

тадиена в октане и додекане [4]. Из этого результата следует, что, как мы и предполагали, энергия взаимодействия между полибутадиеновыми цепями существенно не изменяется при введении в олигомер концевых групп OH.

Из угла наклона прямой 1, рис. 3 имеем: $18,46 = \Delta H_{\text{ОН}-\text{o}} \cdot (0,85 \pm 0,07)$. Отсюда $\Delta H_{\text{ОН}-\text{o}} = 21,7 \pm 1,8$ кДж/моль. По углу наклона прямой 2 находим, что $\Delta H_{\text{ОН}-\text{o}} - \Delta H_{\text{ОН}-\pi} = 10,6$ кДж/моль и $\Delta H_{\text{ОН}-\pi} = 11,1 \pm 2,6$ кДж/моль.

Полученное значение $\Delta H_{\text{ОН}-\text{o}}$ лежит в пределах 20,9–25,1 кДж/моль, соответствующих энергии разрыва водородной связи в алифатических спиртах, а $\Delta H_{\text{ОН}-\pi}$ находится в пределах 6,3–12,6 кДж/моль для низкомолекулярных соединений [5] и совпадает с $\Delta H_{\text{ОН}-\pi}$ в ГОБД, найденным нами методом ИК-спектроскопии по температурной зависимости константы равновесия реакции диссоциации групп OH: $[\text{OH}]_2 \rightleftharpoons 2[\text{OH} \dots \pi]$ [3].

Таким образом, проведенное исследование показало, что OH-группы в ГОБД в исследованном интервале молекулярных масс по типу и энергии взаимодействий практически не отличаются от OH-групп в низкомолекулярных соединениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атосян Е. Г., Батурина С. М., Лодыгина В. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 7.
2. Галюк О. С., Каракина И. А., Батурина С. М., Кукушкин В. И. Ж. физ. химии, 1972, т. 46, № 5, с. 1342.
3. Атосян Е. Г., Батурина С. М., Лодыгина В. П., Федотова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 131.
4. Phnong-Nguyen H., Delmas G. Macromolecules, 1979, v. 12, № 4, p. 740.
5. Murakami S., Fujishiro R. Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, v. 40, № 8, p. 1784.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8.XII.1980

УДК 541(64+15+127)

О ВЛИЯНИИ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ТВЕРДОФАЗНОЙ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛАКРИЛАТА

Ким И. П., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М.

Образование полимера в идеальных участках кристаллической решетки метилакрилата (МА) маловероятно, поскольку даже для образования димера необходимо смещение мономерных молекул на 0,217 нм [1]. Ранее было показано, что в поликристаллических образцах МА удается наблюдать полимеризацию в температурной области вблизи плавления и в момент плавления мономера [2]. По-видимому, образование полимера происходит в дефектных областях кристалла и на поверхности раздела мозаичных блоков. Увеличение доли таких областей, «удобных» для полимеризации, в исходном образце должно привести к интенсификации процесса полимеризации. Экспериментальная проверка этого предположения и явилась целью настоящей работы.

Методика подготовки образцов, калориметрического анализа и регистрации кинетики постполимеризации была описана ранее [2]. Образцы облучали γ -квантами ^{60}Co при 77 К дозой 4,3 кДж/кг и размораживали в калориметре, измеряя скорость постполимеризации по кинетике связанным с ней тепловыделения. Суммарный выход полимера после размораживания образцов определяли гравиметрически. ММ полимера рассчитывали по формуле $[\eta] = 0,8 \cdot 10^4$ (моль/л) 0,72 после измерения вязкости его раствора в метилэтилкетоне при 294 К [3].

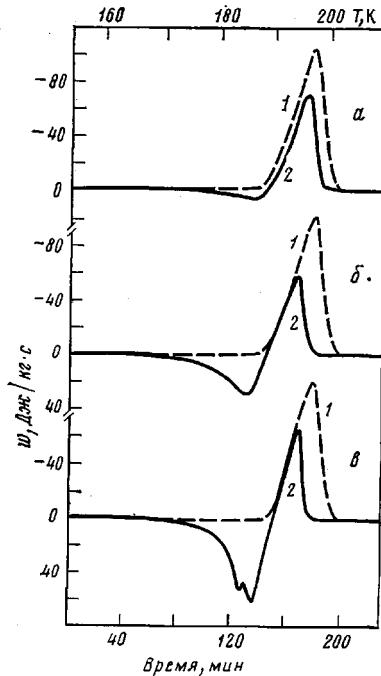


Рис. 1

Рис. 1. Калориметрические кривые размораживания поликристаллического МА до облучения (1) и после γ -облучения дозой 4,3 кДж/кг (2) со значением параметра A 7 (а), 13 (б), 33% (в)

