	Обертон аром. полосы		1080, 1020	$\nu \text{Si}-\text{O} +$ полосы Ar	[2, 4, 5]
1780	$\nu \text{CO}$ фталидного цикла	[3]	940	$\delta \text{C}-\text{H}$ аром. внеплоск.	[5]
1750	$\nu \text{CO}$ сл. эф. связи		870	Полоса Ar	[5]
1615	Область скел. колебаний Ar	[2]	800	$\nu \text{Si}-\text{CH}_3$	[2, 4, 5]
3200–3700	$\nu \text{O}-\text{H}$ в хелатном цикле с H-связью	[5–7]	1645	Полоса, относящаяся к структуре 	[6, 8]

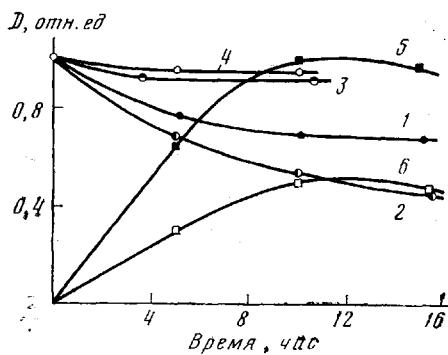


Рис. 3. Изменение оптической плотности полос  $v_{1500} \text{ см}^{-1}$  при облучении светом с длиной волны  $\lambda \geq 248 \text{ нм}$  в вакууме (1) и на воздухе (2) и светом  $\lambda \geq 300 \text{ нм}$  в вакууме (3) и на воздухе (4), а также полос  $v_{1645} \text{ см}^{-1}$  в вакууме (5) и на воздухе (6). (Для кривых 5 и 6  $D=1$  соответствует предельному поглощению на частоте  $v_{1645} \text{ см}^{-1}$  при облучении в вакууме,  $\lambda > 248 \text{ нм}$ )

ре полимера, при этом скорость и глубина деструкции слабо зависят от состава атмосферы (рис. 2, 3, кривые 3, 4). Таким образом, как в вакууме, так и на воздухе, блок-сополимер «Силар 10 : 100» распадается в основном за счет фотодеструкции полиарилатного блока на воздухе подвергается фотоокислению, однако, глубина изменения его структуры мала по сравнению с полиарилатным блоком. В обычных условиях ( $\lambda > 300 \text{ нм}$ ) скорость фотодеструкции Силара резко понижается, что можно объяснить меньшим поглощением полимерной пленкой света данной спектральной области, а также отсутствием в спектре жесткого ультрафиолета.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Е. Сайд-Галиев, Л. Н. Никитин, А. С. Рафикова, Высокомолек. соед., **B21**, 698, 1979.
2. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
3. С. Н. Салазкин, Кандидатская диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965.
4. Delman A., Landy M., Simms B., J. Polymer Sci., **7**, A-1, 3375, 1969.
5. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976.
6. Maerov S. B., J. Polymer Sci., **2**, A-3, 487, 1965.
7. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ, под ред. В. М. Чулановского, «Химия», 1969, стр. 247.
8. Э. Е. Сайд-Галиев, Кандидатская диссертация, ИНЭОС АН СССР, 1974.