Рис. 2. Зависимость общего выхода ПМА (1) и выхода ПМА в момент плавления (2) от параметра A (доза 4,3 кДж/кг)

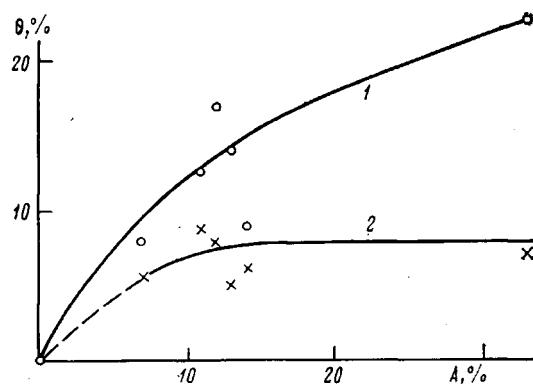


Рис. 2

Все эксперименты были проведены с поликристаллическими образцами МА. Однако размеры кристаллов и их дефектность существенным образом определяются методикой их приготовления. Крупнокристаллический МА получали медленным охлаждением образца, так что область кристаллизации жидкого мономера проходила со скоростью $\sim 0,03$ град/с. С целью получения более мелкокристаллических образцов МА был использован следующий прием: при быстром охлаждении МА до 77 К со скоростью 2–3 град/с образуется смесь стеклообразной и кристаллической фазы [2]; при равномерном разогревании такого образца в температурном интервале 115–125 К стеклообразная часть мономера переходит в переохлажденную жидкость, которая при ~ 140 К закристаллизовывается. Ту часть, которую перевели из стеклообразной фазы в кристаллическую, мы обозначали A . Быстрый процесс формирования кристаллической фазы из переохлажденной жидкости, вероятно, приводит к образованию более дефектных кристаллов с более развитой поверхностью раздела кристаллитов, и количество этих дефектов, видимо, будет пропорционально параметру A . Таким образом, варьируя скорость охлаждения, удавалось получать образцы с параметром A от 0 до 50%.

При разогревании γ -облученного при 77 К поликристаллического МА вблизи его плавления наблюдали тепловыделение, связанное с постполимеризацией (рис. 1). Постполимеризация протекает также и в момент плавления кристаллической фазы, что приводит к уменьшению эндотермического пика плавления. Эффективность постполимеризации существенно возрастает с увеличением параметра A (рис. 1).

На рис. 2 приведена зависимость суммарного выхода полимера θ (по гравиметрическим измерениям) от величины параметра A . Если в крупнокристаллических образцах МА (где $A=0$) даже при дозе предварительного облучения ~ 30 кДж/кг не удается наблюдать образования заметных количеств полимера, то, как видно на рис. 2 (кривая 1) при $A=33\%$ и дозе предварительного облучения 4,3 кДж/кг образуется уже 22% полимера. Следовательно, увеличение дефектности поликристаллического образца и поверхности раздела между кристаллами приводит к росту эффективности полимеризации. По данным калориметрических измерений были рассчитаны выходы полимера, образовавшегося в твердой фазе до плавления МА и в момент плавления МА. Оказалось, что конверсия мономера в момент плавления практически не зависит от изменения параметра A от 6 до 33% (рис. 2, кривая 2). Следовательно, возрастание суммарного вы-

хода полимера с ростом параметра A связано с увеличением конверсии мономера в твердой фазе до плавления кристаллов МА.

Таким образом, полимеризация поликристаллического МА существенным образом зависит от структуры исходного образца: размеров кристаллов и их дефектности. Образование полимера, по-видимому, происходит преимущественно в протяженных дефектах и на поверхности раздела кристаллитов. Увеличение доли таких образований в исходном образце приводит при прочих равных условиях к росту интегрального выхода полимера. Возможны две причины такого увеличения выхода: радиационный выход растущих цепей в дефектных областях выше, чем в идеальном

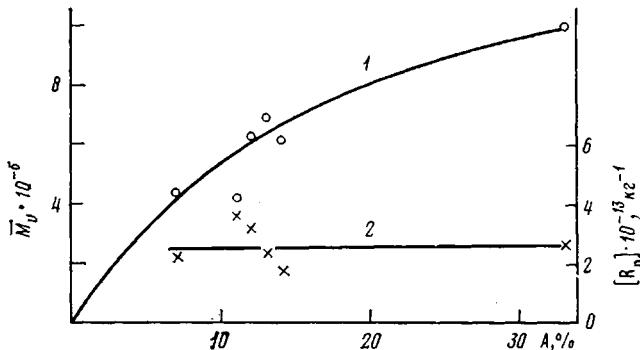


Рис. 3. Зависимость молекулярной массы M_v (1) и числа растущих полимерных цепей $[R_n]$ (2) от величины параметра A

кристалле; в дефектных областях кристалла возможно образование более длинных полимерных цепей.

Средневязкостная молекулярная масса полимера \bar{M}_v монотонно возрастает с увеличением параметра A (рис. 3, кривая 1). По этим измерениям было рассчитано среднее число растущих полимерных цепей $[R_n]$ в 1 грамме образца. Полагая, что макромолекула образуется при рекомбинации двух растущих полимерных радикалов, легко показать, что

$$[R_n] = \frac{2 \cdot N_A \theta}{100 \cdot \bar{M}_v},$$

где N_A — число Авогадро, θ — общий выход полимера. На рис. 3, кривая 2 видно, что величина $[R_n]$ практически не меняется с изменением параметра A от 6 до 33 %.

С использованием средней величины $[R_n]$ (рис. 3, кривая 2) был рассчитан радиационно-химический выход растущих полимерных цепей $G_{R_n} = 0,1$. Известно, что радиационно-химический выход стабилизированных радикалов, образующихся при низкотемпературном радиолизе твердого МА $G_R = 0,45$ [4]. Это значит, что из первичных стабилизированных радикалов лишь пятая часть идет на образование полимерных цепей в процессе постполимеризации.

Таким образом, увеличение доли дефектных областей в поликристаллическом образце МА приводит к росту средней длины полимерных молекул, что и определяет возрастание выхода полимера по сравнению с образцами, состоящими из более крупных кристаллов.

Отметим также, что изложенные выше результаты демонстрируют решающую роль стандартизации структуры исходного образца для кинетических исследований твердофазной полимеризации. Удельная поверхность кристаллов и их дефектность определяют не только воспроизducимость кинетических измерений, но и сам механизм образования полимерных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brown A., Gillbro T. J. Polymer. Sci. A-2, 1971, v. 9, p. 1509.
2. Ким И. П., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1626.
3. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 306.
4. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 358.

Отделение Института химической физики
АН СССР

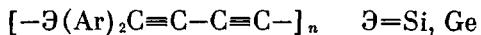
Поступила в редакцию
10.XII.1980

УДК 541.64:547.345

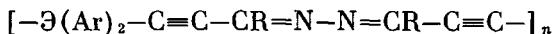
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Фомин А. М., Васнеева Н. А., Лежава Л. Д.,
Сладков А. М.*

Термической дегидрополиконденсацией бисэтильных производных кремния и германия были получены элементоорганические полимеры с сопряженными тройными связями [1-3] общей формулы



На основе кремний- и германийацетиленовых карбонилсодержащих соединений были синтезированы полишиффовые основания (ПШО) и полиазины (ПА) [4, 5]



Для выяснения наличия полупроводниковых свойств полученных полимеров мы изучили их электрофизические свойства.

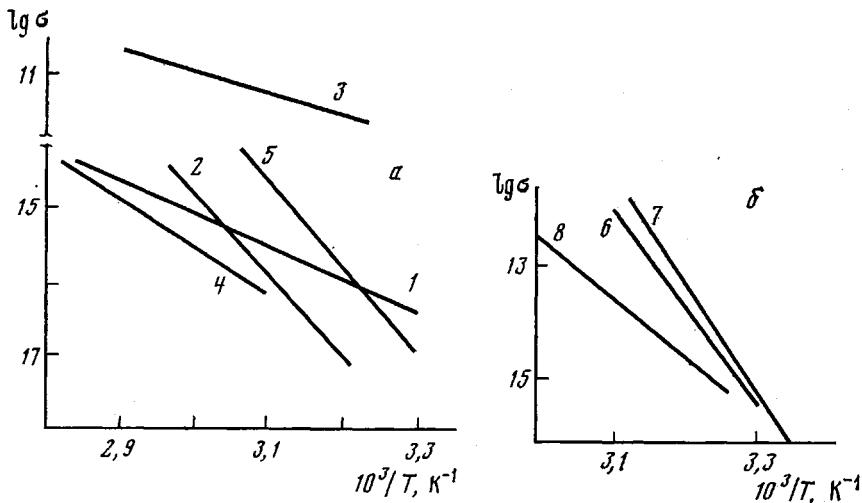


Рис. 1. Зависимость электропроводности от температуры для полиинов (а) и ПШО и ПА (б) (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице)

Были исследованы температурные зависимости проводимости на постоянном и переменном токе. Измерения проводили на пленках по методике работы [6] при 80–60°, частоте $f=1000$ Гц и разных напряжениях. Проверка результатов и повторные измерения дают хорошую воспроизводимость. Для исключения инжекционных явлений прикладываемое к образцу напряжение всегда выбирали на омическом участке